

WESLLEN MELO DA COSTA

OTIMIZAÇÃO DAS DOSAGENS DE AGENTES COAGULANTES PARA O
TRATAMENTO DA ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO, PACATUBA/CE, COM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL E ANÁLISE DE
SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental. Área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

FORTALEZA

2014

Catálogo na Fonte : Islânia Fernandes Araújo (CRB 3 – nº 917)

C837n Costa, Wesllen Melo da.

Otimização das dosagens de agentes coagulantes para o tratamento da água do Açude Gavião, Pacatuba / CE, com delineamento composto central rotacional e análise de superfície de resposta / Wesllen Melo da Costa. - 2014.

81f.: il. ; color.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental)
Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

1. TRATAMENTO DE ÁGUA. 2. AÇUDE GAVIÃO / CE. 3. QUALIDADE DA ÁGUA. 4. PROCESSO DE COAGULAÇÃO DA ÁGUA I. Título.

CDD 628.1662

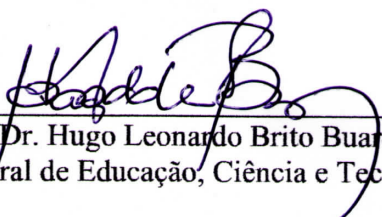
WESLLEN MELO DA COSTA

OTIMIZAÇÃO DAS DOSAGENS DE AGENTES COAGULANTES PARA O
TRATAMENTO DA ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO, PACATUBA/CE, COM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL E ANÁLISE DE
SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Dissertação submetida à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 20/12/2013

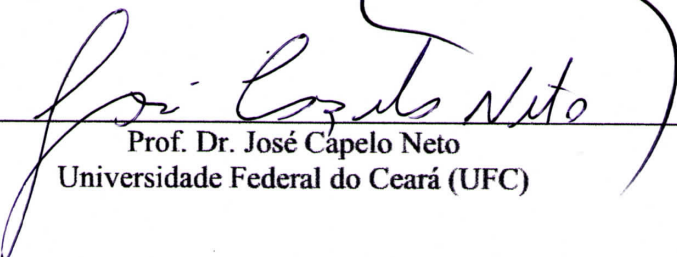
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Hugo Leonardo Brito Buarque (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. José Capelo Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e à Nossa Senhora das Graças. A meus pais,
Humberto (*in memoriam*) e Vera, e a minha esposa Ewelliny.

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Nossa Senhora das Graças por sempre estarem presentes em minha vida, guiando meus passos, pois sem a fé e a humildade necessárias nos momentos mais críticos deste trabalho, este não seria realizado com êxito.

A minha esposa Ewelliny, pela compreensão e horas dedicadas a esta pesquisa, que inevitavelmente tomou muitas horas da nossa convivência. Muito obrigado por nunca deixar de acreditar em mim!

A minha mãe, Vera, por sempre acreditar em meu potencial como estudante e pelos valiosos conselhos que ajudaram a formar o meu caráter.

A Werben e Lucas Erick, obrigado pelas horas de descontração e divertimento que me ajudaram relaxar quando era preciso descansar.

A meu sogro, Mauricelio, e minha Sogra, Regina, pelas palavras de conforto e segurança.

Aos bolsistas do Laboratório de Química Analítica: Demóstenes, Érico, Aline, Alessandra, Emanuel, Ariane, Túlio que foram muito importantes para a realização desta pesquisa, sem vocês ela não seria possível.

Ao professor Hugo, meu eterno agradecimento pela cumplicidade e orientação dedicadas a este trabalho.

Aos profissionais e bolsistas da CAGECE, e de modo especial, aos professores Manoel Sales, Marlon Vieira, César e aos bolsistas Erick e Bárbara, pois não tenho palavras suficientes para expressar minha eterna gratidão.

“As pessoas raramente reconhecem a oportunidade porque ela surge disfarçada em trabalho árduo”.

H. L. Mencken (1880-1956)

RESUMO

A qualidade das águas dos mananciais pode ser alterada rapidamente, exigindo rapidez e eficiência das tecnologias comumente empregadas no tratamento de água. Essa eficiência pode ser alcançada por meio da otimização do processo de tratamento. Diante do exposto, esse estudo pretendeu desenvolver e avaliar modelos para a predição da turbidez final da água do Açude Gavião (Pacatuba/CE), após processos de coagulação e de decantação, os quais também poderiam ser usados na obtenção das dosagens ótimas de coagulantes e auxiliar de coagulação e do pH inicial (fatores) a serem empregados no processo de coagulação, com vistas à minimização daquela turbidez final numa água tratada praticamente neutra. Desta forma, um delineamento composto central rotacional seguido de uma análise de superfície de resposta foi conduzido para a obtenção dos modelos a partir de ensaios de tratabilidade com amostras de água do Açude Gavião. Estas amostras de água foram caracterizadas em relação à turbidez, pH, condutividade elétrica e alcalinidade. Um total de 114 testes de jarros forneceram dados para o ajuste dos modelos e construção das curvas de superfície de resposta. Nestes testes, três coagulantes (policloreto de alumínio, sulfato de alumínio e cloreto férrico) foram usados na coagulação de águas com valores de turbidez inicial em duas faixas distintas (4 a 7 uT e 7 a 10 uT). Os resultados mostraram que o pH inicial e a dosagem de coagulante são os fatores que mais influenciaram o processo de coagulação da água do Açude Gavião, nas condições e faixas de valores avaliados (pH inicial de 6,0 a 8,0; dosagem de coagulante de 5 a 15 mg/L; dosagem de auxiliar de coagulação de 0,3 a 1,0 mg/L), independentemente do coagulante testado. Os modelos desenvolvidos forneceram boas estimativas para a turbidez residual nos sistemas investigados, os quais podem ser reajustados, para considerar novos fatores e faixas de valores, em estudos posteriores. Nas condições dos testes, também foram determinados os valores ou faixas ótimas para os fatores avaliados. Finalmente, deve-se ressaltar que a metodologia empregada pode ser útil na otimização do processo de coagulação por meio de um número reduzido de ensaios laboratoriais.

