CAMILA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO OPERACIONAL DA APLICAÇÃO DE TANINO VEGETAL NO TRATAMENTO DE ÁGUA DO RIO CAVEIRAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Ciências Agroveterinárias,da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Ciências Ambientais

Orientador (a): Dr. Everton Skoronski

Co orientador(s): Dra. Viviane Trevisan

Lages

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da

Biblioteca Setorial do CAV/UDESC,

com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Camila de
Avaliação operacional da aplicação de tanino vegetal no tratamento de água do rio Caveiras / Camila de Oliveira. -- 2019.
88 p.

Orientador: Everton Skoronski
Coorientadora: Viviane Trevisan
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2019.

1. Tanino vegetal. 2. Policloreto de alumínio . 3. Tratamento de água. 4. Coagulação e Floculação. 5. Lodo. I. Skoronski, Everton. II. Trevisan, Viviane. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. IV. Titulo.

CAMILA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO OPERACIONAL DA APLICAÇÃO DE TANINO VEGETAL NO TRATAMENTO DE ÁGUA DO RIO CAVEIRAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Banca Examinadora:

Orientador: _____

Prof. Dr. Everton Skoronski

Universidade do Estado de Santa Catarina

Co Orientador: _____

Profa. Dra. Viviane Trevisan

Universidade do Estado de Santa Catarina

Membros:

_____

Profa. Dra. Viviane Schein

Universidade do Estado de Santa Catarina

_____

Profa. Dra. Daiana Cardoso de Oliveira

Universidade do Sul de Santa Catarina

Lages, 27 de fevereiro de 2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu amado pai, Leonardo Godinho de Oliveira, por ser minha base diária, ensinar-me o valor do estudo e incentivar-me a crescer, melhorando como pessoa e profissional. Minha saudosa mãe Nara Eloiza Matos Oliveira, que foi a minha força e estímulo nos momentos mais difíceis, levo pra sempre em meu coração. Minha madrasta Viviane Hass, meus irmãos Davis de Oliveira e Paulo Vinícius de Oliveira e o meu namorado Eric Martins Nunes, que tiveram paciência e amor, lutando comigo por esse sonho. Vocês todos são a maior razão para que eu tenha chegado onde cheguei, muito obrigada, não teria conseguido sem vocês.

Todos os professores do mestrado, sendo que de alguma maneira agregaram conhecimento, não mediram esforços para sanar as dúvidas e ver o nosso desenvolvimento. Mas agradeço principalmente pelos meus professores, orientadores e amigos Everton Skoronski e Viviane Trevisan, pela confiança depositada em mim. Vocês são a minha referência como profissional, muito obrigada.

Agradeço aos amigos, mas principalmente a minha amiga e colega Darluci Picolli, que me ajudou nas análises, empenhando-se ao máximo para que este trabalho saísse com excelência. Agradecimentos também para minha equipe de trabalho, pelas incontáveis vezes que pedi ajuda, e eles nunca negaram, Mayne, Débora, Felipe, Bruno e Gabriel.

Todos que de alguma maneira ajudaram-me, estendo os meus agradecimentos.

RESUMO

OLIVEIRA, Camila de. **Avaliação operacional da aplicação de tanino vegetal no tratamento de água do rio Caveiras**. 2019. 88 p. Dissertação (Mestrado)-Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2019.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade da aplicação do tanino no tratamento de água para abastecimento da cidade de Lages/SC. Para isso, foram realizados estudos de tratabilidade com diversos taninos vegetais disponíveis comercialmente. Neste trabalho foram avaliados coagulantes fornecidos pela empresa TANAC SA (Montenegro, Brasil), envolvendo as variedades comerciais MTH, SL, SG e MT. Em um primeiro momento foram realizados ensaios de *jar test* onde avaliou-se o desempenho dos coagulantes em relação aos seguintes parâmetros: cor, turbidez e pH. Definido o melhor tanino vegetal entre os quatro testados, o seu desempenho foi comparado com o do policloreto de alumínio (PAC), atualmente utilizado na estação de tratamento de água no município de Lages/SC. Novamente foram realizados estudos comparativos de coagulação/floculação, por meio de ensaios de *jar test*, onde avaliou-se a remoção de cor e turbidez, o consumo de alcalinidade e a dosagem ótima. Foram ainda avaliadas a influência do pH de coagulação, do gradiente de velocidade de floculação, do tempo de floculação e também medida a velocidade de sedimentação. Para os lodos gerados com tanino e PAC foram realizadas análises de metais, bem como a análise termogravimétrica. Os resultados apontaram que não houve diferença estatística entre o desempenho de tratabilidade dos vários taninos, logo, o escolhido foi o que resultou a menor turbidez média na água tratada, neste caso o Tanfloc MTH. Em seguida, o desempenho do mesmo foi comparado com o PAC e apresentou diferenças estatísticas na remoção da turbidez e alcalinidade. Já para o pH não houve diferença estatística utilizando os dois coagulantes, onde apresentaram valores estatisticamente iguais de decréscimo de valor. Com relação à velocidade de sedimentação os flocos de tanino apresentaram valores maiores em relação aos obtidos pelo uso do PAC. A remoção máxima de turbidez foi alcançada em 3 minutos com o uso de tanino enquanto que os flocos de PAC levaram 14 minutos. O tanino apresentou boa eficiência em uma faixa de pH menos ampla, onde apenas no pH 7 e 8 houve uma boa remoção de cor e turbidez, com melhores resultados no pH 7. Já o PAC, apresentou resultados em uma faixa mais ampla de pH, 4, 5, 7, 8 e 9, sendo o melhor no pH 8. Os flocos formados com a aplicação do tanino mostraram menor tendência à desagregação e maiores valores para o coeficiente de agregação, logo pode-se aumentar ou diminuir o gradiente de velocidade do que é empregado na estação de tratamento de água de Lages/SC dentro do range de valores estudados. Com relação à avaliação de metais no lodo, foi identificado que a concentração de vários metais presentes no lodo do PAC apresentaram valores mais altos em relação ao lodo do tanino, tais como o alumínio, ferro e manganês. Os resultados dos metais foram comparados ao CONAMA 375/2006 que define critérios e procedimentos para o uso agronômico do lodo. O lodo do tanino não apresentou nenhum valor acima do limite estipulado pela legislação, já o do PAC o resultado do cálcio ficou acima do limite. Na análise termogravimétrica o lodo obtido com a aplicação de tanino apresentou uma maior perda de massa, indicando que esse resíduo apresenta menos compostos inorgânicos quando comparado ao lodo produzido com o PAC.

Palavras-chave: Tanino vegetal. Policloreto de alumínio. Tratamento de água. Coagulação e floculação. Lodo.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Camila de. **Operational evaluation of the application of vegetal tannin in the treatment of water of the Caveiras river**. 2019. 88 p. Dissertation (Master)-University of the State of Santa Catarina, Postgraduate Program in Environmental Sciences, Lages, 2019.

This work aimed to evaluate the application viability of tannin in the water treatment for the city of Lages / SC. To do so, treatability studies were carried out to define the best commercially available vegetable tannin. We evaluated coagulants supplied by TANAC SA (Montenegro, Brazil) including the commercial varieties MTH, SL, SG and MT. First, jar tests were performed, and the performance of the coagulants was evaluated in terms of colour, turbidity and pH. Secondly, the tannin which showed the best performance in the treatment was chosen among the four tested ones. Then, its performance was compared to that of the ployaluminium chloride (PAC), which is currently applied in the water treatment plant in the city of Lages / SC. Once more, the comparative coagulation / flocculation studies were carried out using jar test and colour and turbidity removal, alkalinity consumption and optimum dosage were evaluated. The influence of the coagulation pH, the flocculation velocity gradient, the flocculation time and the settling velocity were evaluated. The metal concentration in the water treatment residual (WTR) generated from the tannin and PAC usage were analysed and the thermogravimetric analysis (TGA) was also performed. The results indicated that there was no statistical difference between the performance of the tannins in terms of treatability. Therefore, the Tanfloc MTH was chosen because it has produced the water with the lowest average turbidity. Afterwards, the treatability performance of Tanfloc MTH was compared with PAC and presented statistical differences regarding the turbidity and alkalinity removal. Additionally, there was no statistical difference using the two coagulants in the water pH change, and both were responsible for the value decreasing. Regarding the settling velocity, the tannin flakes presented higher values compared to the PAC ones. The maximum turbidity removal was reached in 3 minutes with the use of tannin while the PAC flakes took 14 minutes. The tannin showed best performance in a wider range of pH, and only at pH 7 and 8 there was a high removal of colour and turbidity. The better results were obtained at pH 7. On the other, PAC showed acceptable performance in a broader range of pH (4, 5, 7, 8 and 9), reaching the best result at pH 8. The flakes generated from the tannin application showed a lower tendency to disaggregation and higher values for the aggregation coefficient. It means that the velocity gradient used in the Lages/SC water treatment plant can be raised or reduced within the studied values. Regarding the evaluation of metals in the WTR, it was identified that the concentration of several metals present in the waste obtained from PAC application presented higher values in relation to that obtained from tannin usage, for instance aluminium, iron and manganese. The results of the metals concentrations were compared to CONAMA 375/2006 that defines criteria and procedures for the agronomic use of the sludge. The tannin sludge did not present any value over the legislation limit. Differently, the PAC WTR revealed calcium concentration over the limit. The thermogravimetric analysis for the tannin WTR presented a higher weight loss, indicating that this residue presents less inorganic compounds when compared to the sludge produced from the PAC application.

Keywords: Vegetable tannin. Polyaluminium chloride. Water treatment. Coagulation and flocculation. Water treatment residual.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da camada dupla elétrica 27
Figura 2 - Mecanismo de coagulação de adsorção e formação de pontes 28
Figura 3 - Estrutura do tanino condensado 30
Figura 4 - Estrutura do tanino hidrolisável 31
Figura 5 - Processo de cationização do tanino 32
Figura 6 - Estrutura polimérica do Tanfloc 33
Figura 7 - Imagem de satélite da localização da Estação de tratamento de água de Lages e a captação 37
Figura 8 - Fluxograma das etapas da estação de tratamento de água de Lages/SC 38
Figura 9 - Jar test da marca Ethik utilizado no teste de sedimentação 41
Figura 10 - Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do Rio Caveiras 45
Figura 11 - Teste de Tukey do parâmetro cor 47
Figura 12 - Teste de Tukey do parâmetro turbidez 49
Figura 13 - Histograma da cor da água bruta 50
Figura 14 - Histograma de porcentagem de remoção de cor usando o tanino 51
Figura 15 - Histograma de porcentagem de remoção de cor usando o PAC 51
Figura 16 - Histograma da turbidez da água bruta 53
Figura 17 - Histograma de porcentagem de remoção de turbidez usando o tanino 53
Figura 18 - Histograma de porcentagem de remoção de turbidez usando o PAC 54
Figura 19 - Histograma do pH da água bruta 55
Figura 20 - Histograma de porcentagem de aumento e diminuição de pH usando o tanino 55
Figura 21 - Histograma de porcentagem de aumento e diminuição de pH usando o PAC 56
Figura 22 - Histograma da alcalinidade da água bruta 57
Figura 23 - Histograma de consumo de alcalinidade utilizando o Tanfloc MTH 58
Figura 24 - Histograma de consumo de alcalinidade utilizando o PAC 58
Figura 25 - Histograma de comparação da alcalinidade da água bruta e os tratamentos com Tanfloc MTH e PAC 59
Figura 26 - Histograma das melhores dosagens utilizando o Tanfloc MTH 61
Figura 27 - Histograma das melhores dosagens utilizando o PAC 61
Figura 28 - Histograma de remoção de turbidez na melhor dosagem do Tanfloc MTH 62
Figura 29 - Histograma de variação de pH na melhor dosagem do Tanfloc MTH. 63

Figura 30- Curva de sedimentação do coagulante Tanfloc MTH 65
Figura 31 - Curva de sedimentação do coagulante PAC 65
Figura 32 - Jarro da esquerda do PAC e da direita do Tanfloc MTH..... 66
Figura 33 - Gráfico de remoção de turbidez na variação do pH..... 67
Figura 34 - Gráfico de remoção de cor na variação do pH..... 68
Figura 35 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação N/N_0 experimental para o tanino para cada gradiente de velocidade 71
Figura 36 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação N/N0 experimental para o PAC para cada gradiente de velocidade 72
Figura 37 - Análise termogravimétrica para o lodo obtido do tratamento com PAC..... 78
Figura 38 - Análise termogravimétrica para o lodo obtido do tratamento com tanino. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aspectos físicos dos diferentes tipos de tanino produzidos 34
Tabela 2 - Caracterização da água bruta 45
Tabela 3- ANOVA do parâmetro cor 46
Tabela 4 - ANOVA do parâmetro turbidez 48
Tabela 5 - Uso de geocálcio na ETA de Lages/SC 60
Tabela 6 - Melhor relação N/N_0, valores de K_B/K_A nas melhores remoção de turbidez e R2 das curvas de melhor ajuste para cada coagulante e gradiente 70
Tabela 7 - K_A e K_B de cada gradiente e coagulante estudado 71
Tabela 8 - Resultado dos metais em $mg.kg^{-1}$ dos metais no lodo do tanino e do PAC 74
Tabela 9 - Análises de metais na água bruta e na água com os dois coagulantes, PAC e Tanfloc 75
Tabela 10 - Comparação dos resultados obtidos do lodo de tanino e PAC com o CONAMA 375/2006 77

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	*American Public Health Association*
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DTG	*Derivative thermogravimetry* (Termogravimetria derivada)
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K_A	Coeficiente de agregação dos flocos
K_B	Coeficiente de quebra dos flocos
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NTU	*Nephelometric turbidity unit* (Unidade nefelométrica de turbidez)
PAC	*Polyaluminium chloride* (Policloreto de alumínio)
RPM	Rotações por minuto
TGA	*Thermogravimetric analysis* (Análise termogravimétrica)
uT	Unidade de turbidez

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19
1.1 OBJETIVOS 23
1.1.1 Objetivo geral 21
1.1.2 Objetivos específicos 21
2 REFERENCIAL TEÓRICO 36
2.1 ALUMÍNIO 23
2.2 COAGULANTES INORGÂNICOS 24
2.3 COAGULAÇÃO 25
2.3.1 Compressão da dupla camada elétrica 26
2.3.2 Adsorção e neutralização de carga 27
2.3.3 Varredura 28
2.3.4 Adsorção e formação de pontes 28
2.4 LODO 29
2.5 TANINO 30
2.6 TANINO VEGETAL - TANFLOC 32
2.7 TIPOS DE TANFLOC 33
3 MATERIAL E MÉTODOS 37
3.1 LOCAL DE ESTUDO 37
3.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA 38
3.3 ENSAIO DE *JAR TEST* E ESCOLHA DO MELHOR TANINO 39
3.4 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EFICIÊNCIA 39
3.5 SEDIMENTAÇÃO 40
3.6 VARIAÇÃO DO PH 41
3.7 AVALIAÇÃO CINÉTICA 42
3.8 ANÁLISE DE METAIS NO LODO DA ETA E TANINO E NA ÁGUA 43
3.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA 45
4.2 COMPARAÇÃO ENTRE 4 DIFERENTES TANINOS VEGETAIS 46
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE MELHOR TANINO VEGETAL E PAC 49
4.3.1 Cor 50
4.3.2 Turbidez 52
4.3.3 Potencial hidrogeniônico (pH) 54
4.3.4 Alcalinidade 56

4.3.5 Melhor dosagem 60
4.4 SEDIMENTAÇÃO 64
4.5 VARIAÇÃO DO pH 67
4.6 CINÉTICA 69
4.7 METAIS NO LODO DO TANINO E DO PAC E NA ÁGUA 74
4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 77
5 CONCLUSÃO 81
REFERÊNCIAS 83

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial tanto para a manutenção da vida quanto para fins econômicos e por estes motivos, a preocupação sobre a qualidade dos recursos hídricos e da água para o consumo da população cresceu. A portaria 2914/2011 (BRASIL, 2017), estabelece diretrizes e parâmetros sobre a qualidade que a água precisa ter para que a população consuma sem prejuízo a saúde.

Antes de ser distribuída, a água precisa passar por um tratamento para que sejam removidos alguns poluentes e sólidos que nela estão contidas. Para remover os sólidos e metais, geralmente o tratamento compreende a clarificação da água e a desinfecção. Entre os métodos disponíveis de tratamento de água, a coagulação e floculação é um tratamento de baixo custo, simples, confiável e de baixa energia e comumente praticado (OLADOJA, 2015). O mesmo consiste em adicionar um coagulante para neutralizar as cargas negativas dos compostos e assim formar aglomerados de partículas, flocos, que consigam ter peso para que decantem devido à gravidade, removendo assim partículas solúveis, coloidais e suspensas, clarificando a água.

Os coagulantes de sais de metal mais amplamente utilizados no tratamento são o alumínio (sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, aluminato de sódio e policloreto de alumínio) e sais férricos (sulfato férrico, sulfato ferroso e cloreto férrico) (BAHADORI, CLARK E BOYD, 2013). A utilização em larga escala, tanto em tratamento de água potável quanto para água residual, é devido ao baixo custo, alta disponibilidade e a eficiência já comprovada destes coagulantes na remoção de cor e turbidez e outros parâmetros. Apesar da comprovada eficiência, todos esses compostos se tratam de compostos inorgânicos não biodegradáveis e que acrescentam alumínio à água tratada podendo provocar problemas à saúde, por isso, se têm buscado novas opções de coagulantes para o tratamento de efluentes (MARTINS; OLIVEIRA; GUARDA 2014).

Atualmente, uma alternativa viável que está sendo pesquisada e aplicada são os coagulantes ditos orgânicos. Embora muitos coagulantes à base de plantas tenham sido relatados, apenas quatro tipos são geralmente bem conhecidos na comunidade científica, nomeadamente sementes de nirmali (*Strychnos potatorum*), *Moringa oleifera*, cacto e taninos (YIN, 2010).

Taninos são polifenóis macromoleculares extraídos de diferentes fontes vegetais, como *Schinopsis balansae* Engler, *Castanea sativa* Miller e *Acacia mearnsii* de Wildemann. Por serem obtidos de diferentes fontes, a estrutura química dos taninos não é a mesma para todas

as espécies vegetais das quais são extraídos, o que torna difícil a determinação exata das estruturas química dos taninos obtidos de cada espécie vegetal. (TALIB; IDRIS; ASLINA, 2016). A empresa TANAC SA desenvolveu um coagulante e floculante comercialmente sob o nome de Tanfloc, que é extraído da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*). Este coagulante foi testado com sucesso na remediação de águas residuais municipais ou clarificação de águas superficiais. (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2010). E também na remoção de fármacos (trimetoprima), metais de transição (Cu^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+}), surfactantes aniônicos (dodecilbenzenossulfonato de sódio) e corantes (violeta de alizarina 3R), que são considerados contaminantes emergentes presentes em concentrações traço nas águas superficiais (MANGRICH *et al*, 2014).

As principais vantagens dos coagulantes naturais frente aos inorgânicos e sintéticos incluem a alta disponibilidade da matéria prima, muitas vezes renovável; baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição; diminuição de até cinco vezes do volume de lodo gerado no processo, que além de biodegradável apresenta maior valor nutricional; 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 (TEIXEIRA e*t al.* 2017).

Os coagulantes inorgânicos apresentam elevada eficiência na remoção de materiais suspensos, no entanto, possuem desvantagens como a geração de grandes quantidades de lodo e de efluentes contendo metais, que podem colocar em risco a saúde humana (FARIA; MORAES e MENDES, 2015). Como cita Silva *et al*. (2012), o lodo orgânico gerado com a utilização do tanino, poderá ser utilizado como adubo na agricultura, pelo fato de conter nutrientes essenciais as plantas. Outras alternativas são a estabilização do lodo da estação de tratamento de esgoto quando misturados, servindo para aumentar o pH do meio ou compostagem junto com dejetos de suínos, outro problema ambiental.

Este trabalho teve como objetivo comparar a eficiência durante um mês de vários taninos vegetais e escolher aquele que apresentou melhores resultados de remoção de turbidez e cor. Após, fez-se uma avaliação conjunta dos dois coagulantes, aquele que melhor se adaptou a água de estudo e ao PAC, utilizado na estação de tratamento. O desempenho dos dois foram comparados sob diferentes aspectos como cinética da floculação, velocidade de sedimentação e pH de coagulação. As análises laboratoriais foram realizadas por um período de outubro de 2017 a junho de 2018, onde teve-se diferentes condições climáticas, o que gerou um grande número de dados nunca visto em nenhum trabalho. Além dessas análises operacionais, análise

de metais e termogravimétrica foram realizadas nos dois lodos em questão, para que se tivesse a caracterização de cada um.

1.1 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal foi avaliar o desempenho operacional do tanino vegetal como coagulante para o tratamento de água potável do Rio das Caveiras, que abastece a cidade de Lages SC.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência de remoção da turbidez e cor da água bruta para diversas condições de água bruta.
- Comprovar se o consumo de alcalinidade comparando a água tratada com tanino é diferente do que com o policloreto de alumínio.
- Determinar os parâmetros operacionais relacionados à velocidade de sedimentação e cinética de floculação em comparação ao coagulante policloreto de alumínio.
- Confirmar se a variação do pH da água bruta altera na eficiência dos coagulantes.
- Analisar se composição do lodo oriundo da utilização do tanino terá concentração de metais diferentes quando comparado ao lodo obtido do uso do policloreto de alumínio.
- Caracterizar os lodos gerados com a utilização de tanino e PAC por meio da análise termogravimétrica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre (representando em torno de 8%) e tem uma multiplicidade de usos variando da indústria aeroespacial à construção civil incluindo as aplicações farmacêuticas e produção de alimentos (MACEDO *et al.* 2016). É um elemento muito reativo, que nunca é encontrado livre na natureza, encontrando-se combinado sob a forma de hidróxidos, silicatos, fosfatos ou sulfatos (RIBEIRO, 2016).

A produção do alumínio começa com a extração do minério da bauxita (45% - 60% do óxido de alumínio) em minas abertas que exigem retirada completa da vegetação e da parte superior do solo e produz uma lama vermelha altamente cáustica (pH acima de 13). O elemento químico Al, o alumínio, quando puro, possui a forma de um metal prateado, leve e inodoro (MACEDO *et al.* 2016).

O elemento é um produto do mundo desenvolvido e a população está experimentando uma intoxicação crônica do metal. A crescente exposição humana ao alumínio deve-se ao fato do uso do mesmo em diversas áreas (EXLEY, 2016).

No organismo humano, os elementos-traço podem ser divididos em essenciais e não essenciais. Os elementos não essenciais, como o alumínio, são aqueles que não participam no metabolismo humano, ou cuja função fisiológica é desconhecida, e que podem causar graves danos à saúde (CORTECCI *et al*., n.d.). Cada célula ou órgão no corpo irá, a qualquer momento, experimentar alguma exposição a pelo menos um átomo de alumínio biologicamente reativo (EXLEY, 2016).

Segundo Exley (2016), há duas épocas onde o corpo tem a propensão a reter o alumínio de forma exagerada, antes e imediatamente após o nascimento e após a sexta década de vida. Em ambos os períodos, a absorção de alumínio do corpo é aumentada e eliminação é diminuída.

A ingestão através dos alimentos, em particular daqueles que contêm compostos de alumínio usados como aditivos alimentares, representa a principal fonte de exposição para a população em geral. A contribuição da água de consumo humano para o total da exposição ao alumínio é usualmente inferior a 5% da ingestão total. Apesar dos alimentos serem a principal entrada de alumínio no corpo humano, existe uma maior preocupação em relação àquele que está contido nas águas de consumo público. Esta preocupação reside no fato do alumínio estar

presente na água em formas mais biodisponíveis e por isso facilitar a sua absorção pelo organismo (RIBEIRO, 2016).

Os organismos aquáticos também sofrem com o alumínio, pois eles absorvem e integram metais direta ou indiretamente através da cadeia alimentar. O acúmulo de tais metais em vários órgãos dos organismos marinhos leva a doenças de longo prazo devido à sua toxicidade, colocando em risco assim, a biota aquática e outros organismos na cadeia alimentar (OLIVEIRA, BARROS e JÚNIOR, 2014).

2.2 COAGULANTES INORGÂNICOS

A disseminação global de sulfato de alumínio como um coagulante para abastecimento público de água ocorreu de volta em século XIX. Desde então, a China tornou-se mais antigo usuário de sulfato do mundo para o esclarecimento da água seguido por outras nações. Nos Estados Unidos, coagulantes com metais, tais como sais férricos, tem seu reinado no tratamento da água desde 1880 (CHOY *et al*, 2014).

Mas, o desempenho destes dois coagulantes químicos é um pouco duvidoso em certas condições de trabalho, como baixa temperatura, efeitos prejudiciais na saúde, produção de grandes volumes de lodo e o fato de que eles afetam significativamente o pH da água tratada. (YIN, 2010). Com isto, resultou na introdução de outros tipos de coagulantes, os polimerizados, como o cloreto de polialumínio (PAC), que tem obtido um crescimento no mercado devido à sua maior superioridade e menor consumo de alcalinidade (CHOY *et al*, 2014).

Os coagulantes mais comuns são o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, aluminato de sódio e o policloreto de alumínio (PAC). Os sais de alumínio são os coagulantes mais utilizados nas ETAs, entre eles estão o sulfato de alumínio e o PAC.

O sulfato de alumínio tem a formula química $Al_2(SO_4)_3\ nH_2O$, onde “n” representa aproximadamente 14 a 18 moléculas de água de cristalização. As principais especificações do sulfato de alumínio líquido utilizado são: densidade ºBé =36 - 1,3303g/cm³ - 48,6% - 645,93g/L (CONSTANTINO; YAMAMURA, 2009).

O policloreto de alumínio (PAC), é um complexo poli-nuclear de íons de alumínio polimerizados, um tipo de polímero inorgânico de peso molecular medido em várias centenas de unidades. As principais especificações do policloreto de alumínio líquido utilizado são: densidade ºBé =31,2 - 1,2742g/cm³ - 44,8% - 352g/L (CONSTANTINO; YAMAMURA,

2009). Segundo o mesmo autor, a ação coagulante do PAC é muito boa, tendo forte poder de coagulação, com a formação rápida dos flocos, fazendo com que os mesmos se formem mais rapidamente e em tamanhos maiores e uniformes quando comparado ao sulfato de alumínio.

Os possíveis impactos da exposição humana ao alumínio, bem como sua correlação com o residual presente na água potável e em alimentos são comumente discutidos na literatura. Rondeau *et al.* (2008), realizaram um estudo investigativo durante 15 anos com pessoas expostas a dosagens de 0,1 $mg.L^{-1}$ de alumínio na água de abastecimento e concluíram haver relação direta com o surgimento de casos de declínio cognitivo e demência. Os problemas de toxicidade de alumínio agravam-se em doentes submetidos à hemodiálise que, por terem a função renal diminuída, têm comprometida a capacidade de excretar substâncias tóxicas pela urina (TARPANI, 2012). O alumínio encontra-se relacionado à demência em doentes renais crónicos submetidos ao tratamento de hemodiálise (CORTECCI *et al*., n.d.).

2.3 COAGULAÇÃO

A qualidade e quantidade de lodo gerado em uma estação de tratamento de água depende de algumas características, mas principalmente, da coagulação, levando em consideração qual coagulante está utilizando e a dosagem. Sendo assim, o processo de coagulação é de suma importância na geração dos resíduos em uma ETA, com exceção de algumas tecnologias que não empregam esta etapa no tratamento (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

Di Bernardo e Dantas (2005) destacam que inúmeras impurezas podem estar presentes na água, entre elas as partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e organismos em geral. Na maioria das vezes, estas impurezas apresentam carga superficial negativa, ou então essas partículas podem conter polímeros adsorvidos na superfície, o que impede que se aproximem umas das outras, permanecendo assim, no meio líquido. Essa carga superficial comumente negativa é advinda de três fatores:

- Ao interagirem com a água, alguns grupos presentes na superfície sólida podem doar ou receber prótons;
- Grupos presentes na superfície do coloide, em meio aquoso, podem reagir com outros solutos além de prótons;
- Quando há imperfeições na estrutura da partícula – substituição isomórfica;

Para que haja a remoção destas impurezas, precisa-se alterar algumas características da água e das impurezas presente. O método mais utilizado é a coagulação, onde é realizada na sua maioria pela adição de sais de ferro ou alumínio, polímeros ou compostos vegetais.

A coagulação é o resultado de dois fenômenos, são eles: I) essencialmente químico, depende do pH final e da concentração do metal para que ocorra a interação entre a água e o coagulante, favorecendo a formação de espécies hidrolisadas de carga positiva; II) basicamente físico, transporta as espécies hidrolisadas para que estas entrem em contato com as impurezas presentes na água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Esta etapa é de grande importância para o desempenho de qualquer tecnologia de tratamento e, se o processo for deficiente, pode prejudicar os meios granulares em sistemas de filtração direta, uma vez que as impurezas não ficaram retidas nos filtros. E no tratamento de ciclo completo, pode comprometer a etapa de floculação, prejudicando também as etapas seguintes: sedimentação e filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

As características da água e das impurezas presentes são conhecidas através de parâmetros químicos e físicos, sendo estes: pH, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, temperatura, potencial zeta, condutividade elétrica, tamanho e distribuição das partículas em estado coloidal e em suspensão, entre outros, os quais influenciam diretamente na etapa de coagulação. Sendo assim, a coagulação é a etapa principal no processo de tratamento de água para a produção de água de qualidade aceitável, uma vez realizada de maneira ineficiente pode gerar a produção de água de má qualidade e fora dos padrões de potabilidade exigidos (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

Atualmente, pode-se considerar a coagulação como resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos diferentes: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

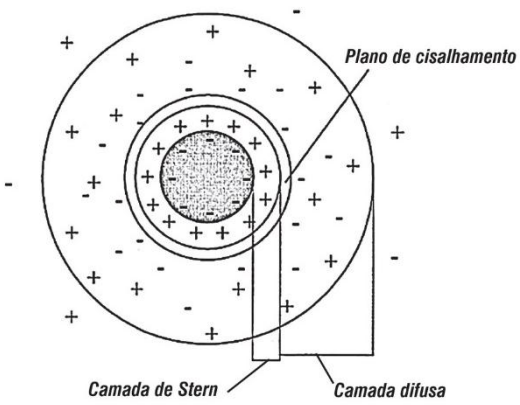
2.3.1 Compressão da dupla camada elétrica

É possível afirmar que a desestabilização de um sistema coloidal pode ocorrer através da adição de íons de carga oposta à das partículas coloidais, isso acontece por causa das interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e íons de cargas opostas são atraídos pelos coloides, além disso, quanto maior for a carga do íon positivos, menor será a quantidade necessária para a coagulação. A coagulação por compressão da teoria dupla camada difusa ocorre quando há a introdução de um coloide em um sistema coloidal, causando assim,

o aumento na densidade de cargas na camada difusa e a diminuição da “esfera” de influência das partículas. Quando existe alta força iônica na água, ou seja, altas concentrações de íons positivos e negativos, o número de íons na camada difusa é elevado, o que acarreta uma diminuição em sua espessura para que se mantenha eletricamente neutra. Desse modo a estabilização eletrostática é eliminada, e as forças de Van der Waals se tornam dominantes (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Sobre esse mecanismo de coagulação é válido destacar que a quantidade de eletrólitos necessária para a coagulação é, praticamente, independente da concentração de coloides presentes na água e que é impossível a reversão de carga das partículas coloidais, independentemente da quantidade de eletrólitos adicionada (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A Figura 1 traz o esquema da camada dupla elétrica.

Figura 1 - Representação da camada dupla elétrica



Fonte: Daltin, 2011

2.3.2 Adsorção e neutralização de carga

As interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente resultam na desestabilização de uma dispersão coloidal. Os coagulantes podem ser ativados na superfície do coloide, acumulando-se nas interfaces e não interagindo com a água, ou então, não serem ativados nas superfícies e reagirem fortemente com as moléculas de água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Esse mecanismo é bastante utilizado quando não há necessidade da produção de flocos para sedimentação ou flotação, ou seja, quando é utilizada uma das tecnologias de filtração

direta, onde as partículas desestabilizadas serão retidas no meio granular dos filtros (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

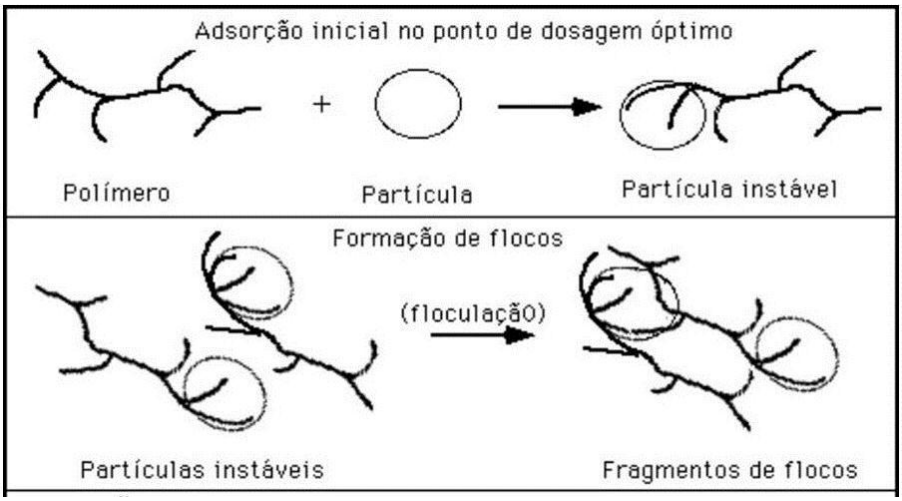
2.3.3 Varredura

Esse mecanismo consiste na formação de precipitados, geralmente do tipo $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$, decorrentes da quantidade de coagulante adicionada, pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água. Na maioria das vezes, os flocos formados nesse tipo de mecanismo, são maiores e de fácil sedimentação ou flotação em relação aos flocos formados no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. Assim sendo, esse mecanismo é comumente usado nas ETAs que possuem a etapa de floculação e sedimentação (ou flotação) antes da filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

2.3.4 Adsorção e formação de pontes

Esse tipo de mecanismo ocorre quando se utiliza, na coagulação, polímeros de grandes cadeias moleculares, que servem de ponte entre a superfície que se aderem e as outras partículas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O mecanismo está representado na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de coagulação de adsorção e formação de pontes



Fonte: Desconhecida

2.4 LODO

A disposição correta dos subprodutos gerados, tanto no tratamento de água quanto de esgoto, são problemas enfrentados em diversas cidades. Segundos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, (2010), 62,44 % das estações de tratamento de água lançam o lodo in natura diretamente no rio ou outros meios hídricos, afetando a sua qualidade.

As empresas gerenciadoras de saneamento básico procuram apenas se livrar do resíduo, sendo as formas mais utilizadas o descarte da torta de lodo em aterros sanitários – *landfill*, e o descarte do lodo líquido, bombeado através de dutos até alto-mar – descarga oceânica (NUVOLARI, 2011).

De acordo com Achon *et al*. (2012), as informações sobre o lodo gerado na maioria das ETAs não são, sequer, efetivamente medidas e quantificadas, o que dificulta ações de melhoria da gestão destes resíduos e a avaliação de impactos ambientais advindos da disposição inadequada.

Neto, Macena e Oliveira (2016) fizeram um estudo de análise da concentração de alumínio residual no Rio Gramame proveniente dos efluentes da ETA-Gramame, João Pessoa/PB. Os lançamentos de efluentes resultantes das lavagens dos filtros e descargas dos decantadores estão poluindo e contaminando o rio com um alto teor de alumínio. Há uma maior concentração de alumínio quando o resíduo é proveniente do decantador, tendo um valor a jusante, 50 metros da saída da ETA para o rio, em uma concentração > 8 mg/L, onde a legislação 357/2005 fixa em 0,1 mg/L o máximo permitido, devido ao rio ser Classe II (BRASIL, 2005)

Tratamento e disposição adequados dos resíduos de uma ETA, mudanças nos processos e produtos químicos utilizados no tratamento da água são formas de minimizar os impactos causados no corpo receptor (VANACÔR E GEHLING, 2011).

Algumas técnicas de disposição final do lodo gerados com coagulantes inorgânicos usados podem ser citados: aplicação em solos agrícolas, recuperação de áreas degradadas, material de construção, materiais cerâmicos, recuperação do coagulante, disposição em ETE, disposição em aterro, dentre outras. No Brasil, tais alternativas ainda são pouco empregadas (ANDRADE *et al*, 2014).

O coagulante orgânico tem papel importante quando se fala em mudança de produto químico. Como cita Sánchez-Mártin *et al.* (2014), a utilização destes gerará um lodo isento de alumínio ou ferro, comparado aos coagulantes inorgânicos, e há a possibilidade de ser aproveitado como adubo, se os demais constituintes não o tornarem impróprio para essa finalidade.

Além da redução da concentração de alumínio é uma vantagem no que tange à disposição no solo, pois o alumínio do lodo tende a fixar o fósforo, evitando sua assimilação pelas raízes das plantas (VANACÔR E GEHLING, 2011).

2.5 TANINO

Os taninos são componentes polifenólicos encontrados em plantas, alimentos e bebidas, sendo fonte de matéria-prima para várias indústrias, como farmacêutica, e a alimentícia, no curtimento de couros, borrachas, tratamentos de água, etc. (PANSERA *et al*, 2003).

Segundo Macedo, Metsuda, Battestin (2004), os taninos ocorrem em uma ampla variedade de vegetais, podendo ser encontrados nas raízes, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva.

Os taninos são provenientes do metabolismo secundário das plantas e são definidos como polímeros fenólicos solúveis em água que precipitam proteínas. Apresentam alto peso molecular e contém grupos hidroxilafenólicos em quantidade suficiente para permitir a formação de ligações cruzadas com proteínas (MACEDO, METSUDA, BATTESTIN, 2004). Os mesmos se dividem em condensados, Figura 3, e hidrolisáveis, Figura 4. (GUSMÃO, 2014).

Figura 3 - Estrutura do tanino condensado

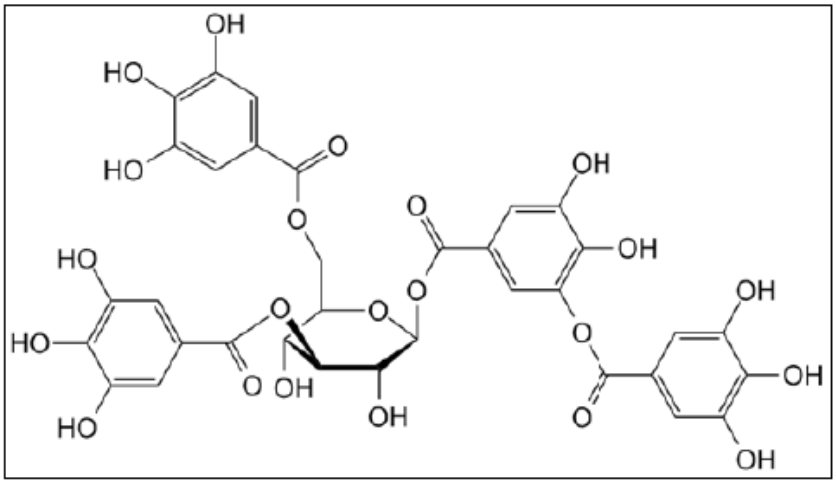


Figura adaptada por: (MANGRICH *et al*, 2014).

Os taninos condensados ou proantocianidinas são constituídos por unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan 3,4-diols (leucoantocianinas). Eles estão presentes em maior

quantidade nos alimentos normalmente consumidos (MACEDO, METSUDA, BATTESTIN, 2004).

Figura 4 - Estrutura do tanino hidrolisável

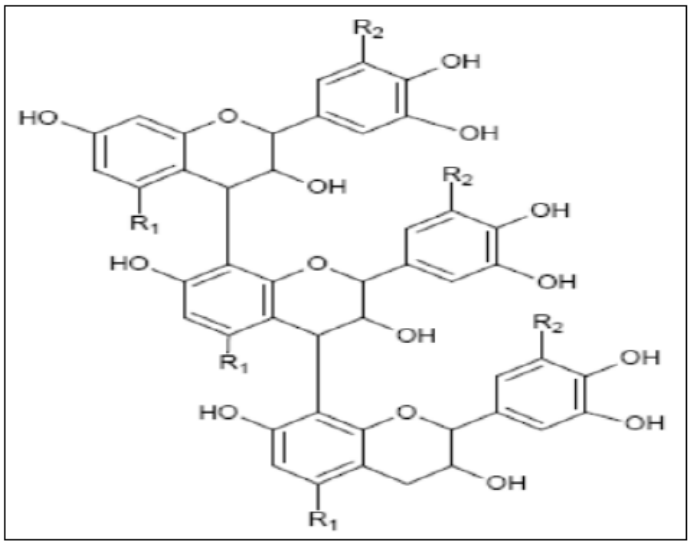


Figura adaptada por: (MANGRICH *et al*, 2014).

Os taninos hidrolisáveis estão presentes em folhas, galhos, cascas e madeiras de várias árvores como por exemplo: Terminalia, Phyllantus e Caesalpina, dentre outros gêneros. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas (MACEDO, METSUDA, BATTESTIN, 2004).

Ainda sobre os taninos, é importante afirmar que são amplamente distribuídos dentro do reino vegetal, sendo comuns tanto em espécies gimnospermas como angiospermas. Dentro das angiospermas, os taninos são mais comuns nas dicotiledôneas do que nas monocotiledôneas.

Algumas famílias de dicotiledôneas ricas em taninos são as leguminosas, anacardiaceas, combretaceas, rhizoporacea, mirtacea, polinaceae (MACEDO, METSUDA, BATTESTIN, 2004).

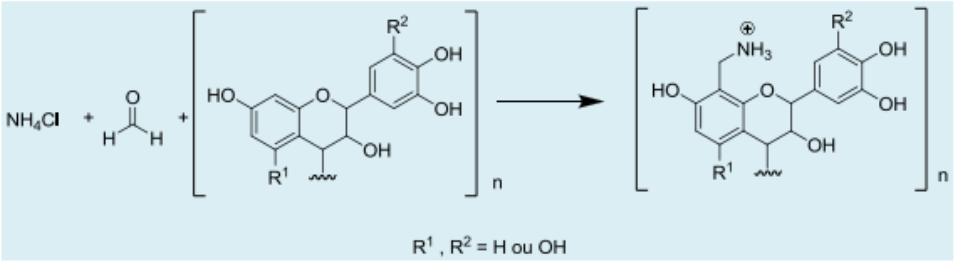
Tanino acil hidrolase conhecida como tanase é uma enzima que hidrolisa ésteres e ligações laterais de taninos hidrolisáveis produzindo glicose e ácido gálico. As aplicações da tanase nas indústrias incluem o tratamento de efluentes. Estes efluentes contêm altas quantidades de taninos, principalmente polifenóis, perigosos poluentes (MACEDO, METSUDA, BATTESTIN, 2004).

2.6 TANINO VEGETAL - TANFLOC

É promissor o uso dos taninos como substituição aos polímeros inorgânicos, ou sais de alumínio ou ferro. Estes polímeros catiônicos orgânicos são preparados a partir de produtos naturais, como o tanino extraído da *Acacia mearnsii*, ou acácia negra, sendo esta uma planta de origem australiana, que dá o apoio sustentável ao tratamento de águas no Brasil (MANGRICH *et al*, 2014).

O tanino na sua forma original não é coagulante, para tal ele precisa passar por uma cationização, chamada de reação de Mannich, Figura 5. Segundo Beltrán- Heredia e Sanchez-Martín (2009), o tanino é polimerizado pela adição de formaldeído, nitrogênio quaternário (NH_4Cl) e ácido clorídrico. A mistura destes três produtos é agitada e aquecida, então o extrato de tanino é adicionado, onde leva várias horas até uma mistura viscosa conter 40% sólidos. O último passo para produzir o Tanfloc, na sua forma em pó, é pelo meio de evaporação da mistura.

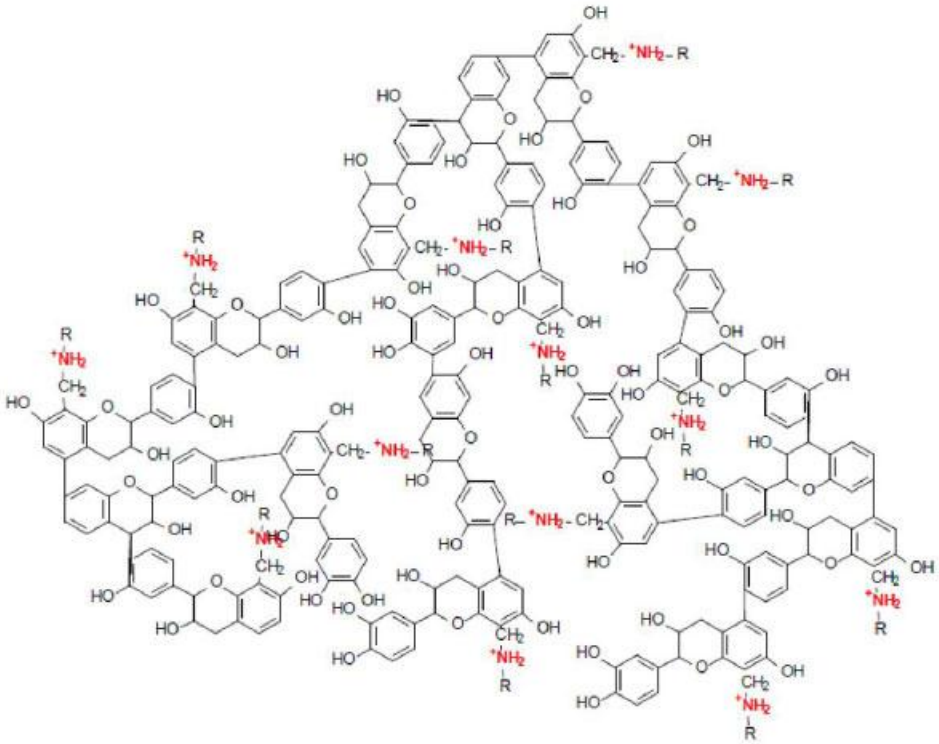
Figura 5 - Processo de cationização do tanino



Fonte: Mangrich at al. (2014)

O composto modificado que foi produzido, possui as mesmas características do tanino puro, além de outras características adicionais. Estas novas características têm sua aplicação importante na coagulação, processo realizado de neutralização de carga (HAMEED *et al*, 2016). A Figura 6 traz a estrutura do tanino depois da cationização.