Palavras-chave: Coagulação da água, modelagem, hidroxícloreto de alumínio, sulfato de alumínio, cloreto férrico.

ABSTRACT

The quality of superficial water sources could change rapidly, requiring celerity and efficiency of the technologies commonly used in water treatment. This efficiency can be achieved through optimization of treatment processes. In this context, the present study aimed to develop and evaluate models to predict the coagulated and settled water turbidity obtained from the coagulation process of water of the reservoir Gavião in Pacatuba, Brazil. Such models can also be used to obtain optimal dosages of primary coagulant and coagulant aid, as well as initial pH to be employed in the coagulation process, in order to minimize the final turbidity and maintaining the pH equal to 7,0 in a treated water. Thus, a rotatable central composite design followed by a response surface analysis was carried out to obtain the models from jar tests with samples of water collected from the reservoir Gavião. These water samples were characterized for turbidity, pH, conductivity and alkalinity. A total of 114 jar tests provided data for fitting the models and plotting of the response surfaces. In these tests, three coagulants (polyaluminium chloride, aluminum sulfate and ferric chloride) and waters with initial turbidity in two distinct groups (4 to 7 NTU and 7 to 10 NTU) were used in the tests. The results showed that the initial pH and the coagulant dosage are the most important factors influencing the coagulation process of the water from reservoir studied, at the conditions tested (initial pH 6-8, coagulant dosage 5-15 mg/L; coagulation aid dosage 0.3-1.0 mg/L). The developed models provided good estimation for the residual turbidity in the investigated systems, which can be readjusted to consider new factors and ranges of values from the posterior studies. Under the conditions of the tests, it was also determined values or optimum ranges for the factors considered. Finally, it should be noted that the methodology can be useful in optimizing the coagulation process from a limited number of laboratory tests.

Keywords: water coagulation, modeling, polyaluminium chloride, aluminum sulfate and ferric chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Interação entre partícula coloidal e água de hidratação em sistemas aquosos.	21
Figura 2 – Dupla camada e potenciais elétricos desenvolvidos ao redor da partícula.	22
Figura 3 – Esquema das reações de coagulação com sulfato de alumínio.	24
Figura 4 – Diagrama de coagulação típico com sulfato de alumínio.	25
Figura 5 – Diagrama de equilíbrios heterogêneos do hidróxido de alumínio a 25°C.	29
Figura 6 – Diagrama de equilíbrios heterogêneos do $\text{Fe}(\text{OH})_3$	30
Figura 7 – Algumas metodologias de planejamento experimental.....	39
Figura 8 – Superfície de resposta tridimensional plana.....	43
Figura 9 – Superfície de resposta tridimensional não plana.....	44
Figura 10 – Exemplo de um diagrama de Pareto de efeitos padronizados.....	45
Figura 11 – Foto aérea do Açude Gavião, Pacatuba/CE.	46
Figura 12 – Conjunto de mananciais que abastecem a RMF.	47
Figura 13 – Foto aérea da ETA do Açude Gavião.	49
Figura 14 – Principais etapas do processo de tratamento da ETA Gavião.....	50
Figura 15 – Localização do ponto de coleta de água bruta.	52
Figura 16 – Localização do ponto de coleta de água bruta.	52
Figura 17 – Fotografia ilustrativa de ensaio de tratabilidade	57
Figura 18 – pH das amostras antes e após ensaios de jarros.	62
Figura 19 – Turbidez das amostras após ensaios de jarros.....	62
Figura 20 – Efeitos principais para TU_f utilizando PAC.....	64
Figura 21 – Diagramas padronizados de Pareto da turbidez final, para os coagulantes: PAC, sulfato de alumínio e cloreto férrico.....	66
Figura 22 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o PAC como coagulante.	69
Figura 23 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.	70
Figura 24 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o cloreto férrico como coagulante..	71
Figura A.1 – Esquema ilustrado das etapas de tratamento da ETA Gavião.	81

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Coagulantes usualmente utilizados no tratamento de águas de abastecimento.	27
Quadro 2 – Reações de hidrólise a partir das espécies de alumínio a 25°C.	28
Quadro 3 – Reações de hidrólise das espécies férricas a 25°C.	29
Quadro 4 – Padrão de turbidez para a água tratada em ETA.	33
Quadro 5 – Alguns estudos envolvendo otimização do processo de coagulação.....	36
Quadro 6 – Características dos mananciais que abastecem o Açude Gavião.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas de valores dos parâmetros utilizados nos ensaios de tratabilidade.....	55
Tabela 2 – Roteiro para os ensaios de tratabilidade.	56
Tabela 3 – Caracterização das amostras de água utilizadas nos ensaios de tratabilidade.	59
Tabela 4 – Valores obtidos para as variáveis-resposta após os ensaios de tratabilidade.....	61
Tabela 5 – Modelos de 2ª ordem ajustados aos dados de tratabilidade.	68
Tabela 6 – Valores ou faixas ótimas para os fatores investigados.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAGECE	– Companhia de Água e Esgoto do Ceará
DCC	– Delineamento Composto Central
DCCR	– Delineamento Composto Central Rotacional
ETA	– Estação de tratamento de água
IFCE	– Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
LQA	– Laboratório de Processos e Análises Químicas
MSR	– Metodologia da superfície de resposta
PAC	– Policloreto de alumínio ou hidroxiclreto de alumínio
PoC	– Polímero catiônico (auxiliar de coagulação)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	– Parte axial de um DCC
A	– pH inicial
B	– Dosagem de coagulante
C	– Dosagem de auxiliar de coagulação
C%	– Concentração percentual (g/100 mL) das soluções de coagulante ou auxiliar
CE	– Condutividade elétrica
D	– Dosagem de coagulante ou auxiliar de coagulação nos testes de jarros
E_p	– Erro padrão para os efeitos
k	– Número de fatores experimentais
MEA	– Média dos erros absolutos
N	– Número de ensaios
pH_f	– pH da água coagulada e decantada (pH final)
pK_h	– Cologaritmo da constante de hidrólise (equilíbrio)
R	– Número de repetições no ponto central
R^2	– Coeficiente de determinação
s	– Desvio padrão da medida
SDT	– Sólidos dissolvidos totais
TU_f	– Turbidez da água coagulada e decantada (turbidez final)
V	– Volume de solução de coagulante ou auxiliar de coagulação
V_c	– Volume de coagulante em teste de jarros
V_p	– Volume de polímero auxiliar de coagulação em teste de jarros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Tratamento da água para consumo humano	18
3.2 O processo de coagulação.....	19
3.2.1 Natureza das partículas coloidais e os mecanismos da coagulação.....	20
3.2.2 Principais agentes coagulantes	27
3.2.3 Fatores que interferem no processo de coagulação	32
3.2.4 Otimização do processo de coagulação	36
3.3 Planejamento e análise de experimentos	37
3.3.1 Delineamento Composto Central.....	40
3.3.2 Metodologia da superfície de resposta	42
3.3.3 Diagramas de Pareto.....	45
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
4.1 Área de estudo	46
4.1.1 O Açude Gavião	46
4.1.2 A ETA do Açude Gavião.....	48
4.1.3 O Processo de coagulação da ETA Gavião.	51
4.2 Coleta, transporte e armazenamento da água bruta	51
4.3 Caracterização da água do manancial.....	53
4.4 Planejamento experimental com DCCR.....	54
4.5 Ensaio de tratabilidade	56
4.6 Análise estatística e otimização do processo de coagulação	58

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 Coleta e caracterização das amostras de água	59
5.2 Ensaio de tratabilidade	60
5.3 Influência dos fatores e otimização das dosagens de coagulante	63
6 CONCLUSÕES	72
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO A – Esquema de funcionamento da ETA Gavião (Pacatuba/CE)	81

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do ser humano sempre esteve bastante relacionado à disponibilidade hídrica de uma determinada região. Porém, foi na Grécia antiga (460 a.C.) que começaram a surgir às primeiras preocupações com relação à qualidade dos mananciais utilizados para o abastecimento humano. Então, por volta de 1804, na localidade de Paisley, na Escócia, surgiu a primeira estação de tratamento de água (ETA) que se tem notícia, na qual John Gibb construiu um filtro lento de areia (LIBÂNIO, 2010; RITCHER, 2009).

Segundo Libânio (2010), embora a comprovação da água como veículo de doenças remonte somente a meados do século XIX, já era notória a relação intrínseca entre a maior concentração de partículas e a perspectiva da presença de microrganismos precursores de doenças. Complementarmente, Di Bernardo e Dantas (2005) explicam que as águas naturais podem apresentar uma imensa quantidade de substâncias que a tornam imprópria ao consumo humano (e.g., partículas coloidais, substâncias húmicas e outros organismos).

Desta forma, é imprescindível que esta seja bem tratada tornando-a adequada ao consumo (potável). Segundo Libânio (2010), as impurezas presentes na água, em função de sua natureza elétrica e dimensões, podem apresentar-se na forma coloidal, dissolvida ou suspensa, conferindo cor verdadeira e turbidez às águas naturais. Ressalte-se que a predominância de um desses aspectos influenciará significativamente o processo de coagulação, seja na dosagem ou no pH ótimo para esta etapa do tratamento de águas.

Segundo Pivelli (2000), a carga elétrica que se manifesta na superfície das partículas coloidais é chamada carga elétrica primária. Ela pode ser originada da dissociação de grupos reativos presentes nas extremidades das moléculas contidas na estrutura da micela do coloide, ou simplesmente pela adsorção seletiva de íons dispersos na água.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), entre os diversos processos de tratamento de água, a coagulação química é um dos mais indicados para esta finalidade. Libânio (2010) explica ainda que termo tem origem latina, significa converter em sólido, e só passou a ser utilizado em 1844, derivado do francês *coagulation*. A coagulação é uma etapa do tratamento de águas de abastecimento que ocorre rapidamente, normalmente em poucos segundos.