Figura 6 - Estrutura polimérica do Tanfloc



Fonte: Mangrich et al. (2014)

Os produtos são constituídos por uma combinação de polifenóis, com característica catiônica, de fácil aplicação e alta eficiência. Composto majoritariamente de unidades flavonoides de massa molecular média de 1200g/mol e pequenas porções de açúcares, gomas hidrocoloidais e sais solúveis (GUSMÃO, 2014).

2.7 TIPOS DE TANFLOC

A empresa TANAC S.A, de Montenegro-RS, produz produtos derivados do tanino, como o Tanfloc, um tanino derivado da Acácia Negra. (GUSMÃO, 2014). Segundo a própria empresa, não há alteração de pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0 (TANAC S.A., 2012). A Tabela 1 mostra os diferentes tipos de Tanfloc produzidos pela empresa.

Tabela 1 - Aspectos físicos dos diferentes tipos de tanino produzidos

Aspecto físico	Umidade ao embalar	Densidade	Viscosidade	Sólidos Totais	pH	pH
Unidade Tipos	(%)	(g/cm^3)	(s, 25 ºC copo Ford nº 4)	(%)	(xarope)	(sol. aq. 10% p.v)
Tanfloc SG *	-	-	Máximo 50	30 a 34	1,3 a 2,3	-
Tanfloc SG **	4,5 – 6,5	-	Não aplicável	-	-	1,8 a 2,7
Tanfloc SG 1500 *	-	1,1	Máximo 50	-	1,3 – 2,5	-
Tanfloc SG 1530 *	-	Mínimo 1,06	Máximo 50	18 a 20	1,3 – 2,3	-
Tanfloc SL *	-	-	Máximo 50	23 a 27	1,3 a 2,3	-
Tanfloc SL **	4,5 – 6,5	-	Não aplicável	-	-	1,8 a 2,7
Tanfloc SL 1530 *** ****	-	-	Máximo 50	Mínimo 18	-	-
Tanfloc SS 2305 *	-	1,16 – 1,19	Máximo 100	35 a 37	1,5 – 2,0	-
Tanfloc MTH **	-	1,13 ±0,02	Máximo 50	-		1,5 – 3,0
Tanfloc MT **	-	1,13 ±0,02	Máximo 50	-		1,5 – 3,0

Nota: * = líquido; ** = Pó fino higroscópico; *** = Líquido de baixa viscosidade; **** = pH= 1,5 – 3,0

Fonte: TANAC, 2012.

Conforma a TANAC S.A (2019), o Tanfloc MT é um produto desenvolvido com reação mais controlada, onde apresenta características de coagulação/floculação similares ao Tanfloc SG mas com maior teor de remoção de óleos e metais. Seu teor de sólidos é de 28% ±2.

Ainda conforme a empresa, o Tanfloc MTH é um produto desenvolvido a partir do Tanfloc MT mas com maior massa molecular, onde apresenta maior tamanho de floco para

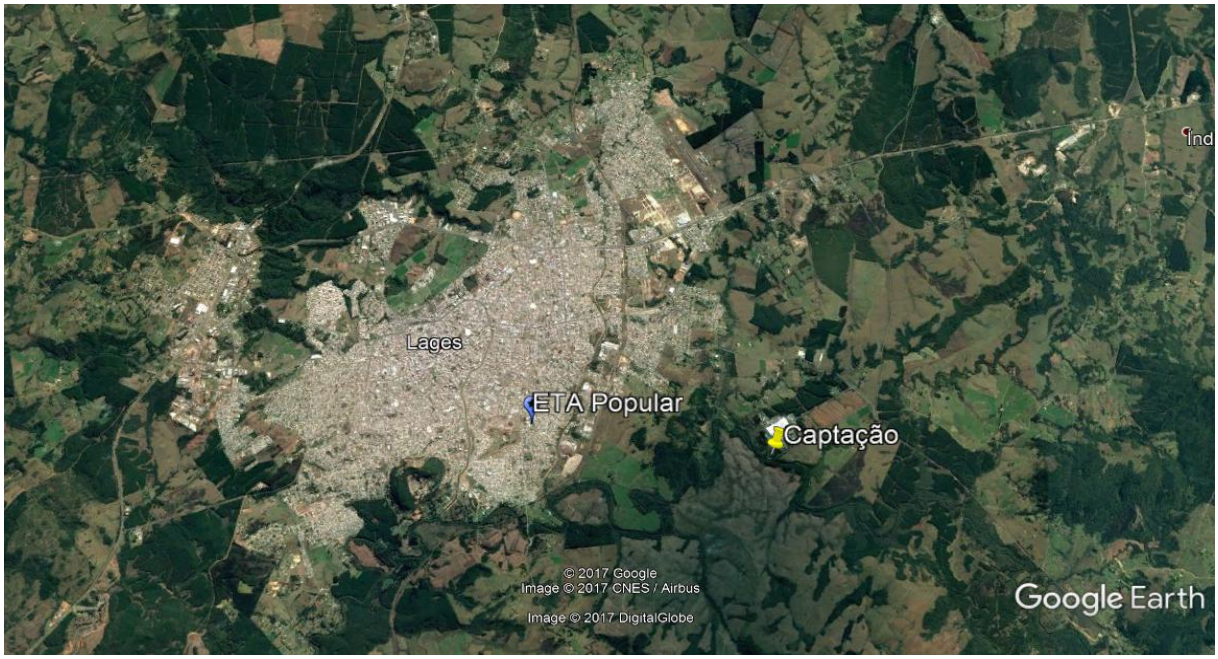
rápida decantação e apresenta bons resultados em tratamento de águas (ETAs). Seu teor de sólidos é de 23% ±2.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE ESTUDO

A cidade de Lages/SC está localizada na serra catarinense e possui aproximadamente 164 mil habitantes. A água de abastecimento da cidade é tratada em apenas uma estação, que se localiza no bairro Popular e a água bruta é captada no Rio das Caveiras, conforme Figura 7.

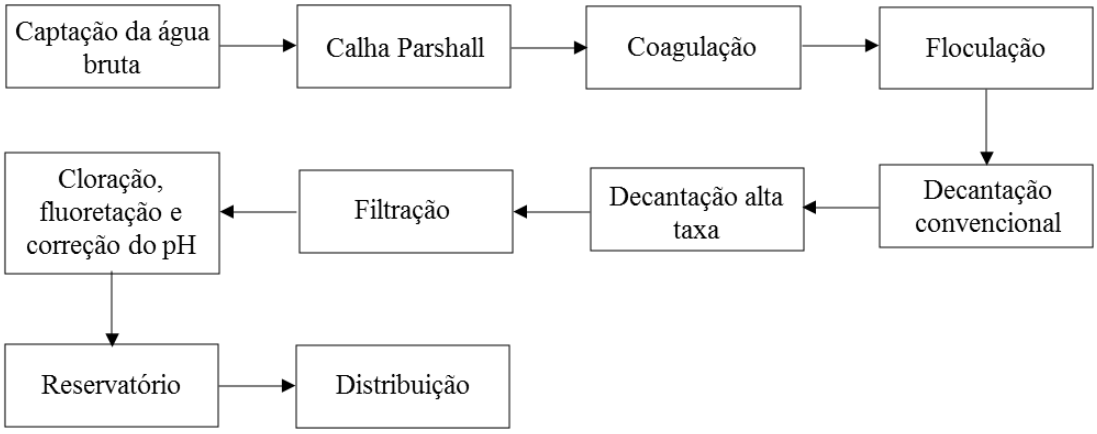
Figura 7 - Imagem de satélite da localização da Estação de tratamento de água de Lages e a captação



Fonte: Google Earth, 2017.

O tratamento realizado na estação é chamado de convencional, onde o coagulante utilizado é o policloreto de alumínio, PAC. O esquema do tratamento está exemplificado no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma das etapas da estação de tratamento de água de Lages/SC.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019

Após ser recalcado, já na estação de tratamento, a água bruta recebe o coagulante e passa pela calha Parshall onde há um medidor ultrassônico de vazão, sendo a vazão de operação de aproximadamente 600 $L.s^{-1}$. Após a medição, segue para os floculadores onde recebe o polímero catiônico de média densidade e depois a água então alcança os tanques de sedimentação. Em seguida, a água é filtrada e após recebe o flúor, cloro e é feita a correção de pH. Após a mesma pode ser distribuída para a cidade.

3.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

As amostras de água bruta foram coletadas na própria estação de tratamento de água, onde há uma rede da água bruta diretamente no laboratório, assim, não tem interferência do coagulante adicionado diretamente na tubulação na entrada. As coletas e análises foram realizadas durante 9 meses e foi determinado os parâmetros seguindo normas padronizadas da APHA (2012): remoção de cor, turbidez. As leituras de cor ($mgPt/Co.L^{-1}$) foram feitas no espectrofotômetro DR 3900 da marca Hach e a turbidez (NTU) foram feitas no turbidímetro 2100Q da marca Hach. Para medição do pH, foi utilizado pHmetro Sension pH3 da Hach

A alcalinidade foi determinada através de titulação com ácido sulfúrico 0,02 N com o indicador alaranjado de metila 0,1%. Uma amostra de 100 mL de água bruta foi adicionada a um erlenmeyer de 250 mL onde três gotas do indicador foram adicionadas e a amostra titulada até que ocorra a mudança de amarelo para laranja. Com o volume de ácido utilizado determina-se a alcalinidade da água e a sua unidade dada em mgL^{-1} de $CaCO_3$ (APHA, 2012).

3.3 ENSAIO DE *JAR TEST* E ESCOLHA DO MELHOR TANINO

Primeiramente, foram testados 4 diferentes taninos extraídos da Acácia Negra (TANAC SA, concentração de 25% m/m): MTH, MT, SL e SG durante um mês. As soluções estoques foram preparadas dissolvendo 2 gramas de cada em 100 ml de água destilada e guardadas em um recipiente de vidro e sob abrigo de luz.

Para realização dos ensaios foi utilizado reator estático, mais conhecidos como *Jar Test* (Teste dos Jarros). O equipamento utilizado foi da marca MILAN do modelo JT - 203, de 6 jarros com capacidade de 2 litros cada um. A utilização do equipamento possibilita a obtenção das condições de mistura que ocorrem em uma ETA, pois ele reproduz aproximadamente a mistura do coagulante em escala real.

Após a leitura dos parâmetros iniciais, a água foi depositada nos jarros, e feita a medição da quantidade desejada de coagulante a ser testado em cada um. Os coagulantes foram depositados em tubos de vidro, posicionados acima do aparelho, e adicionados manualmente assim que o aparelho foi ligado dando início ao ensaio. A mistura dos coagulantes na água compreendeu 2 velocidades: a mistura rápida e a mistura lenta, com tempos diferenciados. Desta forma, a mistura rápida para o processo de coagulação foi estabelecida em 120 rotações por minuto, em período de 1 minuto, e o processo de floculação entre 51 rotações por minuto, em período de 20 minuto. O período de sedimentação dos flocos formados foi definido em 20 minutos, para total sedimentação dos flocos com dimensões e pesos apropriados. Após este período foi realizado a medição dos parâmetros finais da amostra contida em cada jarro, retirando o sobrenadante, de modo a não “quebrar” os flocos e prejudicar o ensaio.

Para a escolha do melhor Tanfloc foi realizado uma comparação de médias dos dados obtidos pela ANOVA e após o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância. A primeira mostra se há alguma média que tenha uma diferença estatisticamente significativa e o segundo quais tratamentos diferem entre si. Os testes foram realizados através do *software BioEstat*® 5.0

3.4 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EFICIÊNCIA

Os testes de coagulação foram realizados para comparação do desempenho do melhor tanino escolhido com o policloreto de alumínio, PAC (Avanex, concentração de 18% m/m), agente coagulante utilizado na ETA em questão. Foi feito uma solução estoque do coagulante, para que a solução permanecesse com a concentração de 1%. Para se realizar a medição no *jar*

test, o equipamento foi ligado e o programa que simula as etapas de mistura rápida, mistura lenta e decantação executado. Na etapa de mistura rápida, adicionou-se diferentes dosagens dos coagulantes, melhor tanino escolhido e o PAC que estava dosando realmente na estação. No jarro do PAC, após 10 minutos de floculação foi adicionado o polímero catiônico médio (Avanex) que é preparado diluindo 800 gramas da solução em pó em 800 litros de água tratada, onde um motor fica em constante agitação. No final do programa, coletou-se amostras dos seis jarros, descartando a água coletada nos primeiros cinco segundos, onde será repetido para cada coagulante. A água coletada no final dos testes terá sua turbidez, cor, alcalinidade e pH novamente determinados.

De posse dos valores dos parâmetros selecionados e utilizando o programa *Microsoft Excel*®, foram construídos histogramas de eficiência de remoção de turbidez e cor, variação do pH, consumo de alcalinidade e melhores dosagens. Na confecção do histograma, utilizou-se a regra de Sturges, onde seguiu-se a equação (1) a seguir para saber quantas classes teria os histogramas.

$$k = 1 + 3{,}3 \log n \qquad (1)$$

Onde:

k = número de classes;

n = quantidade de amostras

Após, foi divido a amplitude (maior valor menos o menor) pelo k encontrado e feito os blocos. No programa *Microsoft Excel*®, foram feitos os histogramas com a frequência absoluta e acumulada, sendo o eixo vertical o dos blocos, onde o valor abaixo de cada coluna é o limite de cada bloco.

3.5 SEDIMENTAÇÃO

Os testes de sedimentação foram realizados seguindo a mesma metodologia da eficiência, mas medido apenas o parâmetro turbidez. As amostram foram coletadas quando estavam sedimentando em 7 cm abaixo da linha da água. Os intervalos de tempo foram definidos em 1; 2; 3,5; 7 e 14 minutos e medido a sua turbidez para construir a curva de

sedimentação, também no programa *Microsoft Excel*®. Para esse ensaio, o aparelho utilizado foi o *Jar Test* da marca Ethik, modelo 218-3LDB, Figura 9, onde há a possibilidade de retirar amostra simultânea de todos os jarros e mantendo os padrões de mistura e sedimentação. A turbidez foi medida no fotômetro NOVA 60 A, da marca Merck®. O ensaio foi executado no laboratório de tratamento de água e resíduos, na Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, por isso os aparelhos são diferentes dos utilizados anteriormente.

Figura 9 - *Jar test* da marca Ethik utilizado no teste de sedimentação

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

3.6 VARIAÇÃO DO PH

Para a realização deste teste, foi variado o pH da água bruta de 4 a 9 antes de adicionar o coagulante, onde foi corrigido com a solução de NaOH 0,1N HCl 0,1 N. Após, dosa-se normalmente o tanino e o PAC na água e feito o *Jar Test* com as especificações já citadas, sendo realizados em triplicata. Passando o tempo de sedimentação dos flocos, alíquotas foram retiradas para análise de turbidez, cor, pH. No *Microsoft Excel*® foi construído curva de eficiência de remoção de turbidez e cor em comparação com a variação do pH da água bruta dos diferentes coagulantes.

3.7 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Tanto o PAC quanto o tanino tiveram o comportamento de cinéticas avaliados, onde foram variadas as rotações de velocidade da etapa lenta, obtendo-se então os valores das constantes de agregação (K_A) e ruptura (K_B) dos flocos.

Os testes foram realizados no *Jar Test* e a primeira etapa de coagulação segue inalterada, ou seja, 120 rpm por 1 minuto. Após esse tempo, a rotação foi reduzida a diferentes rpm, correspondente a cada valor selecionado para mistura lenta, onde os gradientes variaram entre 10, 30, 50, 70 e 90 s^{-1}. Amostras foram tiradas em 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos e tiveram um tempo de sedimentação de 30 minutos e após valores de cor e turbidez foram novamente medidos.

De acordo com Argaman e Kaufman (1970) e Bratby et al. (1977), na determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura foram avaliadas as condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente de velocidade médio e da relação entre a turbidez inicial da água (N_0) e a turbidez remanescente da água tratada (N).

No programa *Microsoft Excel®*, as constantes K_A e K_B foram calculadas para cada gradiente, conforme a equação (2) abaixo de agregação e ruptura dos flocos.

$$\frac{dN}{dT} = K_A N G + K_B N_0 G^2 \qquad (2)$$

Onde:

N_0 = Concentração inicial de partículas primárias no efluente (m^{-3});

N = Concentração remanescente de partículas primárias ao tempo t (m^{-3});

K_A = Coeficiente de agregação (adimensional);

K_B = Coeficiente de ruptura (s);

G = Gradiente de velocidade aplicado (s^{-1}).

Nos cálculos, pode-se relacionar e aplicar o valor de turbidez na concentração de partículas. Pela abordagem clássica a integração da Equação 2 para tempo inicial = 0 e tempo final = T, e considerando turbidez inicial = N0 e turbidez final = N, e foi obtida a equação (3).

$$\frac{N_0}{N} = \left[\left(\frac{K_A}{K_B}G\right) + \left(1 - \frac{K_B}{K_A}G\right) x\, e^{K_A GT}\right]^{-1} \quad (3)$$

Onde:

T = tempo de mistura lenta (s).

Aplicou-se a Equação 4 para o tempo de floculação que apresentou a menor relação de N/N_0, turbidez remanescente, de cada gradiente. Esta relação foi obtida ao se considerar que no ponto em que a curva N/N_0 pelo tempo de floculação, para um dado gradiente de velocidade, se torna horizontal não há variação no número de partículas primárias ao longo do tempo de mistura lenta, pois chega-se ao equilíbrio em que a quantidade de partículas que se agrega aos flocos é a mesma quantidade devolvida ao meio aquoso pelos processos de ruptura. Ou seja, iguala-se a diferencial dN/dt, equação (3), a zero.

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{1}{G\frac{N_0}{N}} \quad (4)$$

Após o rearranjo da Equação 2 e obtido a relação K_B/K_A, pode-se calcular isoladamente o valor de K_A, conforme a equação (5.) Assim, tomando sucessivos pontos ao longo da curva ajustada de N/N_0 por tempo de floculação de cada gradiente calculou-se o K_A médio para cada curva obtida com a aplicação de cada gradiente de velocidade.

$$K_A = \frac{1}{GT} \ln \frac{1 - \frac{K_B}{K_A}G}{\frac{N}{N_0} - \frac{K_B}{K_A}G} \quad (5)$$

Com os valores de K_A calculados, pode-se então calcular os valores de K_B médio utilizando a equação (4) para cada gradiente de velocidade utilizado.

3.8 ANÁLISE DE METAIS NO LODO DA ETA E TANINO E NA ÁGUA

Para a análise das concentrações dos metais presentes nos lodos, foram retiradas amostras do decantador de alta taxa da ETA, que utiliza o PAC como coagulante, e amostras

do lodo obtido nos testes de coagulação com o tanino. A técnica utilizada foi a multielementar ICP OES, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. Primeiro passo foi fazer a digestão do lodo, onde 1 ml de lodo recebeu a adição de 2 ml de ácido nítrico concentrado, permanecendo em repouso por 4 dias. Após a digestão inicial, foi adicionado 3 ml de peróxido de sódio 30% e colocado no equipamento de micro-ondas Muttiwave 3000 por 20 minutos, onde foi realizada outra digestão. Depois, passou-se a um tubo Falcon de plástico de 50 mL e completado com água destilada até o menisco de 30 ml. Os resultados das concentrações dos metais selecionados, foram gerados em uma planilha no programa *Microsoft Excel*®.

Realizou-se análises de alumínio residual, ferro dissolvido e manganês na água bruta e na água tratada com os dois coagulantes. As análises foram realizadas em espectrofotômetro Hach®, utilizando kits de reagentes da própria Hach®, sendo os resultados expressos em mg/L. Estas análises já são realizadas na ETA de estudo.

3.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) de combustão foi realizada em uma termo-microbalança modelo STA-449C Júpiter (Netzsch-Gerätebau GmbH). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800ºC, a uma taxa constante de 10ºC/min, sob um fluxo de ar igual a 40 mL/min. Os dados de TGA foram transformados em termogravimetria derivada (DTG) por meio do cálculo da primeira derivada da perda de massa em função da temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Na realização deste trabalho, foram avaliados os seguintes parâmetros: turbidez, cor, pH e alcalinidade. A Tabela 2 traz a caracterização da água bruta encontrado ao longo das amostragens realizadas.

Tabela 2 - Caracterização da água bruta

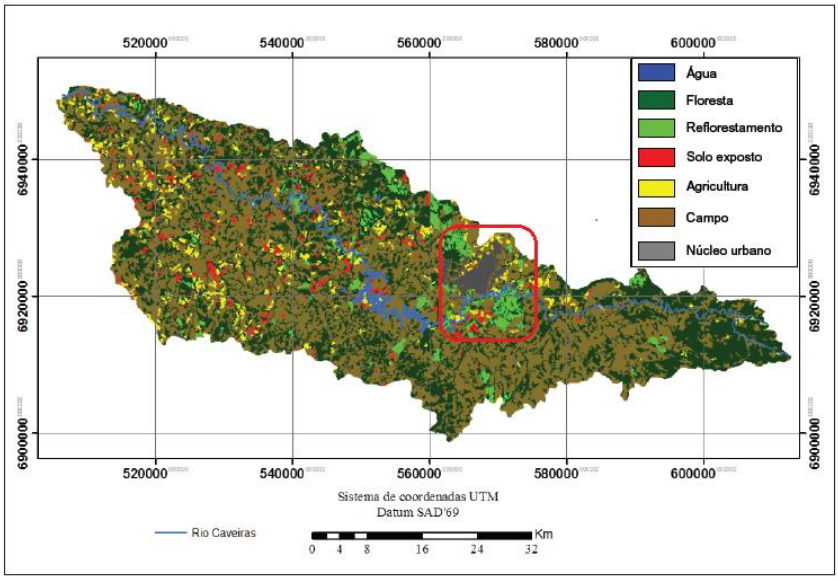
Parâmetro	Contagem	Média	Valor máximo	Valor mínimo
Turbidez (NTU)	78	19,63	350	4,64
Cor ($mg.L^{-1}$ Pt/Co)	78	123,46	1051	39
pH	78	7,00	7,78	5,03
Alcalinidade ($mg.L^{-1}$ $CaCO_3$)	10	16,8	20	10

Fonte: A Autora, 2018

O intervalo dos resultados da turbidez e da cor mostra uma variação maior dos dados o que é normal, já que foram feitas análises de outubro de 2017 a junho de 2018, onde se teve diversas condições climáticas.

Rafaeli Neto, Becegato e Cabral (2013), fizeram o mapa de uso e ocupação da bacia do rio Caveiras, rio de abastecimento da cidade de Lages, que está na Figura 10.

Figura 10 - Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do Rio Caveiras



Fonte: Rafaeli Neto, Becegato e Cabral (2013)

A área demarcada em vermelho corresponde a cidade de Lages e onde é realizado a captação da água bruta. Conforme os autores, na nascente do rio que está localizada na direita na imagem, é onde apresenta um maior índice de floresta decaindo conforme o rio avança. Já os campos representam de 40 a 50% da bacia e reflorestamento de 4 a 5%. Quando chove, há um escoamento superficial, tanto de poluentes quanto da própria água, o que aumenta a vazão do rio e a entrada de sedimentos, aumentando assim a turbidez e por consequência a cor.

4.2 COMPARAÇÃO ENTRE 4 DIFERENTES TANINOS VEGETAIS

Após 1 mês testando os 4 tipos diferentes de taninos disponibilizados pela empresa TANAC SA, foi escolhido o coagulante Tanfloc que melhor se adaptou a água. Primeiramente foi realizado o teste ANOVA dos dados obtidos, onde foram comparadas as médias de todos os tratamentos. Na Tabela 3 estão os dados da ANOVA obtidos do parâmetro cor, onde chegou-se à conclusão que há sim uma diferença estatisticamente significativa em pelo menos uma das médias dos tratamentos, pois o valor P deu menor que o valor de 0,05 ou 5%.