As concentrações dos agentes coagulantes e dos polímeros auxiliares são da ordem de 1% a 5%, consideradas, assim, muito baixas. Por este motivo, o agente coagulante deve ser distribuído por toda a massa de água a ser tratada o mais rapidamente possível, o que pode ser realizado aplicando esses compostos em regiões com elevada turbulência, normalmente em unidades denominadas de mistura rápida ou com resalto hidráulico.

Vale salientar que o processo de coagulação também depende fundamentalmente das características da água a ser tratada (condutividade elétrica, temperatura, alcalinidade, pH, turbidez, cor verdadeira, tamanho e distribuição das partículas suspensas e em estado coloidal e em suspensão) e que as mesmas devem ser avaliadas através dos ensaios de tratabilidade (testes de jarros) para verificar as condições em que o processo da coagulação vai fornecer melhores resultados de eficiência.

Considera-se que este é um ponto fundamental do tratamento das águas, pois as características do manancial mudam com o decorrer do tempo, e estimar as condições otimizadas da coagulação nem sempre é uma tarefa fácil e que se não for bem planejada pode gerar um número excessivo de ensaios laboratoriais, os quais não necessariamente demonstram as verdadeiras condições otimizadas da coagulação.

De acordo com Pereira Filho (2002) *apud* Cunico *et al.* (2008), a imensa quantidade de informações geradas durante uma pesquisa científica fez com que as ferramentas estatísticas se tornassem indispensáveis para a devida exploração e entendimento das mesmas. Entre as diversas metodologias usadas na estatística, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA, MORAIS, NAGATA, 2005). Além disso, é de suma importância avaliar também a interação que ocorre entre as variáveis de um determinado processo, visto que essa relação entre os parâmetros químicos torna-se ainda mais pronunciada.

Portanto, a obtenção de modelos matemáticos para otimizar um determinado processo tem se tornado uma tendência para aumentar a eficiência dos mais diversos campos da tecnologia. No caso do tratamento de águas de abastecimento, avaliar os fatores relacionados a este processo por intermédio da utilização da estatística multivariada, com dados dos ensaios de tratabilidade das águas de mananciais, poderá ser uma ferramenta bastante útil numa ETA para a otimização da dosagem de agentes coagulantes.

Considerando o exposto, o presente trabalho procurou realizar um planejamento fatorial (delineamento composto central rotacional) com o intuito de fornecer, a partir da análise de superfícies de resposta, um modelo de 2ª ordem, que após validação estatística, pudesse ser utilizando na otimização rápida e eficiente de parâmetros do processo da coagulação da ETA localizada no Açude Gavião, pactauba/CE, a partir de dados de qualidade da água bruta do manancial, facilmente mensuráveis em laboratório.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um modelo de 2ª ordem para predição da dosagem ótima de agentes coagulantes no processo de tratamento de águas para o abastecimento humano da ETA do Açude Gavião, Pacatuba/CE para a melhoria da qualidade da água coagulada e decantada, a partir de parâmetros de qualidade da água bruta do manancial, utilizando delineamento composto central rotacional e análise de superfície de resposta na avaliação de ensaios de tratabilidade.

2.2 Específicos

- Determinar e avaliar parâmetros de qualidade da água bruta do Açude Gavião, Pacatuba/CE, de modo a planejar ensaios de tratabilidade por meio de um delineamento composto central rotacional.
- Determinar e avaliar parâmetros de qualidade da água do Açude Gavião, após coagulada e decantada em ensaios de tratabilidade, bem como as respectivas dosagens de coagulantes e de polímero auxiliar de coagulação utilizadas nestes ensaios.
- Avaliar os resultados dos ensaios de tratabilidade realizados por meio de métodos estatísticos uni- e multivariados, fatores e características que influenciam a eficiência do processo de coagulação, a partir de dados de qualidade da água bruta e da água decantada, como também das dosagens dos diferentes tipos de coagulantes no processo.
- Desenvolver modelos de 2ª ordem e obter superfícies de resposta para otimização das dosagens de coagulante e de auxiliar de coagulação, a partir de dados de qualidade de água, nas condições de operação da ETA Gavião, Pacatuba/CE.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento da água para consumo humano

O tratamento de água de abastecimento é um conjunto de procedimentos físicos e químicos que são aplicados na água para que esta fique em condições adequadas para o consumo (BRASIL, 2011). De modo resumido, o tratamento da água consiste na remoção de: partículas suspensas e coloidais; matéria orgânica; microrganismos e outras substâncias deletérias à saúde humana. Para tanto, na potabilização das águas naturais, as tecnologias de tratamento apresentam basicamente três fases nas quais processos e operações unitárias estão inseridos: clarificação, filtração e desinfecção (LIBÂNIO, 2010; DI BERNARDO, DANTAS, 2005; SINCERO, SINCERO, 2003).