Tabela 3- ANOVA do parâmetro cor

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
MTH	18	11	0,611111	0,839869
MT	18	63	3,5	4,970588
SG	18	126	7	22,94118
SL	18	29	1,611111	2,133987

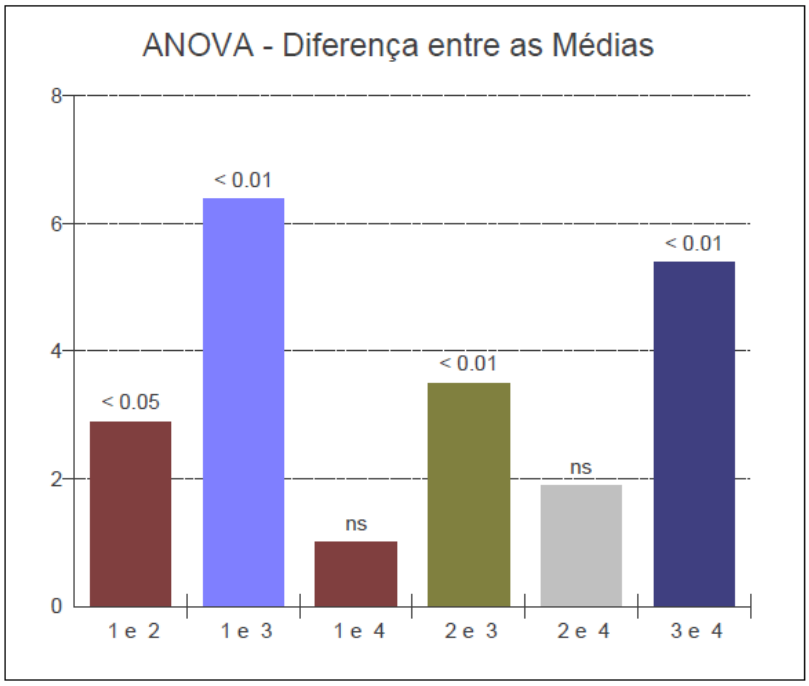
ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	427,5972	3	142,5324	18,45939	7,24E-09	2,739502
Dentro dos grupos	525,0556	68	7,721405			
Total	952,6528	71				

Legenda: SQ – soma dos quadrados; gl – graus de liberdade; MQ – soma média dos quadrados; F - valor da estatística F utilizada para realizar o teste de hipótese; valor-P - probabilidade de significância; F crítico - valor onde o ponto sobre a distribuição da estatística de teste sob a hipótese nula que define um conjunto de valores que chama para rejeitar a hipótese nula.
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Após, foi aplicado o teste de Tukey para ver quais tratamentos se diferem entre si, conforme Figura 11. O número 1 corresponde ao uso do Tanfloc MTH, o 2 ao MT, 3 ao SG e 4 ao SL. Conforme a figura, não há diferença significativa quando se compara os seguintes Tanfloc: MTH com SL e MT com SL, levando em conta o parâmetro cor. Já os outros apresentaram diferença quando comparados entre si.

Figura 11 - Teste de Tukey do parâmetro cor



Legenda: 1 – Tanfloc MTH; 2 – Tanfloc MT; 3 – Tanfloc SG; 4 – Tanfloc SL
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Os mesmos testes foram realizados para o parâmetro turbidez. A Tabela 4 traz os valores obtidos com a ANOVA onde também se chegou à conclusão que há sim uma diferença estatisticamente significativa em pelo menos uma das médias dos tratamentos, pois o valor P deu menor que o valor de 0,05 ou 5%.

Tabela 4 - ANOVA do parâmetro turbidez

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
MTH	18	15,07	0,837222	0,012292
MT	18	23,09	1,282778	0,060174
SG	18	36,18	2,01	1,049612
SL	18	16,83	0,935	0,007803

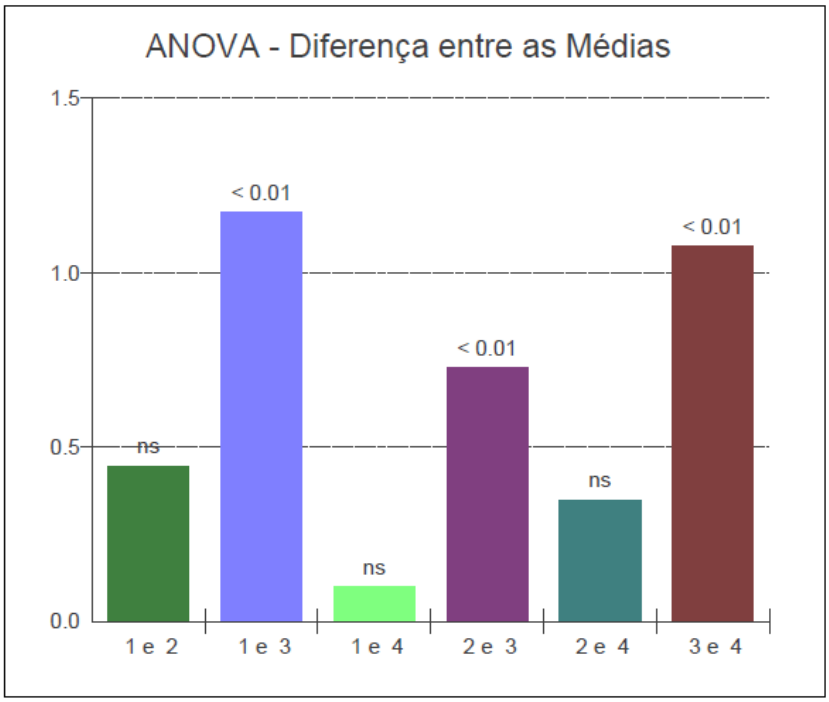
ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	15,25012	3	5,083372	17,99614	1,06E-08	2,739502
Dentro dos grupos	19,20797	68	0,28247			
Total	34,45809	71				

Legenda: SQ – soma dos quadrados; gl – graus de liberdade; MQ – soma média dos quadrados; F - valor da estatística F utilizada para realizar o teste de hipótese; valor-P - probabilidade de significância; F crítico - valor onde o ponto sobre a distribuição da estatística de teste sob a hipótese nula que define um conjunto de valores que chama para rejeitar a hipótese nula.
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

O teste de Tukey está na Figura 12, e segue a mesma numeração do anterior, o número 1 corresponde ao uso do Tanfloc MTH, o 2 ao MT, 3 ao SG e 4 ao SL.

Figura 12 - Teste de Tukey do parâmetro turbidez



Legenda: 1 – Tanfloc MTH; 2 – Tanfloc MT; 3 – Tanfloc SG; 4 – Tanfloc SL
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Comparando o parâmetro turbidez, não há diferença significativa quando se compara os seguintes Tanfloc: MTH com MT, MTH com SL e MT com SL Já os outros apresentaram diferença quando comparados entre si.

Levando em conta os resultados dos dois parâmetros, duas comparações entre as médias apresentaram o mesmo resultado, Tanfloc com SL e Tanfloc MT com SL, ou seja, tanto para cor tanto para turbidez as médias apresentaram que não tem uma diferença estatisticamente significativa. Logo, para a escolha do melhor Tanfloc, foi levado em consideração a menor média da turbidez, sendo escolhido o Tanfloc MTH.

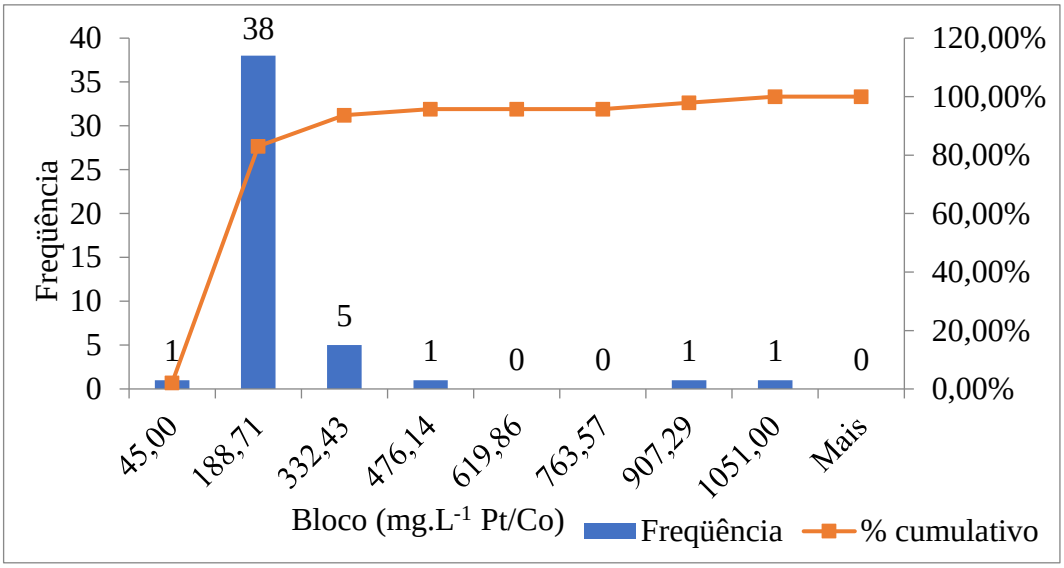
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE MELHOR TANINO VEGETAL E PAC

Escolhido o melhor Tanfloc, os testes foram focados na comparação dentre dois coagulantes, Tanfloc MTH e PAC. Após os resultados computados, foi dividido as análises para discussão nos parâmetros de cor, turbidez, pH, alcalinidade e melhor dosagem e mostrados em histogramas de frequência.

4.3.1 Cor

A cor é geralmente um indicador da presença de metais (Fe, Mn), húmus (matéria orgânica oriunda da degradação de matéria de origem vegetal), plâncton (conjunto de plantas e animais microscópicos em suspensão nas águas) dentre outras substâncias dissolvidas na água (PIVELI, 2001). A Figura 13 é o histograma da cor bruta da água dos dados obtidos sem qualquer tipo de tratamento.

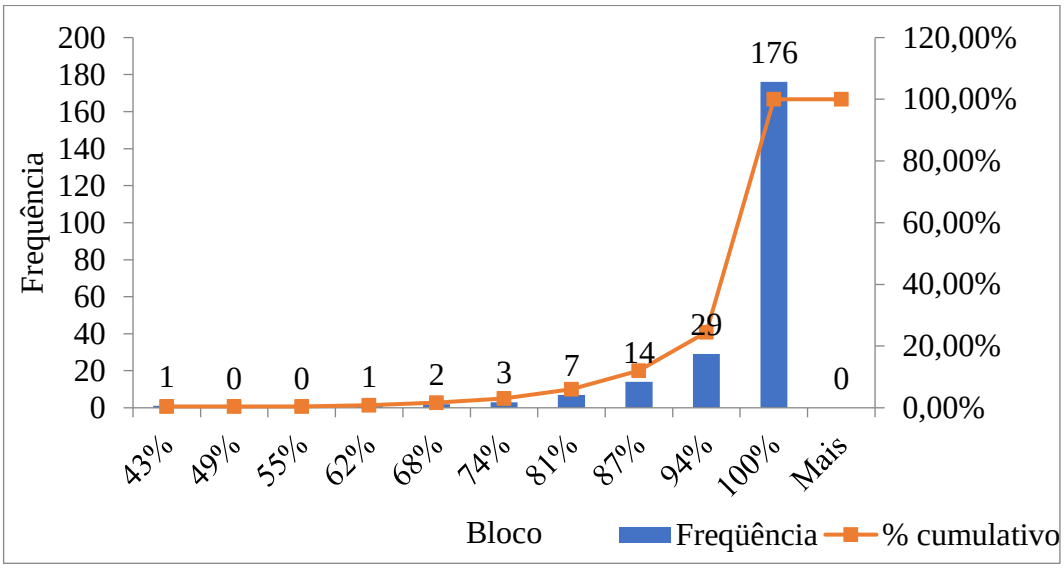
Figura 13 - Histograma da cor da água bruta



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

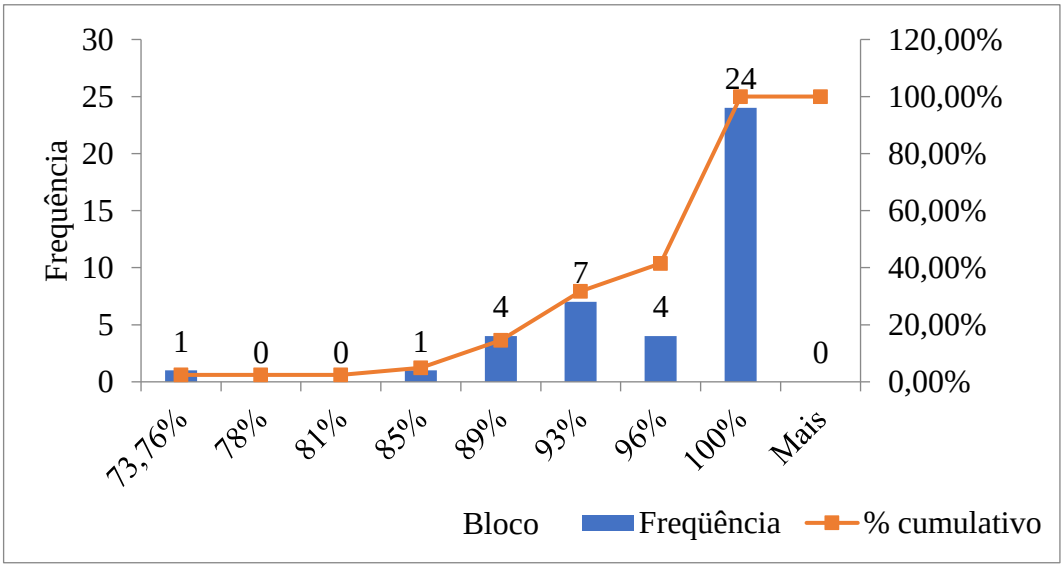
Como a Figura 13 mostra, a maioria dos valores ficaram entre 45 a 188,71 mg.L^{-1} Pt/Co de cor, tendo 5 valores de 188,71 a 332,43 mg.L^{-1} Pt/Co e alguns blocos com valores unitários de cor, chegando até 907 a 1051 mg.L^{-1} Pt/Co, uma variação grande dos dados devido a ensaios em dias de chuva. A Figura 11 e 12 são os resultados após ser tratado com o coagulante tanino e PAC, respectivamente. O número de análises é maior para o tanino pois, quando foi executado o teste de jarro, o Tanfloc foi utilizado em 5 amostras e o PAC em 1 amostra.

Figura 14 - Histograma de porcentagem de remoção de cor usando o tanino



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 15 - Histograma de porcentagem de remoção de cor usando o PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A maior frequência de dados utilizando o Tanfloc MTH ficou entre 94% e 100% de remoção da cor, 176 dados, sendo que a menor remoção de dados ficou em 43%. A média dos dados de remoção foi de 7,61 ± 15,60 $mg.L^{-1}$ Pt/Co e teve alguns valores que ficaram acima do que a legislação exige de mínimo, que seria de 15 $mg.L^{-1}$ Pt/Co (BRASIL, 2017). É importante ressaltar que a etapa de filtração não foi avaliada nesse estudo, o que pode contribuir para remoção do residual de cor.

Já com o PAC, a maior frequência de dados ficou entre 96 e 100%, sendo a menor remoção de 74%. A média dos dados foi de 5,85 ± 8,14 $mg.L^{-1}$ Pt/Co, sendo que nenhum valor ficou acima de 15 $mg.L^{-1}$ Pt/Co. Lembrando, que para o PAC a dosagem já era a ideal, pois é a que estava sendo dosada na estação no momento da coleta da água bruta. Já para o Tanfloc MTH, busca-se encontrar ainda a dosagem ideal, sendo que esse item será discutido mais à frente.

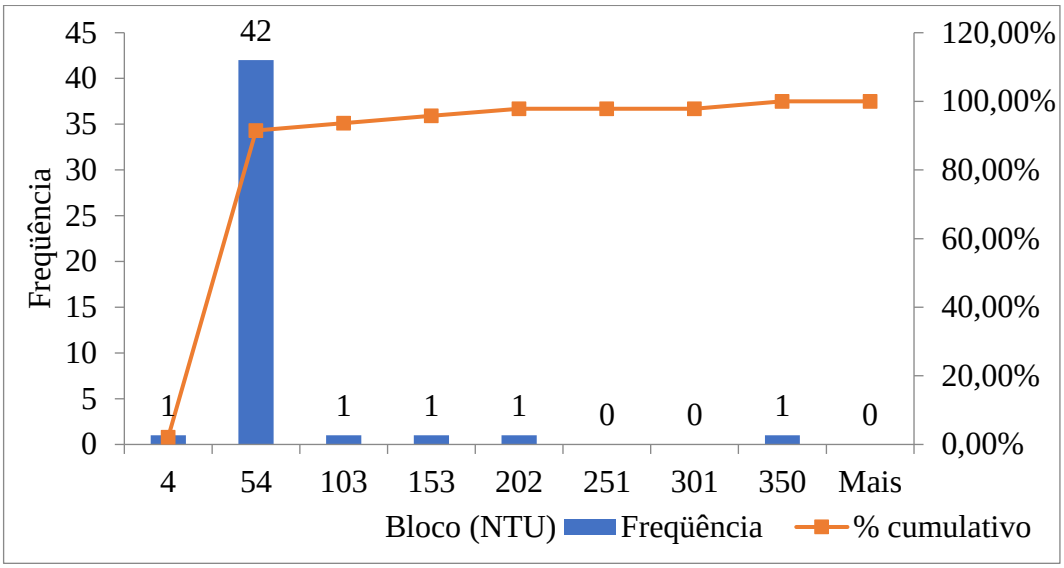
A remoção de cor dos dois coagulantes se comportou de uma maneira similar, sempre com alta remoção, com a maioria dos dados acima de 80%, mostrando a eficiência dos dois coagulantes. Bonfati *et al* (2018), alcançou valores de 90,05 % de remoção de cor para água de abastecimento utilizando o Rio do Peixe como manancial, chegando a uma cor final de 6 uC.

Shánchez-Martín, Beltrán-Heredia e Solera-Hernández (2010) realizaram ensaios em planta piloto usando o Tanfloc como coagulante e auxiliar de floculação no tratamento de águas superficiais e residuárias. Os estudos foram realizados em quatro tipos de água, sendo elas: efluente de indústria têxtil, simulada por adição de corante (100 mg/L de Alizarin Violet), efluente de lavanderia simulada com uma solução de surfactante (50 mg/L de dodecilbenzeno sulfonato de sódio), efluente coletado de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) e água superficial coletada do rio Guadiana localizado na Espanha. Foi observada redução acima de 50% na cor além de alta remoção de outros parâmetros.

4.3.2 Turbidez

A turbidez se deve à quantidade de sólidos suspensos como silte, argila e areia, além de matéria orgânica e inorgânica de fina granulometria que apresentam tamanhos maiores que o comprimento de onda da luz branca, tornando a água com aspecto escuro e turvo (COUTO, 2004). A Figura 16 é o histograma da turbidez bruta da água dos dados obtidos, sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 16 - Histograma da turbidez da água bruta

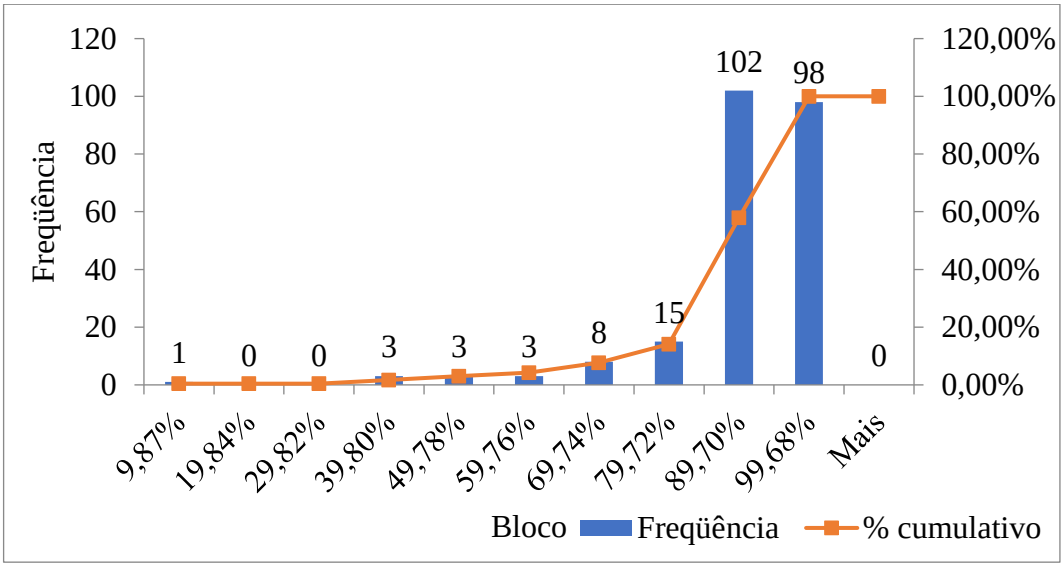


Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Os dados da turbidez bruta ficaram na maioria entre 4 e 54 NTU, tendo alguns valores acima disso, chegando até de 301 a 350 NTU, que assim como o parâmetro cor, mostrou uma grande variação dos dados, devido a ensaios em dias de chuva.

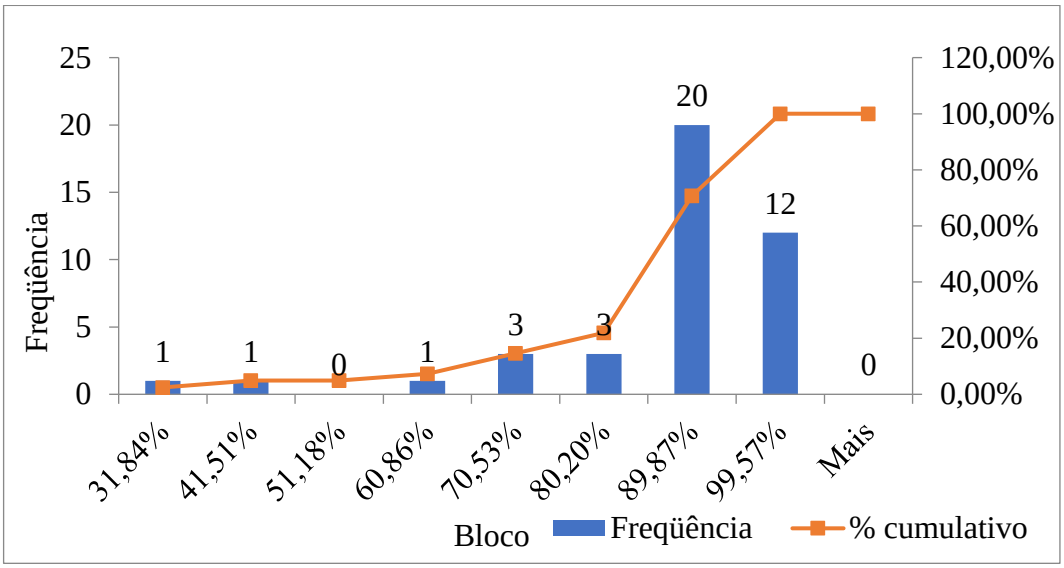
A Figura 17 e 18 traz os resultados após ser tratado com o coagulante tanino e PAC, respectivamente. O número de análises é maior para o tanino pois, quando foi executado o teste de jarro, o Tanfloc foi utilizado em 5 amostras e o PAC em 1 amostra.

Figura 17 - Histograma de porcentagem de remoção de turbidez usando o tanino



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 18 - Histograma de porcentagem de remoção de turbidez usando o PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

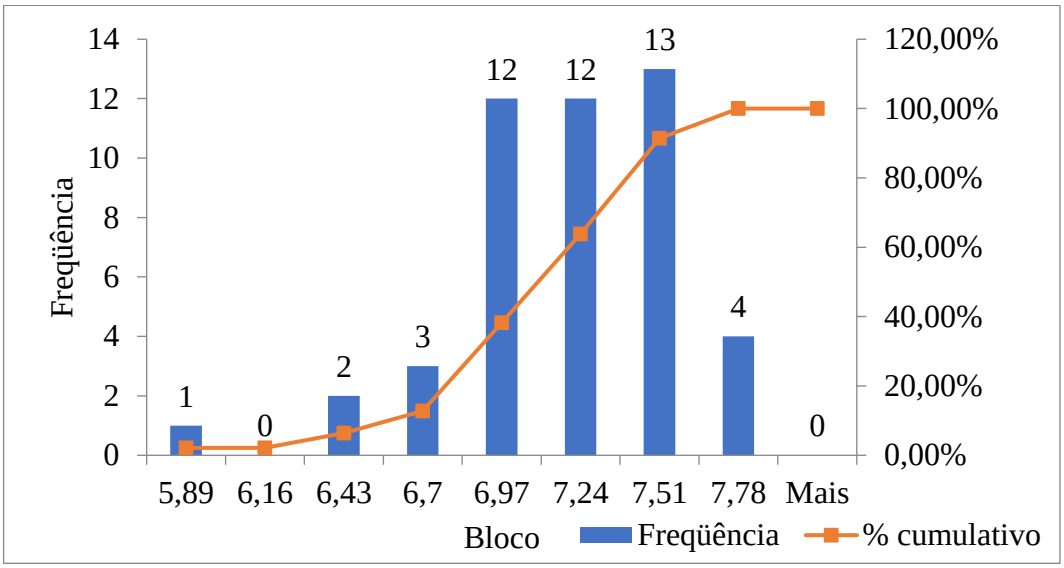
Os resultados utilizando o Tanfloc MTH para turbidez traz valores entre 9,87% a 99,68% de remoção, onde teve uma maior frequência de dados entre 79,72 a 99,68%. Já utilizando o PAC, a remoção começa em 31,84% e tem um máximo de 99,57%.

A média de valores utilizando o tanino foi de 1,89 ± 3,1 NTU e do PAC 2,04 ± 2,27 NTU, apresentando uma média menor utilizando o Tanfloc. Será melhor discutido mais à frente, pois será comparado as melhores dosagens dos dois coagulantes.

4.3.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH representa a atividade resultante da dissociação do íon hidrogênio (H^+) na própria molécula, na forma logarítmica, e posteriormente a adição do hidrogênio proveniente de efluentes industriais, ácidos orgânicos da decomposição anaeróbia da matéria orgânica, e qualquer outra substância que apresente reação ácida com a água (LIBÂNIO, 2010). A Figura 19 é o histograma do pH da água bruta dos dados obtidos, sem qualquer tipo de tratamento.

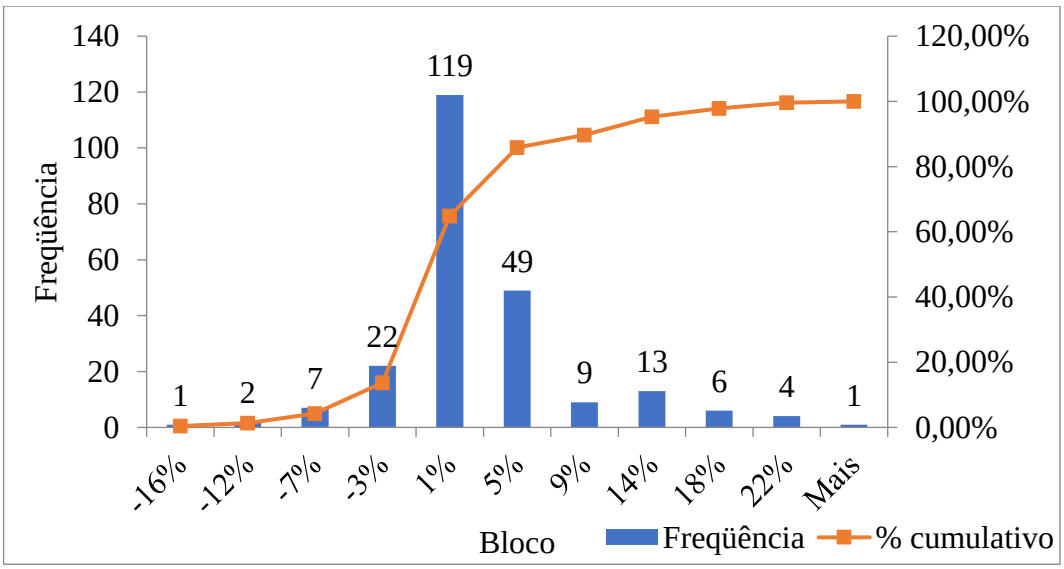
Figura 19 - Histograma do pH da água bruta



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

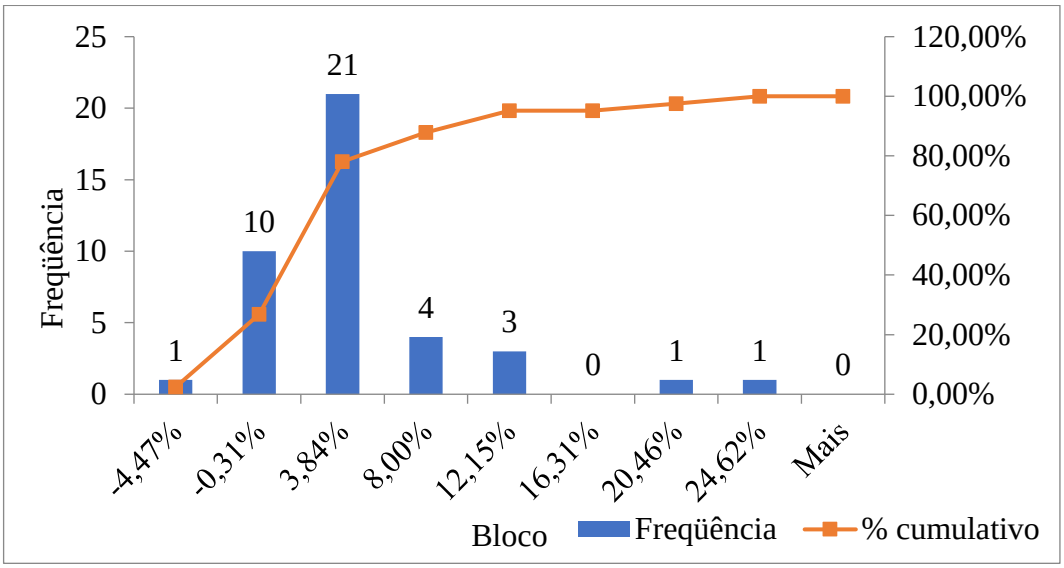
Os dados de pH da água bruta ficaram na maioria entre 6,7 a 7,51, tendo alguns valores acima e abaixo disso, mas ficando sempre próximo de um pH neutro, sem muitas variações. A Figura 20 e 21 são os dados do pH após ser tratado com o coagulante tanino e PAC, respectivamente. O número de análises é maior para o tanino pois, quando foi executado o teste de jarro, o Tanfloc foi utilizado em 5 amostras e o PAC em 1 amostra na mesma condição de dosagem da estação de tratamento.

Figura 20 - Histograma de porcentagem de aumento e diminuição de pH usando o tanino



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 21 - Histograma de porcentagem de aumento e diminuição de pH usando o PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A maior frequência de dados, utilizando o tanino como coagulante, ficam entre -3% a 1%. Ou seja, há um acréscimo de até 3% em alguns dados após o tratamento ou uma diminuição de até 1% de pH. A maior remoção foi de 22% do valor inicial do pH, sendo 4 dados entre 18 e 22%.

Já sobre o PAC, a maior frequência de dados ficou entre -0,31 a 3,84%, ou seja, alguns ensaios o pH sofreu aumento de 0,31% e diminuição de até 3,84%. Teve um dado que a diminuição ficou entre 20,64 % e 24,62%.

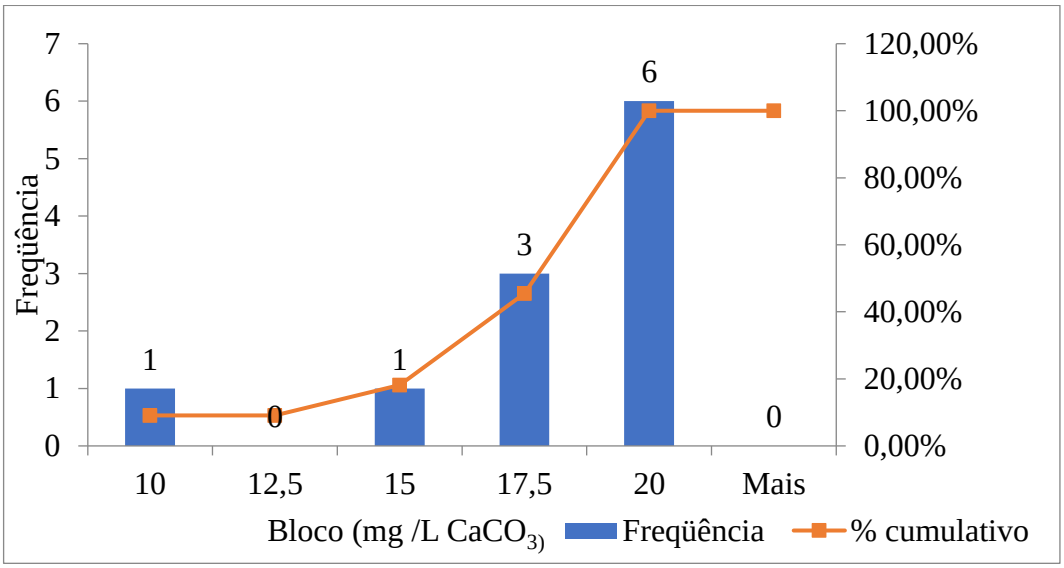
A média dos resultados do Tanfloc MTH foi 7 ± 0,5 e do PAC 6,9 ± 0,5, o que mostra uma baixa alteração em torno do pH 7 nos dois e resultados parecidos. Estes resultados serão melhor discutidos mais à frente, juntamente com a turbidez nas melhores dosagens.

No tratamento de água para abastecimento, o pH é peça importante em diversos processos. A coagulação e floculação dependem de um pH ótimo para serem eficientes, sendo esse pH ótimo a situação em que as partículas coloidais apresentam menor carga eletrostática superficial (LIBÂNIO, 2010).

4.3.4 Alcalinidade

A Figura 22 mostra o histograma de alcalinidade da água bruta dos dados obtidos, sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 22 - Histograma da alcalinidade da água bruta

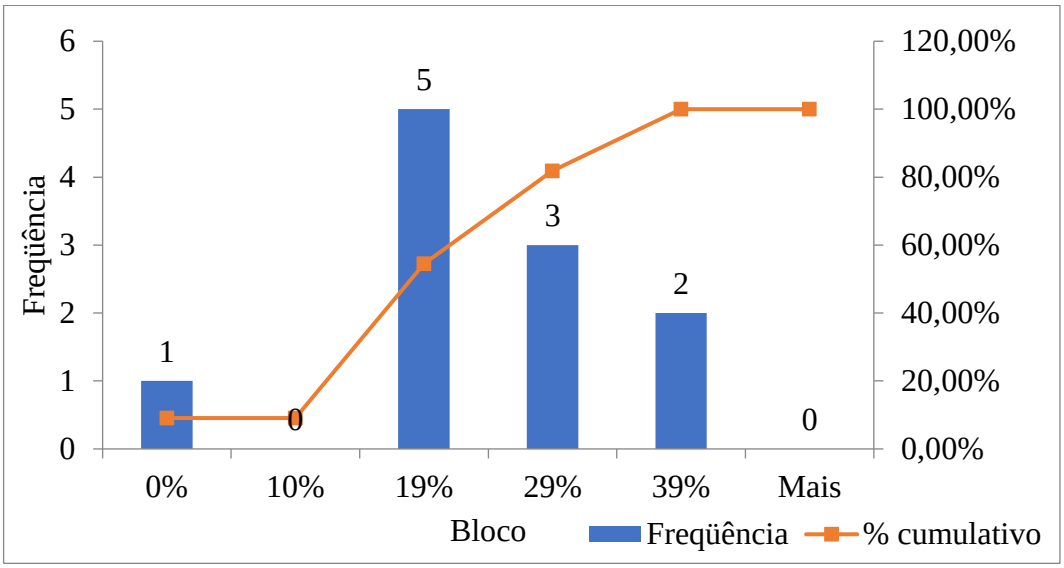


Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A maioria dos dados ficaram no intervalo de 15 a 20 mg /L $CaCO_3$, ou seja, das análises realizadas houve pouca variação do parâmetro na água bruta. A alcalinidade da água pode ser definida como sua capacidade de neutralizar ácidos (os íons H^+), reagindo com os mesmos até um determinado valor de pH. Desta forma, a alcalinidade funciona como um agente tamponante, podendo evitar variações significativas no valor do pH (RICHTER, 2011).

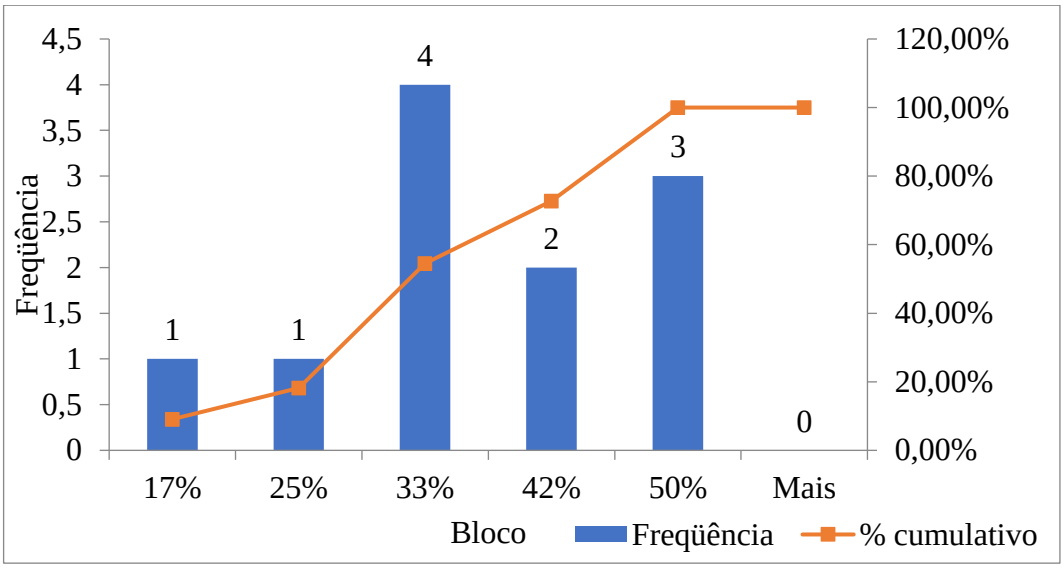
No tratamento de água, este parâmetro é importante pois altera diretamente na ocorrência satisfatória da coagulação, pois evita a queda acentuada do pH. A Figura 23 e 24 já mostra os histogramas com a remoção de alcalinidade após o tratamento com Tanfloc MTH e PAC, respectivamente.

Figura 23 - Histograma de consumo de alcalinidade utilizando o Tanfloc MTH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 24 - Histograma de consumo de alcalinidade utilizando o PAC

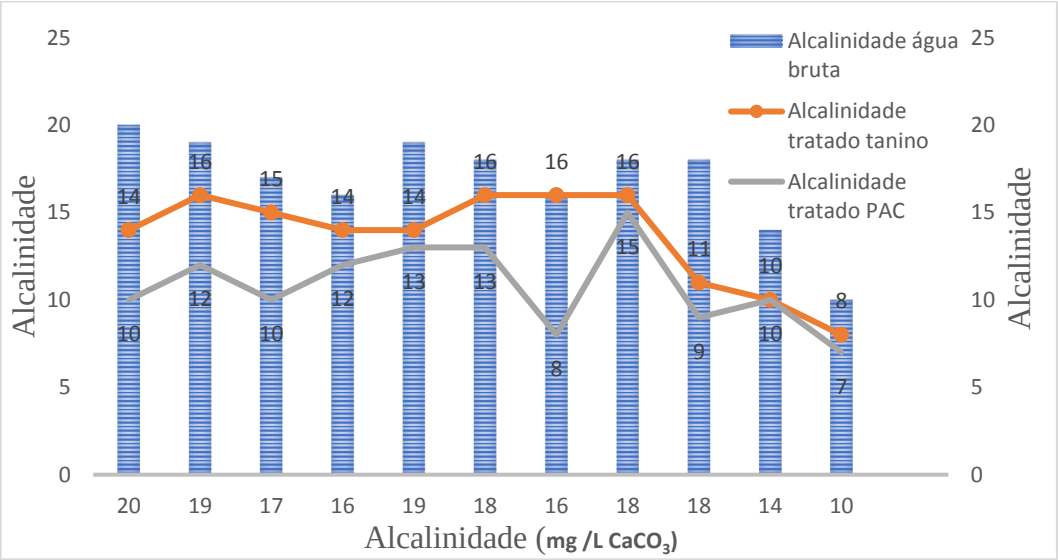


Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A remoção de alcalinidade com o Tanfloc MTH teve sua máxima remoção em 39% e maior frequência entre 10%, onde ficou a maioria dos dados, a 39%, chegando a não variar nada, ou seja, após o tratamento não houve nenhuma alteração no valor da alcalinidade.

Já utilizando o PAC, a máxima remoção foi de 50%, onde há uma maior frequência de dados entre 25 %, onde ficou a maioria dos dados, a 50%. Na Figura 25 está o resultado de cada análise com o valor após o tratamento de cada coagulante.

Figura 25 - Histograma de comparação da alcalinidade da água bruta e os tratamentos com Tanfloc MTH e PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Comparando os dois tratamentos utilizando coagulantes diferentes, a remoção da alcalinidade utilizando o Tanfloc MTH é menor do que utilizando o PAC, onde em todos os ensaios, o coagulante inorgânico sempre consumiu mais alcalinidade do meio. Estatisticamente, há diferença entre as médias apresentadas nos resultados utilizando o tanino e PAC.

Thakur e Choubey (2014), explicam que devido ao caráter natural do tanino, pois não possui metais em sua estrutura, não há consumo de alcalinidade do meio, uma vez que não sofre hidrólise em solução. Como não há consumo de alcalinidade, o pH se mantem praticamente constante, o que diminui a utilização de alcalinizantes no final do processo geralmente utilizados no tratamento com sais de alumínio e ferro.

Os resultados obtidos concordam com os citados previamente na literatura. Janissetti e Neher (2010) realizaram estudos para a avaliação do coagulante Tanfloc em comparação com o outro coagulante a base de alumínio. As amostras foram recolhidas na represa do rio Passaúna e os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em *jar test*. A alcalinidade da água coagulada pelo Tanfloc não sofreu alterações nas dosagens testadas, enquanto que o sulfato de alumínio reduziu a alcalinidade. Dela Justina *et al.* (2018a), fez um estudo com efluente de laticínio, onde utilizou o PAC e o Tanfloc como coagulantes. O primeiro apresentou maior consumo de alcalinidade que o segundo, quando comparados os valores utilizados para cada concentração.

No mercado atualmente há diversos alcalinizantes que além de atuar no ajuste de alcalinidade, atua na correção e manutenção do pH da água tratada, o que auxilia na proteção das tubulações coagulação dos sólidos em suspensão e redução da turbidez. A Tabela 5 é o uso mensal do alcalinizante de hidróxido de cálcio, comercialmente chamado de geocálcio, na ETA Lages/SC, de janeiro a novembro do ano de 2018

Tabela 5 - Uso de geocálcio na ETA de Lages/SC

Meses (2018)	GEOCÁLCIO (mg/L)	GEOCÁLCIO (kg)
Janeiro	267,23	13.712,95
Fevereiro	201,50	10.465,29
Março	183,79	9.688,80
Abril	152,65	7.403,83
Maio	149,36	7.671,62
Junho	373,93	12.706,42
Julho	252,37	10.340,19
Agosto	266,68	10.939,54
Setembro	227,68	10.236,63
Outubro	212,67	10.903,42
Novembro	229,58	10.726,88
Soma	2.517,44	114.795,57
Média	228,86	10.435,96

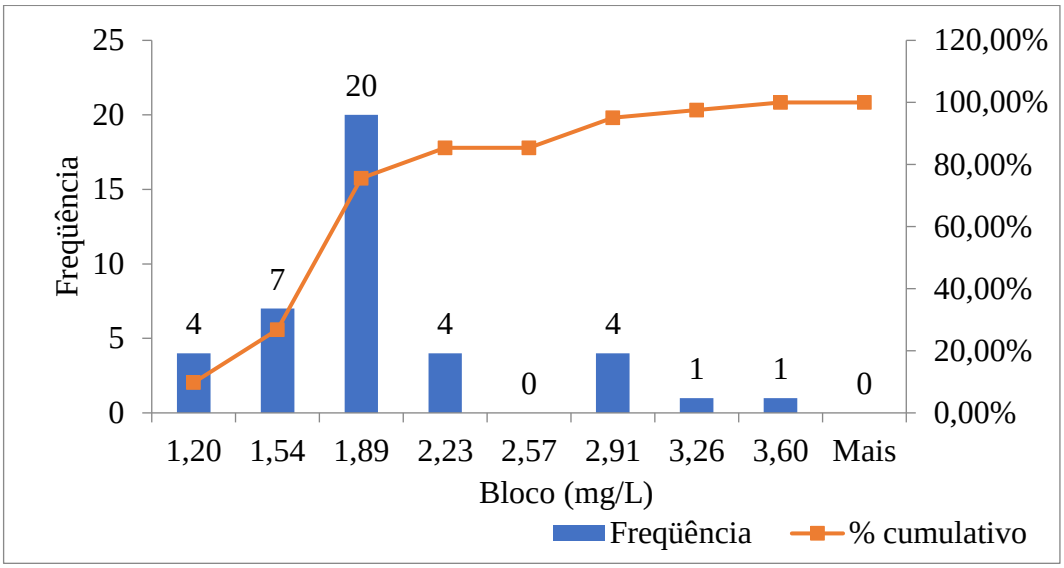
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A soma do uso de geocálcio foi de 114.795 kg de janeiro a novembro de 2018, sendo uma média de uso mensal de 10.435 kg ou 228 mg/L. Dependendo da água bruta, não é necessário o uso do produto, principalmente quando o pH está mais elevado. Mas os dados mostram que há um grande uso do alcalinizante, o que gera custos mais elevados no tratamento.