Assim, podem ser relacionados como os processos e operações predominantemente utilizados no tratamento da água para consumo humano os seguintes:

- a) **Coagulação (mistura rápida):** processo que objetiva essencialmente a desestabilização das partículas coloidais e suspensas através de uma combinação de ações físicas e reações químicas entre a água e suas impurezas e um agente coagulante;
- b) **Floculação (mistura lenta):** operação na qual as partículas coloidais desestabilizadas são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica;
- c) **Decantação (sedimentação):** operação de separação sólido-líquido que tem como força propulsora a ação da gravidade, e que, no tratamento de água para consumo, objetiva minimizar o afluxo de particulados às unidades de filtração;
- d) **Filtração:** operação de separação sólido-líquido utilizada na remoção de material particulado presente na fase líquida que, eventualmente, não ficou retido na decantação;
- e) **Desinfecção:** processo em que normalmente são aplicados na água compostos clorados ou de ozônio para eliminar microrganismos causadores de doenças.

Em algumas situações podem ser necessários alguns processos complementares como: a correção do pH, com a finalidade de adequação para consumo humano etc. Ressalte-se que no Brasil, a fluoretação é uma etapa importante no tratamento das águas de abastecimento, visto que a população consegue obter o flúor, elemento essencial à prevenção da cárie dentária, por intermédio do consumo dessa água fluoretada.

Maiores detalhes sobre as etapas do tratamento de água para consumo humano podem ser obtidas em Di Bernardo e Dantas (2005), Libânio (2010) e Ritcher (2009).

Desta forma, o tratamento de água para consumo fornece múltiplas barreiras para proteger a saúde pública através da remoção de microrganismos e substâncias químicas naturais ou antrópicas que podem causar doenças aos usuários. A remoção de turbidez e cor é um componente muito importante na produção de uma água aceitável do ponto de vista estético e sanitário (MAIER, MORGAN, CHOW, 2004; LIBÂNIO, 2010).

Ressalte-se que, entre as etapas necessárias ao tratamento de águas de abastecimento humano, a coagulação assume uma importância ainda maior, pois, como explica Di Bernardo e Dantas (2005), o desempenho de qualquer tecnologia depende, essencialmente, dessa etapa, que se não for eficiente, prejudicará os processos subjacentes e principalmente, a filtração.

3.2 O processo de coagulação

Conforme explicam Di Bernardo e Dantas (2005), a coagulação é empregada para a remoção de materiais em suspensão ou coloidais. Os coloides são partículas que tem dimensões nanométricas e causam cor e turbidez. Essas partículas não sedimentam e não são removidas pelos processos físicos convencionais.

Segundo Pavanelli (2001), a história da coagulação da água é bem antiga. No Egito, por exemplo, já eram utilizadas farinhas de fava e de amendoim para a remoção das partículas coloidais presentes na água. Na Índia, por exemplo, passaram a usar nozes moídas para tal finalidade; e na China, o alúmen, um sulfato duplo de alumínio e potássio, que mais tarde seria o precursor dos modernos coagulantes, também era utilizado para potabilizar a água. Até que por volta de 1853, na Inglaterra, J. Simpson fez as primeiras tentativas de coagulação em larga escala com o sulfato de alumínio.

Gomes (2012) explica que:

A coagulação é o resultado de dois fenômenos: [...] o primeiro fenômeno é caracterizado pela reação entre o coagulante e a água. No segundo fenômeno, o contato das cargas hidrolisadas positivas com as partículas de impurezas provoca a neutralização de parte da carga superficial destas, provocando uma desestabilização que promove a aglomeração (coagulação) das impurezas, facilitando sua remoção através de sedimentação, flotação ou filtração rápida.

Assim, dada sua importância, a coagulação das águas destinadas ao consumo humano tem sido objeto de extensivas pesquisas, pois quando esse processo é usado, o sucesso das outras etapas em uma ETA depende, muitas vezes, de uma coagulação bem sucedida (RITCHER, 2009).

3.2.1 Natureza das partículas coloidais e os mecanismos da coagulação

Os coloides são partículas coloidais de origem mineral ou biótica, incluindo algas, protozoários, bactérias e vírus, de dimensões microscópicas, dispersas em um material, onde elas se encontram numa faixa de tamanhos entre 1 nm e 1 μ m (RICHTER, 2009).

A dupla camada elétrica da superfície coloidal proporciona às partículas uma grande estabilidade, impedindo o agrupamento das mesmas, devido às fortes forças de repulsão das cargas elétricas superficiais das partículas coloidais.

As partículas coloidais têm uma área superficial específica muito elevada e consequentemente seu comportamento na suspensão é determinado na maior parte pelas suas propriedades de superfície (CASEY, 1997 *apud* DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam ainda que:

Do ponto de vista energético, algumas partículas coloidais são termodinamicamente estáveis e denominadas [coloides] reversíveis, incluindo as moléculas de detergente ou sabão (micelas), proteínas, amidos e alguns polímeros de grande cadeia. Outros [coloides], termodinamicamente instáveis, são denominados irreversíveis, como argilas, óxidos metálicos, microrganismos etc., e estão sujeitos à coagulação. Alguns [coloides] coagulam rapidamente e outros, lentamente.