4.3.5 Melhor dosagem

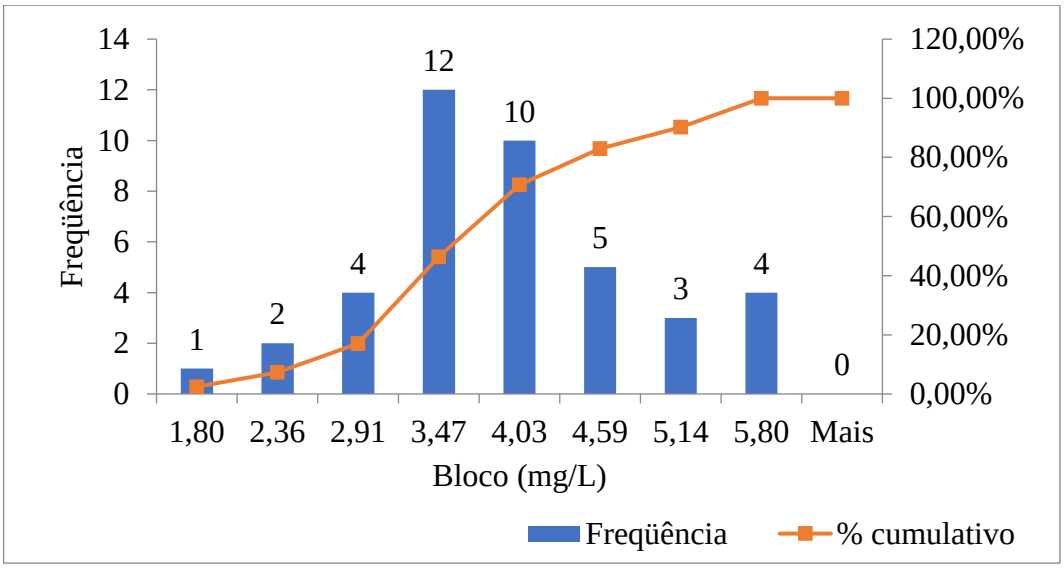
Os dados a seguir foram agrupados levando em consideração a menor turbidez após o jarro executado, ou seja, a dosagem de cada melhor resultado do parâmetro. As Figuras 26 e 27 trazem os histogramas das melhores dosagens do Tanfloc MTH e PAC, respectivamente.

Figura 26 - Histograma das melhores dosagens utilizando o Tanfloc MTH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 27 - Histograma das melhores dosagens utilizando o PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

As dosagens do tanino ficaram na sua maioria até 1,89 mg/L, bem mais baixa do que as dosagens do PAC, que se concentraram entre 2,91 a 4,03 mg/L. Segundo Sánchez-Martin, González-Velasco e Béltran-Heredia, (2009) uma baixa concentração de tanino, pode remover a grande maioria dos sólidos em suspensão presentes em águas superficiais.

A média da dosagem ótima de todas as análises utilizadas com o tanino foi de 1,82 mg/L e do PAC 3,68 mg/L, para se ter a menor turbidez nos ensaios feitos. Comparando isso, há cerca

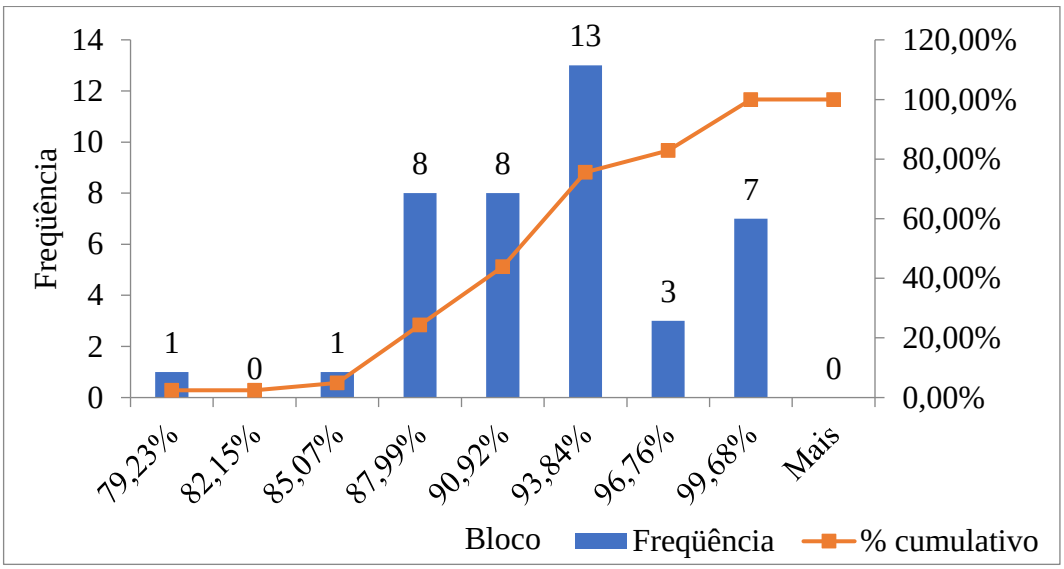
de 49,46% de diferença entre as dosagens, ou seja, para se ter uma eficiência parecida no tratamento ou até melhor, o tanino gastou metade da quantidade comparado ao PAC.

Bomfim (2015) concluiu que em águas com turbidez elevada, a quantidade de Tanfloc necessária para uma mesma eficiência de coagulação é 86% inferior à quantidade de PAC necessária para alcançar o mesmo resultado.

Já Blanco, Minhoni e Costa (2016) testaram em água pluvial o tanino e o sulfato de alumínio 1%, onde a concentração do primeiro foi mais baixa do que do segundo, 10 mg/L e 15 mg/L, respectivamente, sendo que a turbidez utilizando o tanino na dosagem ótima foi mais baixa.

A Figura 28 é a remoção da turbidez nas melhores dosagens utilizando o Tanfloc MTH. A remoção da turbidez do PAC está na Figura 18. Além da dosagem do tanino ter sido menor do que do PAC, a média dos resultados do primeiro foi 0,96 ± 0,27 NTU muito menor do que 2,04 ± 2,27 NTU do segundo.

Figura 28 - Histograma de remoção de turbidez na melhor dosagem do Tanfloc MTH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A maior frequência de dados na remoção de turbidez utilizando o tanino ficou entre 90,92 e 93,84% e do PAC entre 80,20 a 89,87%. O tanino começou com percentuais mais altos, já que no PAC a menor remoção foi de 31,84% e no Tanfloc MTH 79,23%.

Analisando estes dados, o tanino teve uma maior frequência de dados em uma remoção maior de turbidez, gerando uma água de melhor qualidade nas dosagens ótimas. Logo, além de gastar menos coagulante, o tanino teve uma menor turbidez nos ensaios. A análise estatística

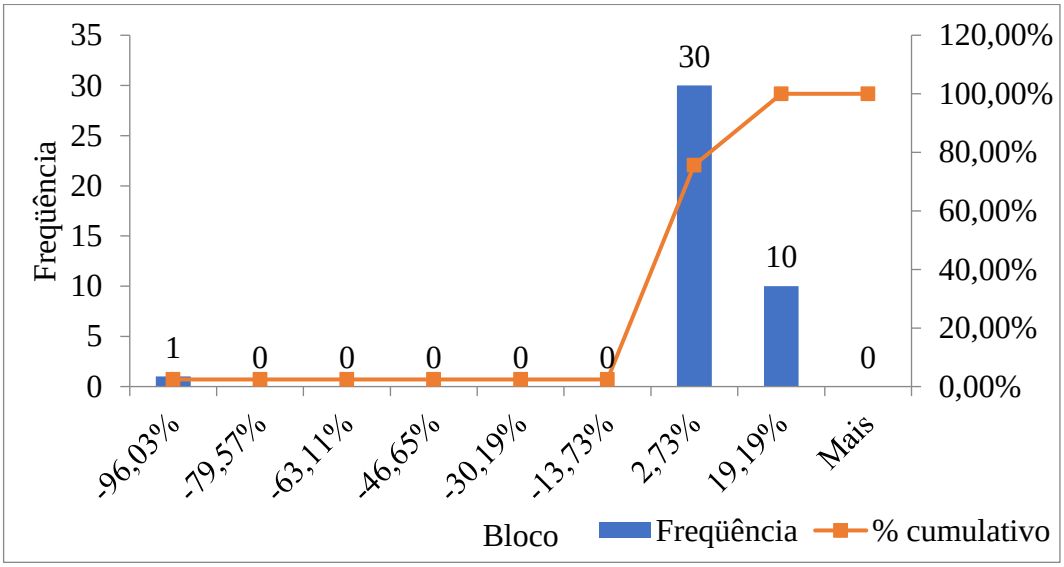
dos dados mostrou que há uma diferença entre as médias dos dados dos dois tratamentos, ou seja, estatisticamente as médias são diferentes.

De acordo com Rôla *et al.* (2016), para águas de baixa turbidez com pH de coagulação próximos a 7,0, obtêm-se uma remoção de turbidez de 90% empregando 22 mg/L de PAC e 12 mg/L de Tanfloc-SL. Ou seja, para se atingir uma eficiência de 90% o consumo de Tanfloc-SL é 54% inferior ao consumo de PAC.

Os autores Janissetti e Neher (2010) supracitados, fizeram um estudo onde a água bruta apresentava turbidez de 28,64 uT. Com as dosagens de 20 mg/L e de 40 mg/L para ambos os coagulantes pode-se observar que para o sulfato de alumínio o residual de turbidez foi de 1,51 uT e 0,77 uT, respectivamente e para o coagulante Tanfloc esse residual foi de 0,87 uT e 0,68 uT, respectivamente.

Outra análise feita na melhor dosagem encontrada foi a variação do pH. A Figura 29 traz esses dados, onde na Figura 21 já foi mostrado a remoção do parâmetro utilizando o PAC.

Figura 29 - Histograma de variação de pH na melhor dosagem do Tanfloc MTH.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A maior frequência dos dados utilizando o tanino estão entre -13,73 e 2,73%, tendo alguns dados até 19,19%. Do PAC, como já discutido anteriormente, a maior frequência de dados ficou entre 0,31 a 3,84%. Os resultados do primeiro tiveram uma média de 6,98 ± 0,55 e o segundo 6,90 ± 0,53. Nota-se que utilizando o tanino pode-se haver um acréscimo maior no pH ou uma menor redução dos valores do pH.

O menor pH e único encontrado utilizando o tanino vegetal foi de 4,76, abaixo do que a legislação fixa como valores máximos permitidos que é de 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2017). O restante dos dados ficou entre 6 e 8. Já o pH do PAC, o mínimo foi de 4,44, onde há apenas 1 dado também e o restante ficou acima de 6, não tendo nenhum acima de 8. O pH deste dia de análise da água bruta foi de 5,79, ou seja, o parâmetro já estava bem abaixo do que usualmente ocorre. Isso ocorreu devido a precipitação que provocou a entrada de sedimentos fazendo baixar o pH da água.

Os dois coagulantes pouco reduziram o pH e conforme a análise estatística, não há diferença significativa entre as médias encontradas, ou seja, utilizando tanto um quanto outro coagulante, estatisticamente não há diferença.

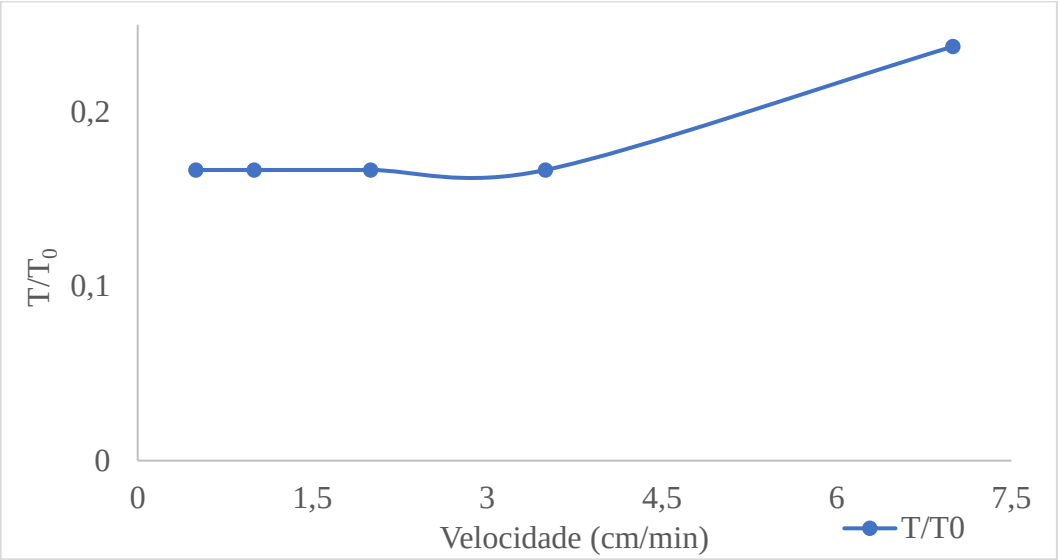
Conforme alguns autores, a tendência de variação do pH é menor utilizando o tanino pelo fato que o mesmo consome menos alcalinidade. Skoronski *et al.* (2014) afirmaram que não há necessidade de ajuste de pH, quando aplicado o tanino em água de abastecimento. Da mesma forma Talib, Idris e Aslina (2016), afirmam não haver mudanças significantes de pH causada pelo uso do tanino no tratamento de esgoto, mesmo em dosagens mais altas do coagulante.

Já comparando o PAC com os outros coagulantes inorgânicos, o mesmo libera durante a hidrólise, em igualdade de dosagem em íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor, isso provoca uma menor variação do pH do meio tratado e um menor consumo de neutralizante para ajustar o pH do meio tratado ao seu valor original (CONSTANTINO; YAMAMURA, 2009).

4.4 SEDIMENTAÇÃO

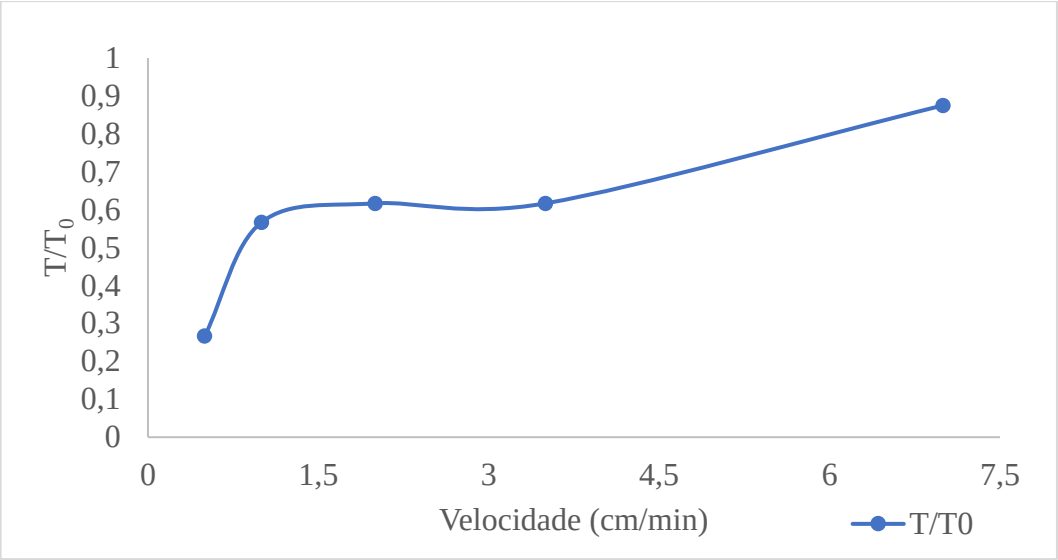
O ensaio foi realizado para comparar entre os dois coagulantes a velocidade de sedimentação. O eixo x é a turbidez remanescente, onde é dividido o valor da turbidez final pela inicial. Já os valores abaixo são valores fixos onde a velocidade encontra-se em cm/min. O valor da turbidez da água bruta foi de 7 NTU para todos os ensaios, onde foi realizado em triplicata e após feita uma média dos resultados, que são apresentados abaixo nas Figuras 30 e 31.

Figura 30- Curva de sedimentação do coagulante Tanfloc MTH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 31 - Curva de sedimentação do coagulante PAC



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

A velocidade de 7 cm/min nos dois ensaios mostra que há a maior turbidez remanescente nos dois coagulantes, mas a do tanino é bem menor do que do PAC, onde já tinha sido removido quase toda a turbidez. Nas próximas velocidades 3,5; 2; 1 e 0,5 cm/min no tanino pode-se notar que há uma constante nos dados e atingiu-se o valor máximo de remoção em 3 minutos de decantação, ficando constante em 1 NTU. No PAC conforme as alíquotas foram retiradas no tempo determinado, a turbidez foi baixando aos poucos, até atingir uma turbidez remanescente

perto de 0,2 ou 1,6 NTU em 14 minutos de ensaio. Para o PAC, os valores de turbidez remanescente tiveram uma significativa queda à medida que a velocidade de sedimentação diminuiu, sendo o melhor resultado encontrado com a velocidade de 0,5 $cm.min^{-1}$.

Enquanto cerca de 70% da turbidez foi removida da camada superior de água após 2 min no copo de Tanfloc, apenas 30% foram removidos no PAC. Estes resultados indicam que os flocos formados por Tanfloc foram maior e mais fácil de decantadar. Isso ocorre devido ao fato dos flocos produzidos pelo tanino serem maiores e irregulares, com grande área superficial, tornando a etapa da floculação mais eficiente. A Figura 32 mostra que visivelmente há uma diferença nos flocos formados utilizando o Tanfloc MTH e o PAC, onde os flocos do primeiro são maiores.

Figura 32 - Jarro da esquerda do PAC e da direita do Tanfloc MTH

Fonte: Elaborado pela autora, 2018

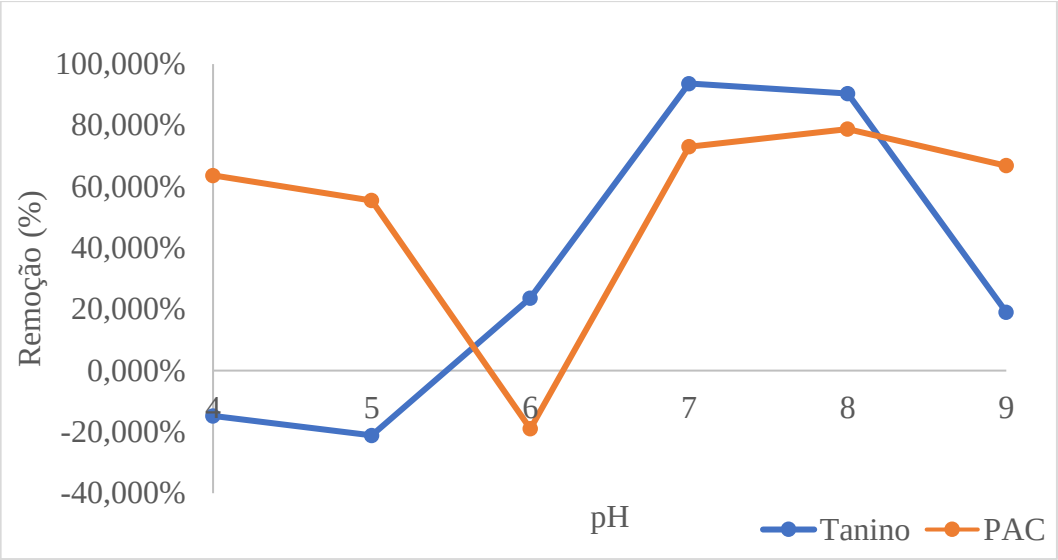
Hameed e*t al.* (2016) fizeram o teste da distribuição dos flocos produzidos por Tanfloc e com o PAC em água residuária. Os flocos produzidos pelo primeiro foram maiores do que do segundo e enquanto cerca de 70% da turbidez foi removida da camada superior de água após 2 min no copo de tanino, apenas 30% foram removidos no PAC Estes resultados indicam que os flocos formados por Tanfloc foram maior e mais fácil de separar. Esta alta eficiência de remoção em apenas 2 min promete uma aplicação eficiente na remoção de suspensão sólidos em clarificadores projetados com curto tempo de retenção.

Outro teste realizado pelos autores foi a variação de turvação ao longo da profundidade do jarro, onde não houve diferença significativa na turvação entre 2 cm de profundidade e profundidade de 8 cm após 10 min para Tanfloc, deduz-se que o assentamento a velocidade era alta o suficiente para que os flocos atingissem o fundo do copo até 10 min. Por outro lado, uma diferença significativa na turbidez entre profundidade de 2 cm e 8 cm foi clara para o PAC. Este indica que a velocidade de decantação não era tão alta quanto a Tanfloc, por esta razão que nem todos os flocos podem chegar ao fundo dentro 10 min.

4.5 VARIAÇÃO DO pH

Os valores do pH foram variados entre 4 e 9 e o resultado está nas Figuras 33 e 34, onde tem-se a remoção em cada pH dos parâmetros turbidez e cor, respectivamente. A turbidez da água bruta era de 8,22 NTU e a cor de 79 $mg.L^{-1}$ Pt/Co em todos os ensaios realizados. Primeiramente foi executado um *jar test* para se achar a melhor dosagem para o tanino e o PAC. Após essa dosagem ótima foi utilizada nos ensaios, onde a dosagem de tanino foi de 1,8 mg/L e de PAC 3,4 mg/L. Os mesmos foram feitos em triplicatas e as médias de cada resultado foi calculado e obtidos os gráficos mostrados na Figura 33 e 34.

Figura 33 - Gráfico de remoção de turbidez na variação do pH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

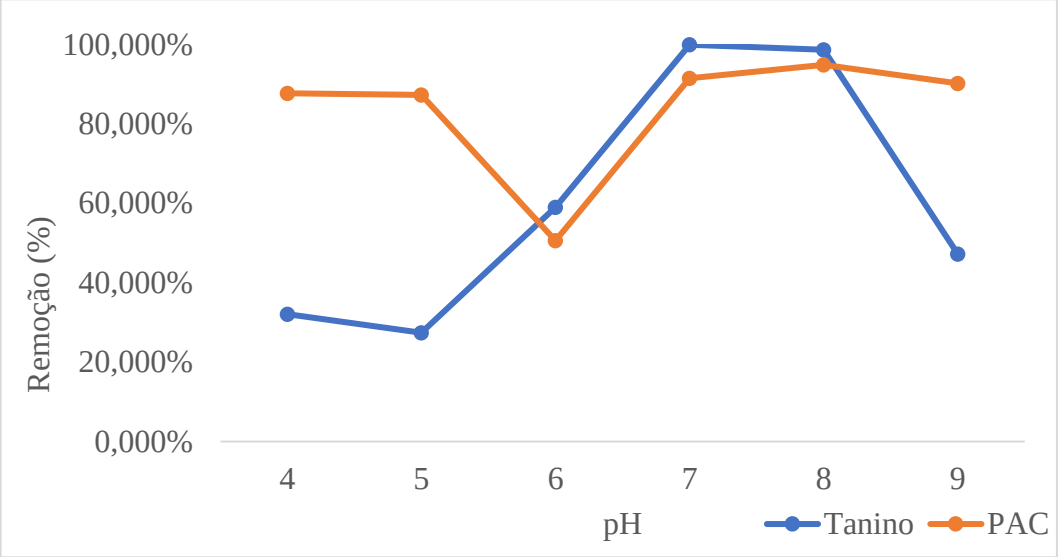
No tanino, a remoção de turbidez nos pH 4 e 5 ficou negativa, ou seja, há um acréscimo comparado a turbidez inicial. Já no pH 6 e 9, há uma remoção de turbidez de aproximadamente

20%. No pH 7 e 8 a remoção de turbidez alcançou um valor de quase 95%, sendo que o pH 7 obteve a melhor remoção.

No PAC, o único pH que obteve uma remoção negativa de turbidez foi o 6, onde há também um acréscimo na turbidez final. Nos pH 4, 5 e 9, há aproximadamente 60% de remoção, pH 7 70% e no pH 8, foi onde obteve-se a maior remoção de turbidez, aproximadamente 80%.

Comparando o Tanfloc MTH com o PAC nos dois melhores pH de remoção de turbidez, o primeiro tem uma superioridade, já que removeu quase 95% comparado a 80% do PAC. No pH, 4, 5 e 9, o PAC teve uma maior remoção, já nos outros 6, 7 e 8 foi o tanino.

Figura 34 - Gráfico de remoção de cor na variação do pH



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

No Tanfloc MTH, a remoção da cor nos pH 4 e 5 ficou próxima dos 30%, mesmo tendo um aumento da turbidez, houve uma redução da cor. Já no pH 6 e 9, há uma remoção de aproximadamente 60%. No pH 7 a remoção foi de 100% e no pH um pouco abaixo, cerca de aproximadamente 95%.

No PAC, o pH 4,5 e 9 tiveram uma remoção de aproximadamente 90% de cor. No pH 6 houve a menor remoção de cor, onde chegou a aproximadamente 50%. No pH 7 e 8, foi onde obteve-se a maior remoção, aproximadamente 95%.

Comparando o tanino com o PAC nos dois melhores pH de remoção, o primeiro tem uma superioridade, já que removeu 100% comparado a 95% do PAC. A comparação seguiu o mesmo da turbidez, ou seja, no pH 4, 5 e 9, o PAC teve uma maior remoção, já nos outros 6, 7 e 8 foi o tanino.

O PAC atuou em uma maior amplitude de pH, começando a ter uma boa remoção desde o parâmetro mais baixo testado, sendo que o único que não removeu a turbidez foi o 6. Já o tanino começou a ter uma boa remoção de turbidez no pH 7 e 8, onde obteve melhores resultados do que o PAC com dosagens menores.

Segundo TANAC SA, empresa que fabrica o Tanfloc o pH de coagulação é de 4,5 a 9,0 e já Sáchez-Mártin *et al.* (2009), utilizando o Tanfloc como coagulante traz que o pH ótimo da coagulação do tanino fica entre 5 e 8,0. Neste trabalho foi observado que o pH ótimo de coagulação, levando em conta a turbidez, ficou entre 7 e 8. É válido ressaltar que esse comportamento ocorreu na água de estudo do presente projeto, podendo ocorrer diferentes variações em outras águas.

Bomfim (2015), obteve resultados parecidos testando outros dois taninos, o SL e o SG. Para o SL os melhores resultados, em termos de remoção de turbidez e cor aparente, está situada dentro do intervalo de pH que varia de 7,2 a 8,2. Para o SG, a melhor região de coagulação resultou na área compreendida entre os valores de pH de 7,5 a 8,5. Além do pH ter sido elevado, a autora observou os valores reduzidos de dosagem utilizado.

A mesma autora observou que a faixa de pH com o PAC resultou mais ampla que as obtidas com os outros coagulantes. Entretanto, as dosagens de PAC foram mais elevadas em comparação aos coagulantes Tanfloc SL e SG.

Bongiovani *et al.* (2010) construíram diagramas de melhor coagulação variando o pH da água bruta. Com base nos diagramas construídos para o coagulante Tanfloc SS, concluiu-se que as melhores remoções dos parâmetros estudados, em sua maioria, ocorreram para a faixa de pH entre 6,0 e 9,0 em todas as concentrações estudadas.

4.6 CINÉTICA

Para realização deste experimento foi feito primeiramente um teste para se achar a melhor dosagem dos coagulantes, aquela dosagem onde ocorreu a menor turbidez, onde após, em cada um foi utilizado essa concentração. O valor de pH não foi alterado, pois foi comprovado que para os dois há uma boa eficiência. Foram realizados os comparativos entre o tanino e o somente o PAC.

O primeiro passo foi a construção de gráficos de N/N_0 para cada gradiente executado nos *jar tests.* De acordo com Di Bernardo, Botari e Paz (2005), a relação de K_B/K_A é obtida através do ponto de maior eficiência, onde apresentou menor valor, do gráfico construído

anteriormente, de acordo com aplicação da equação (4). Após obter os valores da relação K_B/K_A para cada gradiente de velocidade e coagulante estudado, obteve-se a curva de melhor ajuste para os dados experimentais obtidos em cada gradiente de velocidade. As curvas foram escolhidas levando em conta o melhor R^2 que era obtido gerado no programa *Microsoft Excel®*, e depois foi possível ajustar os valores de de N/N_0 para todos os tempos de mistura lenta avaliados em cada gradiente de velocidade testado (5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos). Os valores de K_A de cada gradiente podem-se ser calculados aplicando a Equação 4, após ter os valores de K_B/K_A, tidos no máximo eficiência e nos valores de N/N_0, obtidos das curvas de melhor ajuste aos dados experimentais. De posse dos valores de K_A de cada gradiente de velocidade, foi feito uma média global do valor do coagulante utilizado. O valor de K_B médio pode ser calculado aplicando-se novamente a relação explicitada pela equação (3). Os resultados obtidos deste procedimento experimental são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Melhor relação N/N_0, valores de K_B/K_A nas melhores remoção de turbidez e R2 das curvas de melhor ajuste para cada coagulante e gradiente

Coagulante	G (s^{-1})	N0/N (NTU)	Kb/Ka no melhor N/N_0	R^2	Ka médio	Kb médio
Tanino	10	14,6154	6,84E-03	0,9882	1,455E-04	2,649E-07
	30	35,6250	9,36E-04	0,9639		
	50	34,5455	5,79E-04	0,979		
	70	33,5294	4,26E-04	0,9675		
	90	34,5455	5,79E-04	0,9718		
PAC	10	NF	NF	NF	1,333E-05	8,501E-08
	30	3,3960	5,91E-03	0,9825		
	50	1,7323	6,95E-03	0,9467		
	70	1,3665	6,29E-03	0,3869		
	90	1,0489	6,95E-03	0,4344		

Nota: NF = Não floculou
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Os valores individuais de cada gradiente de velocidade de cada coagulante estudado estão descritos na Tabela 7.

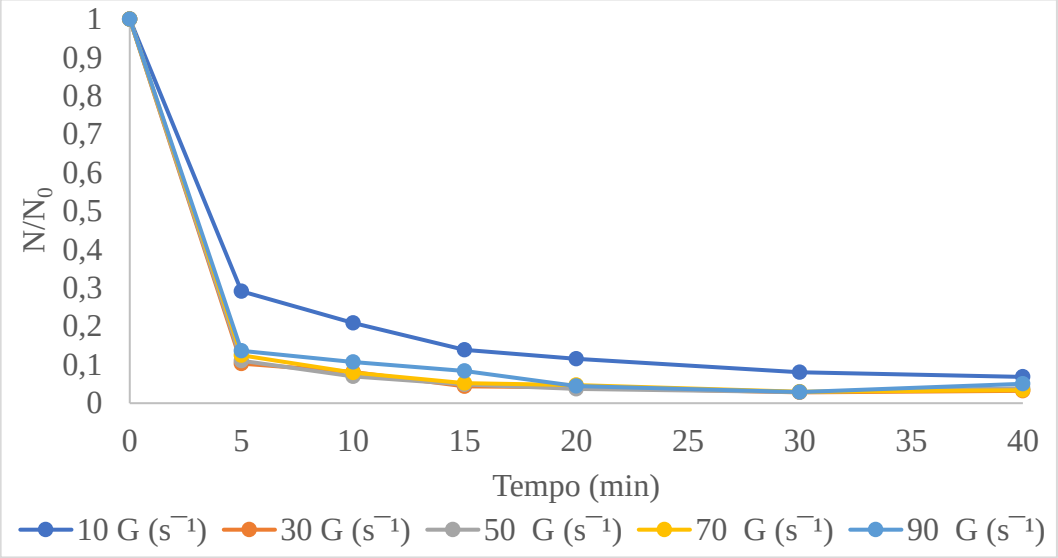
Tabela 7 - K_A e K_B de cada gradiente e coagulante estudado

Coagulante	Tanino		PAC	
Gradiente	Ka	Kb	Ka	Kb
10 G (s^{-1})	3,665E-04	9,955E-07	NF	NF
30 G (s^{-1})	1,531E-04	1,361E-07	2,310E-05	7,872E-08
50 G (s^{-1})	1,046E-04	8,423E-08	1,140E-05	9,259E-08
70 G (s^{-1})	6,034E-05	6,199E-08	1,700E-05	8,384E-08
90 G (s^{-1})	4,291E-05	4,680E-08	1,807E-06	8,496E-08

Nota: NF = Não floculou
Fonte: A autora, 2018

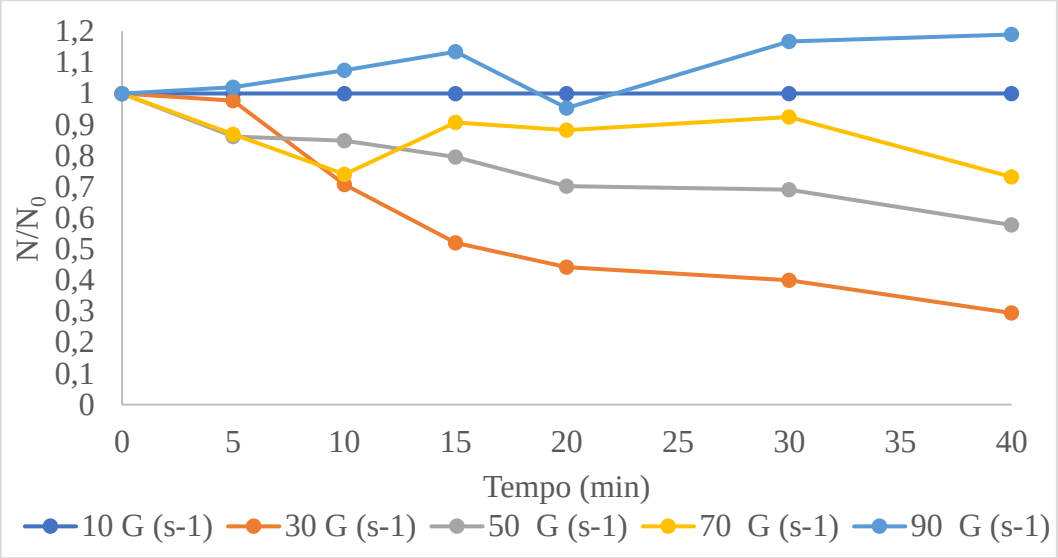
Observaram-se valores mais altos de K_A médio para o tanino em quase todos os gradientes de velocidade estudados, menos no gradiente de 10 s^{-1} que não foi possível fazer a comparação devido ao fato do PAC não flocular nessa velocidade. Os valores médios de K_B foram maiores para o tanino apenas no gradiente de 30 s^{-1}, para o restante dos gradiente do PAC os valores de K_B deram maiores. Na Figura 35 e 36, são apresentadas as curvas de N/N_0 dos dados experimentais obtidos com o uso do tanino e do PAC sob vários gradientes de velocidade.

Figura 35 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação N/N_0 experimental para o tanino para cada gradiente de velocidade



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 36 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação N/N0 experimental para o PAC para cada gradiente de velocidade



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Em gradientes de velocidade mais altos observou-se uma diminuição na remoção de turbidez do PAC em função do tempo de mistura lenta, uma vez que os valores de N/N_0 foram diminuindo conforme o tempo de mistura lenta aumentava. A melhor condição do PAC foi alcançada no gradiente de 30 s^{-1} e em 40 minutos de mistura lenta.

Já para o tanino a melhor condição foi obtida com 30 minutos de mistura lenta sob os gradientes de velocidade de 30, 50, 70 e 90 s^{-1}, onde todos chegaram no percentual semelhante de remoção. No gradiente de 10 s^{-1} a turbidez residual máxima foi de 0,78 NTU em 40 minutos de floculação.

Comparando os dois resultados gráficos, pode-se notar que mesmo aumentado o gradiente de velocidade e o tempo de mistura o tanino não tem um aumento de turbidez, sendo que a partir de 30 s^{-1} em 5 minutos já se chega a valores de aproximadamente 1 NTU. Já para o PAC, apenas chegando em 40 minutos é que se tem resultados próximos de 2 NTU em 30 s^{-1} e 3 NTU em 50 s^{-1}. No gradiente de 90 s^{-1} apenas em 20 minutos foi que houve alguma remoção de turbidez, os restantes dos tempos de mistura lenta aumentaram os valores de turbidez residual.

Um estudo comparativo entre os coagulantes a base de metais e de tanino, mostraram que os sais de ferro e alumínio hidrolisam rapidamente formando várias espécies catiônicas, que são adsorvidas por partículas carregadas e causando neutralização de carga. Em baixa dosagem do coagulante, a possível hipótese de mecanismo de coagulação seja a neutralização

de carga e em alta dosagem de coagulante como floculação por varredura. Na coagulação da varredura ocorre a precipitação de hidróxido de metal e as partículas coloidais ficam complexadas nesses precipitados. Quanto ao tanino, o mecanismo ocorre via desestabilização por ponte. Uma consequência óbvia de floculação em ponte é que os flocos produzidos são mais fortes do que aqueles formados quando as partículas são desestabilizadas por sais simples e assim os flocos são significativamente mais resistentes à quebra (OLADOJA, 2015)

Di Bernardo, Botari e Paz (2005) citam dois principais fatores responsáveis pela quebra dos flocos: erosão superficial de partículas primárias dos flocos, devido às forças de cisalhamento provocadas pela agitação do meio sobre a superfície dos flocos, e fragmentação dos flocos, devido às forças que atuam umas contra as outras em lados opostos do floco durante a mistura lenta.

O $K_{A,}$ constante de formação dos flocos, foram todos maiores no tanino e apenas um $K_{B,}$ constante de ruptura, foi mais alto do que do PAC. Ou seja, conforme as constantes, o tanino forma melhor os flocos e também há uma menor ruptura dos flocos formados. Para Di Bernardo, Botari e Paz (2005) os valores de K_A e K_B são específicos para as características de cada sistema e, por esse motivo, deve-se evitar comparações mesmo que entre sistemas semelhantes.

Bomfim (2015) comparou o sulfato de alumínio, PAC e dois diferentes Tanfloc, SL e SG. Os coagulantes orgânicos apresentaram melhores resultados de turbidez em todos os tempos e gradientes de velocidade de floculação, quando comparados aos coagulantes inorgânicos. Além de que os valores de turbidez obtidos com o Tanfloc SL e SG foram mais estáveis, até tempo de floculação de 35 min, o que não prejudicaria o processo caso o tempo e/ou o gradiente de velocidade de floculação sofressem alterações inesperadas durante a floculação. (BOMFIM, 2015)

Pode-se dizer que, nas águas tratadas com os coagulantes Tanfloc, não ocorre a ruptura dos flocos, uma vez que a remoção da turbidez foi eficiente em gradientes de floculação elevados, podendo chegar em até 80% de remoção.

Conforme o trabalho de Bomfim (2015), utilizando o PAC verificou-se resultados parecidos com os achados neste trabalho pois, gradientes de floculação elevados não favorecem a sedimentabilidade dos flocos, uma vez que em tempo e gradientes elevados a turbidez remanescente ficou alta, prejudicando, assim, a etapa de filtração. (BOMFIM, 2015)

4.7 METAIS NO LODO DO TANINO E DO PAC E NA ÁGUA

Os dados apresentados na Tabela 8 são os resultados das análises realizadas dos dois lodos gerados, de tanino e PAC. Os resultados foram transformados em mg por kg de base seca.

Tabela 8 - Resultado dos metais em $mg.kg^{-1}$ dos metais no lodo do tanino e do PAC

Metal	**Resultado obtido lodo tanino ($mg.kg^{-1}$)**	**Resultado obtido lodo PAC ($mg.kg^{-1}$)**
Alumínio	1.371,62	3.405,09
Cálcio	38,00	46,07
Cromo	< 0	4,83
Cobre	< 0	2,32
Ferro	1.142,23	1.747,35
Potássio	n.d.	78,10
Magnésio	49,67	74,54
Manganês	17,36	26,89
Sódio	< 0	8,86
Chumbo	n.d.	4,36
Zinco	6,69	2,90
Boro	18,45	13,04
Bário	4,57	8,04
Berílio	n.d.	5,10
Bismuto	n.d.	n.d.
Cobalto	n.d.	0,84
Lítio	n.d.	0,53
Molibdênio	n.d.	1,87
Níquel	n.d.	1,33
Fósforo	17,03	41,32
Estrôncio	1,64	1,34
Titânio	69,50	77,23
Tálio	n.d.	n.d.
Vanádio	3,43	5,76
Cádmio	n.d.	n.d.
Silício	685,69	339,78

Legenda: n.d. = o valor da concentração no extrato apresentou valor menor que 0,01 $mg.L^{-1}$.
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Segundo Soares (2004) a expressão “metais pesados” identifica um grande grupo de elementos químicos com densidade atômica maior que 5 $g.cm^{-3}$ ou que possuem número atômico maior que 20. Estes estão presentes naturalmente em baixas concentrações em solos, água e mesmo no organismo humano. Porém, quando em concentrações elevadas são

caracterizados, principalmente por sua alta toxicidade e potencial poluidor do ar, água, solos e alimentos. Os principais elementos químicos considerados potencialmente tóxicos são o alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco.

Todos os metais analisados deram resultados mais alto no lodo do PAC, principalmente os valores de ferro, magnésio, manganês, sódio, chumbo, zinco, boro, titânio e silício. O resultado do alumínio no lodo do tanino deu 1.371,62 $mg.kg^{-1}$, onde possivelmente é oriundo da água bruta. Já o lodo tratado com o PAC deu 3.405,09 $mg.kg^{-1}$, um valor mais alto, comparando os resultados dos dois tratamentos.

Os macros nutrientes como fósforo, cálcio, magnésio e potássio deram valores mais altos no lodo do PAC, que podem ser observados na Tabela 9, mas podem gerar um desequilíbrio entre bases, caso aplicado no solo. Um teor alto de um determinado elemento não significa que seja bom, pois excessos são tão prejudiciais quanto à falta. Por mais que o lodo do tanino tenha dado valores mais baixos, pode ser estudado para utilização de fertilizante para o aporte desses nutrientes no solo. O nitrogênio não foi avaliado, mas conforme Mangrich *et al*. (2014), os lodos produzidos com uso de tanino fornecem boas matérias primas para produção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. Adicionalmente, o lodo pode ser utilizado como fonte de carbono na formulação de compostos, juntamente com outros resíduos mais ricos em nitrogênio.

A Tabela 9 traz a média dos resultados das análises realizados na ETA de Lages, onde foi feito alumínio residual, ferro dissolvido e manganês da água bruta, da água tratada com tanino e tratada com PAC.

Tabela 9 - Análises de metais na água bruta e na água com os dois coagulantes, PAC e Tanfloc

Metal	**Bruta ($mg.L^{-1}$)**	**PAC ($mg.L^{-1}$)**	**Tanfloc MTH ($mg.L^{-1}$)**	**% remoção PAC**	**% remoção Tanfloc MTH**
Alumínio	0,044	0,008	0,002	81,09%	93,73%
Ferro	1,240	0,060	0,032	95,16%	97,37%
Manganês	0,112	0,015	0,002	86,60%	97,54%

Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Os dados obtidos são médias das análises feitas para os metais selecionados. A remoção do alumínio utilizando o tanino foi de 93,73%, mais alta que o 81,09% de remoção do PAC. Além disso, no ferro e manganês, no Tanfloc MTH a remoção ficou entre os 98% e já para o

PAC 95% no ferro e 86% no manganês. Os resultados das análises dos 3 metais para cada tratamento utilizado apresentaram uma média estatisticamente significativa, ou seja, há sim uma diferença estatística quando comparado o uso de PAC e Tanfloc. Esses resultados mostram que a remoção dos dois coagulantes para esses metais é alta, e que o alto valor de alumínio presente no lodo dá-se pela formulação do PAC, já que é feito de alumínio.

O alumínio, ferro e a sílica já se encontram naturalmente na água e são removidas na etapa da floculação, pois a agregação que diminui a cor e a turbidez da água, é provocada pela atração de hidróxidos, provenientes dos sulfatos de alumínio e ferro, por íons cloreto e sulfatos existentes na água.

Uma classificação que pode ser feita do lodo quanto aos seus riscos segue a norma técnica - NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004) - que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. O lodo gerado na indústria de produção de água potável é enquadrado como resíduo sólido. Ainda segundo essa norma, os resíduos sólidos podem ser definidos como resíduos nos estados sólidos ou semissólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

Dela Justina e Skoronski (2018b) analisaram o resíduo de laticínio utilizando o tanino no tratamento do efluente e obteve a seguinte conclusão, que resíduo é classe II-A, não perigoso e não inerte. Isto pelo fato de terem sido solubilizadas substâncias acima dos limites designados pela norma para os parâmetros de fenóis, cianeto, fluoreto, cloreto, manganês e nitrato.

Silva *et al.*, (2012), analisaram o lodo do PAC da estação de tratamento de água da cidade de Maringá, PR. Após os resultados de lixiviação, todos os valores ficaram dentro do limite máximo estabelecido pela ABNT NBR 10.004 (2004), indicando que são resíduos Classe II. Já os resultados dos autores nos ensaios de solubilização, os metais alumínio, arsênio, bário, chumbo, ferro, manganês e selênio estão acima do limite máximo estabelecido pela norma, logo, eles concluíram que o lodo de PAC se caracteriza como um resíduo Classe II A, Não perigoso - Não inerte. Portanto deve ser disposto de modo adequado, de forma a não causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos.

O trabalho não teve como foco classificar o lodo conforme a NBR citada e nem conforme o CONAMA 375/2006 (BRASIL, 2006), que dispõem sobre a utilização do lodo na agricultura. Mas, foi comparado os resultados com os parâmetros inorgânicos estabelecidos na legislação apenas para fins de discussão dos resultados obtidos. A Tabela 10 traz os valores máximos permitidos em algumas substancias inorgânicas e os resultados obtidos com o lodo dos dois coagulantes.

Tabela 10 - Comparação dos resultados obtidos do lodo de tanino e PAC com o CONAMA 375/2006

Metal	**Resultado obtido lodo tanino ($mg.kg^{-1}$)**	**Resultado obtido lodo PAC ($mg.kg^{-1}$)**	**CONAMA 375/2006 ($mg.kg^{-1}$)**
Cálcio	38,00	46,07	39
Cromo	< 0	4,83	1000
Cobre	< 0	2,32	1500
Chumbo	< 0	4,36	300
Zinco	6,69	2,90	2800
Bário	4,57	8,04	1300
Molibdênio	n.d.	1,87	50
Níquel	n.d.	1,33	420

Legenda: n.d. = o valor da concentração no extrato apresentou valor menor que 0,01 $mg.L^{-1}$.
Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Três substâncias inorgânicas não foram analisadas conforme o CONAMA 375/2006, arsênio, mercúrio e selênio. Para o tanino, os resultados de zinco e níquel deram mais altos, já o restante foi mais baixo, sendo o cálcio aquele que apresentou valor mais próximo. Os resultados para o PAC foram parecidos, onde apenas o cálcio apresentou valor acima do máximo permitido, que é 39 $mg.kg^{-1}$ e o resultado encontrado foi de 46,07 $mg.kg^{-1}$.