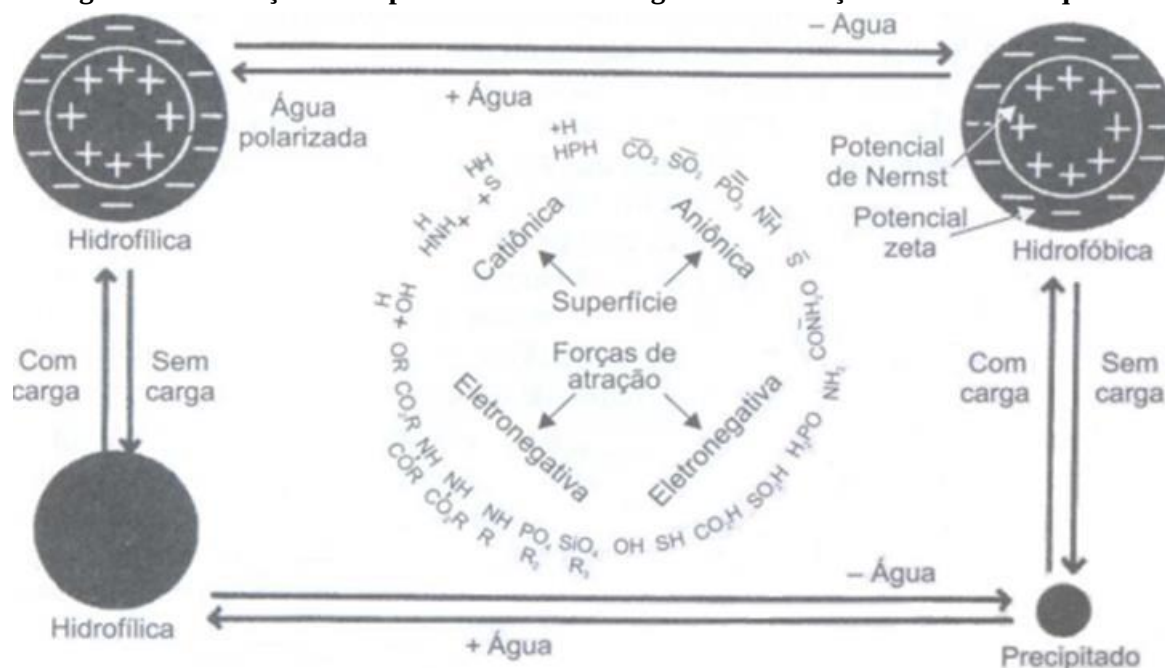
De acordo com Faust e Ally (1998) *apud* Di Bernardo e Dantas (2005), os coloides são estáveis em sistemas aquosos em razão da sua capacidade de hidratação ou da carga eletrostática em sua superfície. Ambos os fenômenos dependem essencialmente da estrutura química e da composição da superfície da partícula na interface com a água. As interações (forças) envolvidas na hidratação de uma partícula coloidal estão sucintamente mostradas na ilustração da Figura 1.

Assim, considerando que as partículas coloidais apresentam cargas em sua superfície, e que elas são predominantemente negativas, deve-se destacar a importância da mobilidade eletroforética¹ na avaliação da magnitude da carga das partículas coloidais presentes na água constituindo-se juntamente com os potenciais elétricos específicos em importantes parâmetros de controle do processo da coagulação.

Richter (2009) explica que três fatores favorecem o desenvolvimento de carga negativa: a distribuição de substâncias que constituem a estrutura do cristal natural; as reações químicas na superfície e a adsorção de íons.

¹ A mobilidade eletroforética resulta do fenômeno da eletroforese e consiste no movimento de migração que sofrem as partículas coloidais, para um dos polos elétricos criados no interior de uma dispersão coloidal, onde se colocaram dois eletrodos os quais passam uma corrente elétrica (LEME, 1990).

Figura 1 – Interação entre partícula coloidal e água de hidratação em sistemas aquosos.



Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005).

Segundo Pivelli (2000) à medida que a partícula coloidal manifesta sua carga primária, passa em seguida a atrair íons de carga contrária (contra-íons), formando um campo eletrostático ao redor do núcleo da partícula e de sinal contrário ao da carga primária. E quanto mais próximo o contra-íon estiver da superfície da partícula, maior a força de atração. Assim, forma-se uma primeira camada de contra-íons que, na teoria da dupla camada de Stern, chama-se camada compacta.

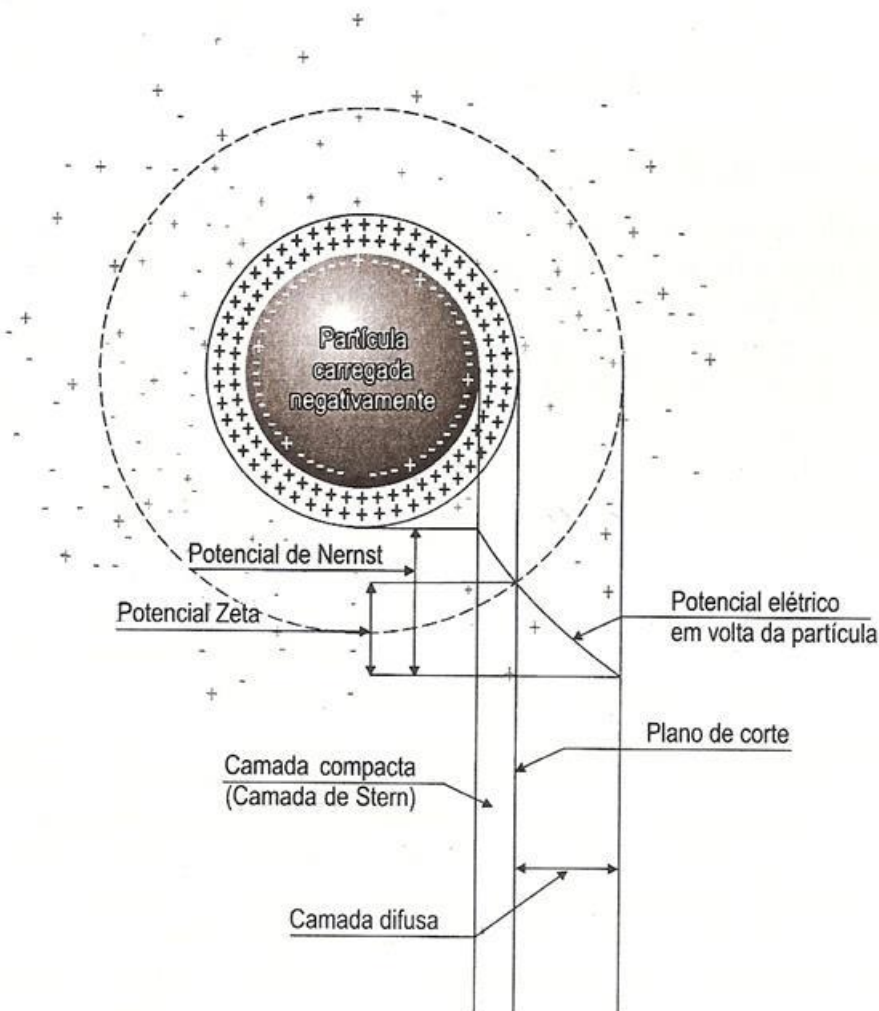
Assim, ao redor das partículas, íons de carga oposta à da superfície dos coloides são atraídos por ela, formando uma camada denominada compacta ou aderida. Adicionalmente, íons de mesma carga da camada compacta são repelidos e formam a camada difusa, mantida próxima à superfície da partícula pelas forças eletrostáticas (RICHTER, 2009).

A concentração de íons em volta do coloide diminui conforme aumenta a distância da superfície das partículas. Esse decrescimento sugere a ocorrência de potenciais elétricos, dentre eles o potencial de Nernst² da partícula coloidal, o potencial máximo desenvolvido no sistema, e o potencial zeta³ (Hanh, Stumm, 1968 apud Libânio, 2010). A Figura 2 ilustra as camadas elétricas ao redor de uma partícula coloidal e os correspondentes potenciais elétricos envolvidos.

² Potencial de Nernst: é o valor de potencial que impede a difusão efetiva de íons, em qualquer direção, através das camadas compacta e difusa coloidal.

³ Potencial Zeta: energia eletrostática a ser aplicada capaz de deslocar um íon de mesmo sinal do ponto mais remoto da camada difusa à superfície da camada compacta.

Figura 2 – Dupla camada e potenciais elétricos desenvolvidos ao redor da partícula.



Fonte: LIBÂNIO (2010).

Desta forma, a problemática no tratamento de águas é que o caráter elétrico negativo dessas substâncias coloidais, resultado da adsorção de íons presentes na água, faz com que as mesmas não se aproximem umas das outras, dificultando a sua remoção. Portanto, para retirá-las da água faz-se necessário desestabilizar a dupla camada elétrica dessas impurezas.