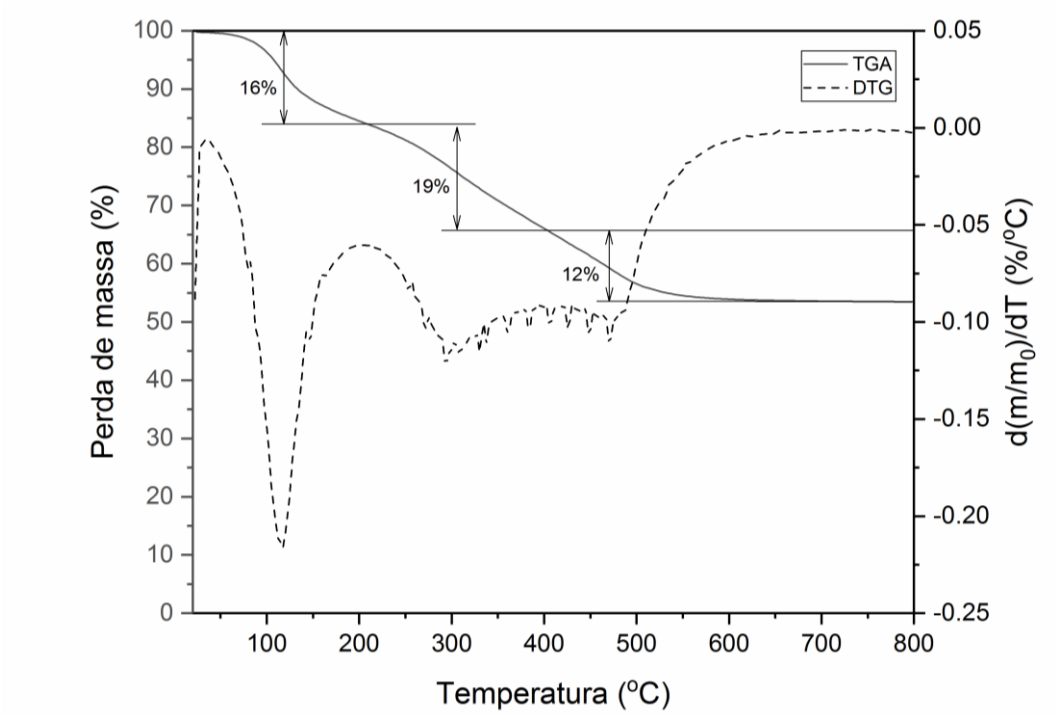
Como o tratamento não é biológico, a chance de ter agentes patogênicos é pequeno e o que seria realmente um problema é a presença de metais, onde deveria ser bem estudado para chegar na conclusão se o lodo pode ou não ser usado para fins agrícolas. A presença de altas concentrações de metais potencialmente tóxicos pode ser um fator limitante para a aplicação dos resíduos diretamente no solo, devido à combinação de dois efeitos: primeiro, uma vez absorvidos pelas plantas, estes metais podem entrar na cadeia alimentar e se tornarem persistentes, devido aos seus efeitos cumulativos; o segundo fator é a sua toxicidade direta para as plantas, uma vez que em altas concentrações a sua presença pode inibir as suas funções fisiológicas (MACHADO; TRANNIN, 2015).

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 37 e 38 mostram as curvas de análise termogravimétrica para os lodos tratados com PAC e Tanfloc. Observaram-se três estágios de degradação para ambos os lodos. O primeiro correspondeu ao estágio de desidratação e secagem entre 25 – 200ºC para o tanino

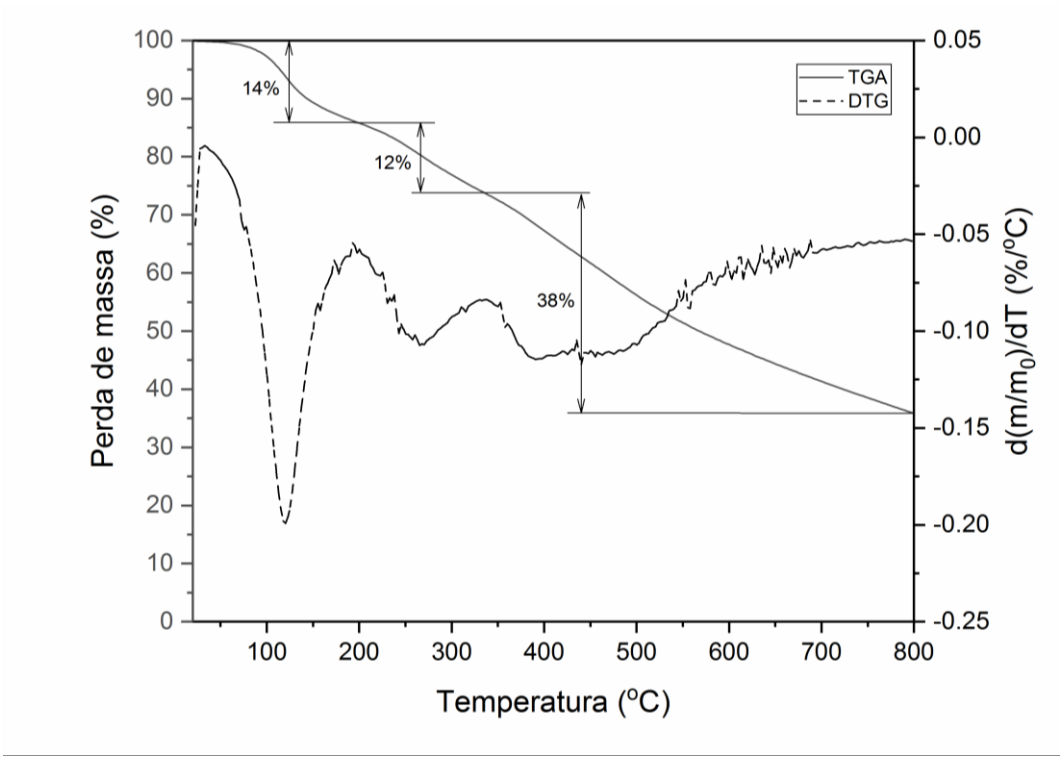
e 25 – 210ºC para o PAC. Em ambos o pico de maior taxa de perda de massa foi em 118ºC. A porcentagem de massa perdida nesse processo foi similar para ambos os lodos, sendo 14 e 16% para o tanino e PAC, respectivamente. O segundo estágio de perda de massa está relacionado a decomposição de compostos orgânicos de baixo peso molecular e compostos semi-voláteis (MAGDZIARZ; WERLE, 2014). Para o PAC, a perda de massa foi de 19% e ocorreu entre 210 a 405ºC, com um pico por volta de 300ºC. Já o tanino apresentou um pico em 265ºC e a perda de massa ocorreu em uma faixa mais estreita, de 200 a 335ºC, totalizando 12 % de redução na massa nesse estágio. O último estágio de perda de massa está relacionado a degradação de compostos de baixa biodegradabilidade como a celulose, por exemplo, e a oxidação de cinza e compostos orgânicos reduzidos (MENDONÇA *et al*. 2015). No caso do PAC a perda de massa ocorreu entre 405 e 660ºC e a partir desta temperatura não houve variação na massa. Nesse estágio ocorreu uma perda adicional de 12% da massa inicial. Para o tanino, ocorreu uma perda de massa continua a partir de 335ºC, sendo que até 800ºC a perda de massa totalizou 38% neste último estágio. Ao final da análise, a perda de massa total na combustão foi de 64% para o lodo de tanino e 47% para o lodo de PAC.

Figura 37 - Análise termogravimétrica para o lodo obtido do tratamento com PAC.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Figura 38 - Análise termogravimétrica para o lodo obtido do tratamento com tanino.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018

Em relação a perda de massa por secagem e desidratação, a faixa no qual esse processo ocorreu foi mais larga que nos trabalhos normalmente reportados na literatura. Alguns autores reportaram que esse processo ocorre entre 25 e 160ºC (MENDONÇA *et al*. 2015) ou até 180ºC (MAGDZIARZ; WERLE, 2014). Por outro lado, Oudghiri, García-Morales e Rodríguez-Barroso (2015) obteve resultados similares a esse trabalho, reportando a perda de massa até 200ºC. O autor considerou a presença de água quimicamente ligada aos sólidos e também a presencia de substâncias higroscópicas. No segundo estágio de decomposição, observou-se uma maior perda de massa para o lodo de PAC em relação ao tanino. Isso pode estar relacionado ao fato de ser utilizado um polímero catiônico como auxiliar de coagulação, no caso do PAC, o qual foi degradado nessa faixa de temperatura e contribuiu para o aumento na perda de massa. Conforme reportado anteriormente, na faixa de 350 a 500ºC ocorre a degradação de polímeros presentes em lodo, conforme reportado no estudo de Mendonça *et al*. (2015) estudando lodo oriundo do tratamento de efluente têxtil. A principal diferença entre os dois lodos no que diz respeito a analise termogravimétrica, ocorreu no último estágio. A maior perda de massa pode ser relacionada ao tanino presente como coagulante. No trabalho de Duval e Averous (2016), os autores determinaram que o pico de degradação do extrato de tanino de *Accacia catechu*

ocorre a 481ºC, sendo que a combustão deste composto ocorre na faixa de 400 a 500ºC. De forma geral, a presença de uma maior quantidade de compostos orgânicos no lodo pode ser um atrativo para a sua valorização térmica quando comparado ao lodo de PAC (DELA JUSTINA *et al*., 2018a

5 CONCLUSÃO

Comparando-se 4 diferentes tipos de Tanfloc da empresa TANAC SA, chegou-se à conclusão que o melhor tanino vegetal para a água estudada foi o Tanfloc MTH. A análise estatística dos dados apontou que não havia diferença estatística em alguns tratamentos, logo foi escolhido em função da menor turbidez encontrada, que neste caso foi o Tanfloc MTH com média de turbidez após o tratamento de 0,83 NTU.

Já na comparação do desempenho do Tanfloc escolhido e o policloreto de alumínio, foram encontradas diferenças estatísticas nas melhores dosagem na turbidez e alcalinidade, onde na alcalinidade houve um consumo máximo de 39% utilizando o tanino e 50% utilizando o PAC, sendo que em todos os resultados o consumo do PAC foi maior. Nos resultados de consumo de pH, estatisticamente não houve diferença, pois houve pouca variação destes dados após o tratamento utilizando os dois coagulantes, mas como o PAC consome maior alcalinidade, a chance de se ter uma variação do pH é bem maior.

Na sedimentação, em 3 minutos de teste com o tanino, já havia sido atingido o máximo de remoção, ou seja, a turbidez remanescente tinha atingido o menor valor e manteve-se constante. Já para o PAC, precisou-se de 14 minutos para atingir o menor valor de turbidez, sendo assim, a velocidade de sedimentação do Tanfloc é superior ao PAC, devido os flocos formados pelo primeiro serem maiores e de formato irregular o que aumenta a área superficial ajudando para que haja uma maior velocidade de sedimentação.

O tanino apresentou boa eficiência apenas no pH 7 e 8, sendo o pH 6 e 9 uma remoção de turbidez em torno de 20% apenas. Já o PAC, apenas no pH 6 não houve boa eficiência, tendo assim apresentado uma faixa de coagulação maior que a do tanino. O estudo do comportamento cinético da floculação revelou que o tanino leva à formação de flocos mais estáveis, com menor desagregação e quebra ao longo do tempo de mistura lenta, mesmo nos gradientes de velocidade mais altos ou muito baixos. Este resultado é bom devido ao fato que se acontecer um aumento ou diminuição do gradiente na estação de tratamento de água, não vai ocorrer diferença na eficiência de remoção de turbidez e cor.

Nos resultados dos metais presentes nos dois lodos estudados, o logo gerado pelo tanino apresentou menor concentração de metais comparativamente ao PAC, sendo que apenas o zinco, boro, estrôncio e silício ficou mais baixo no segundo. A análise de alumínio, ferro e manganês na água bruta, tratado com o MTH e o PAC, obteve-se que o tanino remove melhor estes metais na água, o que mostra que a composição do PAC aumenta a concentração de alumínio no lodo.

Além disso, os resultados dos metais obtidos foram comparados, apenas para fins didáticos, a resolução CONAMA 375/2006, onde para o lodo do tanino apresentaram valores abaixo dos máximos estipulados e para o PAC o cálcio ficou acima. Na análise termogravimétrica no final da análise, a perda de massa total na combustão foi de 64% para o lodo de tanino e 47% para o lodo de PAC, sendo que a maior diferença se deu na última estágio de degradação, o que indica que o primeiro apresenta menos compostos inorgânica no lodo.

Ao fim deste trabalho foi possível concluir que o tanino é uma boa alternativa para o tratamento de água da cidade de Lages/SC, frisando que os resultados obtidos se aplicam para a água estudada, não sendo possível extrapolar essa conclusão para outras amostras.

REFERÊNCIAS

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. **Geração e destinação de lodos de estações de tratamento de água na sub-bacia do rio Piracicaba – Brasil**. In Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - Silubesa. Belo Horizonte - MG, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th. ed. Washington, D.C.: APHA, 2012.

ANDRADE, C.F.; SILVA, C. M.; OLIVEIRA, F. C. Gestão ambiental de saneamento: uma revisão das alternativas para tratamento e disposição do lodo de ETA e seus impactos na qualidade das águas. In: V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. **Anais...** Belo Horizonte: IBEAS. 2014. p 1-11.

ARGAMAN, Y. and KAUFMAN, W. J. Turbulence and Flocculation. **J. Sanit. Eng. Div.** ASCE 96, 223, 1970.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004/2004 – Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

BAHADORI, A., CLARK, M., BOYD, B. Essentials of Water Systems Design in the Oil, Gas, and Chemical Processing Industries. Editora Springer, Berlin, 2013

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 18 março. 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 375, de 29 de Agosto de 2006.** Diário Oficial da União nº 167. Brasília, DF, 29 de agosto de 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de consolidação nº 05 de 28 de dezembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 03 de outubro 2017.

BRATBY et al. Design of flocculation systems from batch test data. **Water SA**. v.3, n. 4, p. 173-182, 1977.

BELTRAN-HEREDIA, J., SANCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination,** v. 249, p 353-358, 2009.

BELTRAN-HEREDIA, J., SANCHEZ-MARTÍN, J. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal,** v. 162, p 1019-1025, 2010.

BLANCO, L.M, MINHONI, R.T.A, COSTA, G.H.G. Extrato da acácia negra no tratamento primário de água fluvial. **Environmental Research Science e Technology**, v1 1, 2016.

BOMFIM, A. P. D. S. **Avaliação dos coagulantes Tanfloc em comparação aos coagulantes inorgânicos a base de alumínio no tratamento de água**. 210f. Dissertação (Mestrado) – Centro de ciências exatas naturais e tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

BONFANTI, L., DENBINSKI, L. G. BOTTIN, J. P., OLIVEIRA, L. H. **Remoção de cor e turbidez da água do rio do peixe utilizando coagulante natural.** XXIV Semana de iniciação científica, SIEPE, 2018

BONGIOVANI, M. C., MORAES, L. C. K., BERGAMASCO, R., LOURENÇO, B. S. S., TAVARES, C. R. G. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, p 167-170, 2010

CHOY, S. Y, PRASAD, K. M, WU. Y, T.Y, RAGHUNANDAN, M.E., RAMANAN, R.N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Jornal of Environmental Sciences**, v. 26, p 2178-2189, 2014

CONSTANTINO, A.F., YAMAMURA, V.D. **Redução do Gasto Operacional em Estação de Tratamento de Água Utilizando o PAC.** Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Maringá – PR, 2009.

Cortecci, G., Scarpelli, T. D. W., & Paulo, S. (n.d.). *Geologia E Saúde*, 1–30.

COUTO, J. L. V. **Parâmetros**: fatores técnicos e científicos. Limnologia. UFRRJ - Brasil, 2004. Disponível em: <http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/turb.html>. Acessado em: 27/09/2018

DELA JUSTINA, M., MUNIZ B.R.B., BRÖRING, M.M., COSTA, V.J., SKORONSKI, E. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study**. Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p 173-181, 2018a.

DELA JUSTINA, M., SKORONSKI, E. Environmental and Agronomical Aspects of Sludge Produced from Tannin-Based Coagulants in Dairy Industry Wastewater Treatment. **Waste and Biomass Valorization**. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0403-x>. 2018b

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D; **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Volume 1 e 2. Editora Rima. São Carlos. 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tecnologias de Tratamento, Processos e Operações. Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011. p. 97-153.

DI BERNARDO, L.; BOTARI, A.; PAZ, L. P. S. Uso de modelação matemática de floculação em série em estações de tratamento de água. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.1, p.82-90, 2005.

DUVAL, A., AVÉROUS, L. Characterization and Physicochemical Properties of Condensed Tannins from Acacia catechu. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.64, p 1751-1760, 2016

EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**, v. 100, p 51-55, 2016

FARIA, L.F.F.; MORAES, E.J.C.; MENDES, P.R.A. Treatment of effluents from cheese production using natural coagulants. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p 6810-6817, 2015.

GUSMÃO, A.L. da S.; **Uso de taninos no tratamento de água para abastecimento**. Porto Alegre. Dissertação (Graduação) – Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Sul. 2014

HAMEED, Y. T., IDRIS, A., HUSSAIN, S. A., ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of environmental management**, v. 184, p 494-503, 2016

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro, 2010.

JENISSETI, T. C.; NEHER, **A. Estudo de Potabilização de águas através da aplicação de Coagulante Alternativo e da filtração com Membranas Poliméricas**. 2010. 31 f. Relatório final de atividades – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e tratamento da água**. Campinas. Átomo. 2010.

MACEDO, A.M, ALVES, C.B, SILVA, V.M., OLIVERA, A.C.A. **Impacto do Alumínio no Meio Ambiente e na Saúde.** 2016 Disponível em: <http://www.faculdadealfredonasser.edu.br/files/Pesquisar_5/21-11-2016-21.38.49.pdf>. Acessado em: 07/08/2018

MACEDO, G. A. V.; MATSUDA, L. K.; BATTESTIN, V. Fontes e aplicação de taninos e tanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição**. 2004.

MACHADO, L. R. D.; TRANNIN, I. C. DE B. Agricultural potential of an industrial sewage sludge in compliance with CONAMA Resolution no. 375/2006. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, p 4177, 2015.

MAGDZIARZ, A., WERLE, S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. **Waste Management**, v. 34, p 174-179, 2014

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de Acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 2-15, 2014.

MARTINS, A. A.; OLIVEIRA, R. M. S.; GUARDA, E. A. Potencial de uso de compostos orgânicos como, coagulantes, floculantes e adsorventes no tratamento de água e efluentes. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, 10, 2014.

MENDONÇA, A. R. V., SOUZA, S. M. A. G. U., VALLE, J. A. B., SOUZA, A. A. U. Thermogravimetric analysis and kinetic study of pyrolysis and combustion of residual textile sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p 807–814, 2015

MORAES, L. C. K. et al. Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais, com a finalidade de obtenção de água tratada. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental,** 24, [s.l.], 2007. p. 1-6, ref. I-178.

NETO, A.F.A, MACENA, I.M.A, OLIVEIRA, J.S. Análise da concentração de alumínio residual no Rio Gramame proveniente dos efluentes da ETA-Gramame, João Pessoa-PB. **Revista Ambiental,** v. 2, p 88-96, 2016.

NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2011. 565p.

OLADOJA, N.A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Jornal of Water Process Engineering ,** v. 6, p 174-192, 2015.

OLIVEIRA, L. R.; BARROS, M. A.; JÚNIOR, M. R. F. Processo contínuo de adsorção de alumínio em coluna de carvão ativado. In: **X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO**. 2014, Guarujá. Disponível em: http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0012-2.PDF. Acesso em: 7 set. 2015.

OUDGHIRI, F., GARCÍA-MORALES, J. L., RODRÍGUEZ-BARROSO, M. R. Evaluation of Sediments Decontamination by Chelating Agents using Thermogravimetric Analysis. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, p 657-662, 2015

PANSERA, M. E; SANTOS, A.C.A; PAESE, K; WASUM, R.; ROSSATO, M; ROTA, L. D.; PALETTI, G.F.; SERAFINI, L. A. Análise de taninos totais em plantas aromáticas e medicinais cultivadas no Nordeste do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 13. n 1. 2003.

PIVELI, R. P. **Curso Qualidade das Águas e Poluição**: Aspectos Físico Químicos, Notas de aula, EEUSP, p 25, 2001.

RAFAELI NETO, S. L. L.; BECEGATO, V. A.; CABRAL, J. B.Monitoramento da qualidade da água do rio Caveiras no Planalto Serrano de Santa Catarina com suporte de tecnologias de geomática. **Bol. Goia. Geogr.** (online). Goiânia, v.33, n.1, p.27-46. 2013

RIBEIRO, A.I.C. **Geologia e Saúde – uma abordagem descritiva de um caso de contaminação por alumínio**. 60f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Biologia e Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território/Unidade de Ensino das Ciências, Faculdade de Ciências Universidade do Porto, 2016.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Blucher, 2011. 340p.

RONDEAU, V.; JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D.; HELMER, C.; DARTIGUES, J. F. Aluminium 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**, v. 169, p 489, 2008

RÔLA, A. K. K., CASTRO, G. M. D., SANTANA, H. F., SOUZA, J. J. L. L. D., SILVA, D. D. J. Avaliação da eficiência de coagulantes comerciais para aplicação em sistemas de tratamento de água. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 2, n. 3, p. 014-033, 2016.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J. GONZÁLEZ-VELASCO, M. BELTRAN-HEREDIA, J. *Acacia mearnsii* de wild tannin-based flocculant in surface water treatment**. Journal of Wood Chemistry and Technology**. v. 29. n. 2. P. 119-135, 2009.

SILVA, C. A., SILVEIRA, C., SILVA, F. A., KLEN, M. R. F., BERGAMASCO, R. Classificação PAC e *Moringa Oleifera*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 3, p 302-309, 2012

SKORONSKI, E., NIERO, B., FERNANDES, M., ALVES, M., TREVISAN, V. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente e Água**, v. 9, n.4, p. 445–458, 17 out. 2014.

SOARES, Marcio Roberto. **Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 214 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

THAKUR, S.S, CHOUBEY, S. Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: An alternative to inorganic chemicals. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, p 3628-3634, 2014.

TALIB, Y.; IDRIS, A.; ASLINA, S. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503, 2016.

TANAC S.A. **Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SG**, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SG_PT_0.pdf>. Acessado em: 12/05/2017

_____Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SG 1500, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SG_1500_PT_0.pdf>. Acessado em: 12/05/2017

_____Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SG 1530, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SG_1530_PT_0.pdf>. Acessado em: 12/05/2017

_____Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SL, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SL_PT_0.pdf>. Acessado em: 12/05/2017

_____**Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SL 1530**, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SL_1530.pdf.>. Acessado em: 12/05/2017

_____**Ficha de Segurança de Produto Químico do Tanfloc SS 2305**, versão atualizada em 10/12/2012. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_TANFLOC_SS_2305_PT_0.pdf.>. Acessado em: 12/05/2017

TARPANI, R. R. Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TEIXEIRA, M. R.; CAMACHO, F. P.; SOUSA, V. S.; BERGAMASCO, R. Green technologies for cyanobacteria and natural organic matter water treatment using natural based products. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, 484, 2017

VANACÔR, R.N; GEHLING, G.R. **Caracterização do lodo dos decantadores de uma ETA convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino**. I -009 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

YIN, C.Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry,** v. 45, p 1437-1444, 2010.