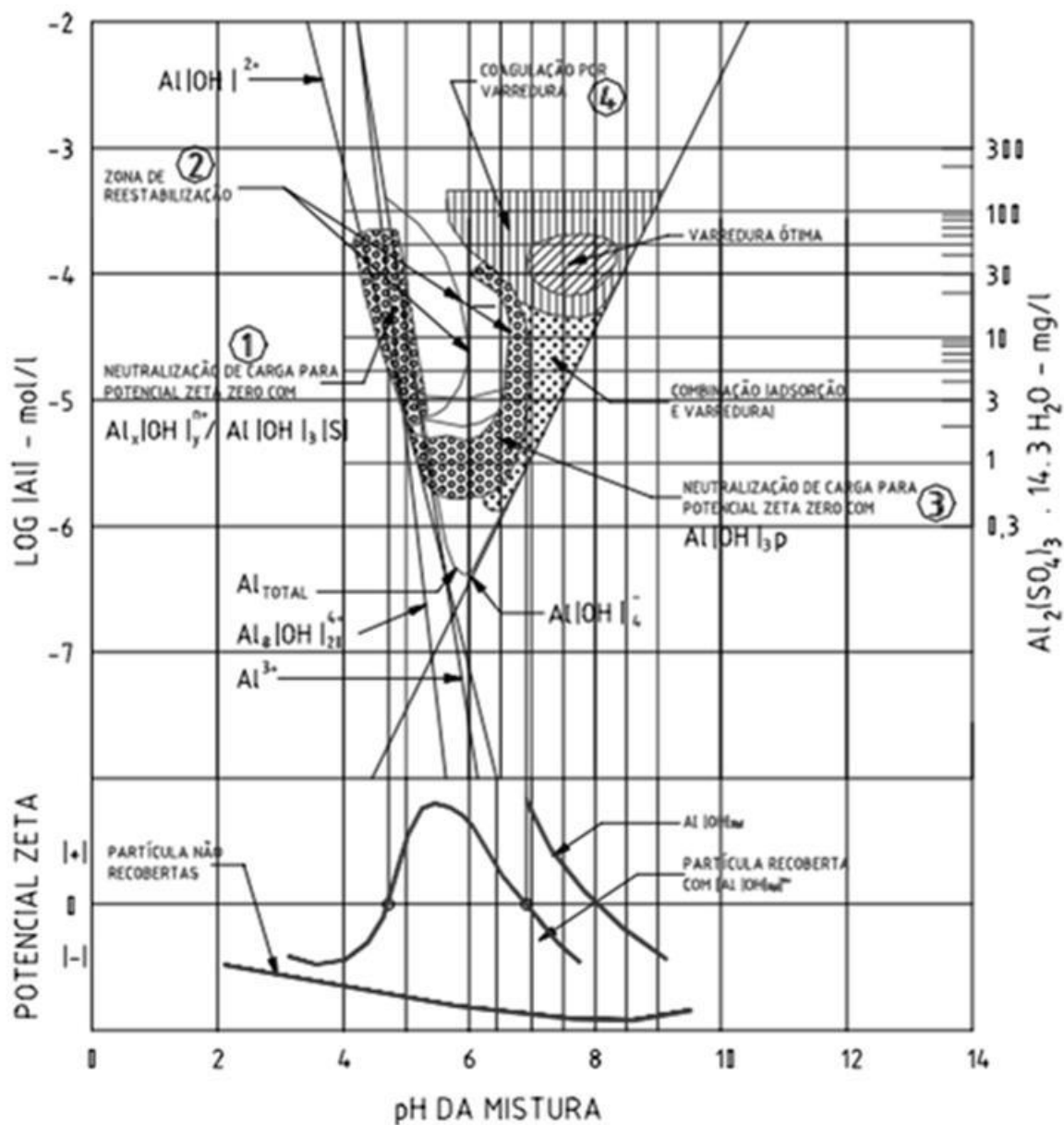
Então, conforme explicam Di Bernardo, Di Bernardo e Centurione Filho (2002), ao se buscar a desestabilização das partículas e a quebra dos potenciais elétricos mencionados, alguns mecanismos, que facilitem a aglomeração das partículas e a sua posterior remoção pela ação da gravidade (decantação), devem ser promovidos:

- a) **Compressão da camada difusa:** esse mecanismo se baseia na adição de íons (eletrólitos) de carga positiva para aumentar a concentração iônica, ocasionando a redução da espessura da dupla camada e da magnitude do potencial zeta. Isso permitirá a aproximação das partículas (LIBÂNIO, 2010). De acordo com Di Bernardo (1993):

Os principais aspectos relacionados ao fenômeno de compressão da dupla camada são: i) a quantidade de eletrólitos necessária para conseguir a coagulação é praticamente independente da concentração de [coloides] na água; ii) nesse mecanismo, não é possível causar a reversão de carga dos [coloides] (reestabilização), independentemente da quantidade de eletrólitos adicionada.

- b) **Adsorção-neutralização:** esse processo ocorre logo após a dispersão do coagulante na água e as sucessivas reações de hidrólise. A carga positiva das espécies hidrolisadas permitirá que elas sejam adsorvidas pela superfície do coloide. Diferentemente do mecanismo anterior, na adsorção-desestabilização pode haver a reestabilização da suspensão, e a dosagem de coagulante é diretamente proporcional à concentração da área superficial das partículas. Este mecanismo é indicado para coagulação em estações de filtração direta de escoamento ascendente e descendente, devido à baixa velocidade de sedimentação dos microflocos (LIBÂNIO, 2010). Já o mecanismo mais adequado para as tecnologias de tratamento por filtração rápida é o mecanismo de neutralização de cargas, já que não há formação de flocos grandes, mas somente partículas desestabilizadas a serem retidas no filtro (DI BERNARDO, 2003). A Figura 3 ilustra esse e outros mecanismos para o coagulante sulfato de alumínio. Essa característica é importante no caso da água do Açude Gavião, Ceará, visto que este manancial possui uma elevada quantidade de algas, quase sempre é superior a 200.000 células/mL, e que por causa desse fator o processo de coagulação/floculação não consegue formar flocos pesados para serem removidos pelo processo de decantação (SALES *et al.*, 2005).
- c) **Varredura ou arraste:** nesse processo ocorre a formação de precipitados do metal, que envolverão os coloides, provocada pela maior dosagem de coagulante em uma faixa de pH ótima de coagulação. A Figura 3 também ilustra a mecanismo da varredura (arrasto) para o coagulante sulfato de alumínio. Conforme explica Libânio (2010), quando se deseja remover impurezas por floculação e sedimentação antes da filtração, este mecanismo é recomendado. Estudos realizados com águas de cor verdadeira elevada e águas com cor verdadeira baixa em relação à turbidez concluíram que: a região de varredura é caracterizada por valores de pH e dosagens de coagulante mais elevados e variando numa faixa maior quando comparada à região da adsorção-neutralização (DI BERNARDO, DI BERNARDO, CENTURIONE FILHO, 2002).

Figura 4 – Diagrama de coagulação típico com sulfato de alumínio.



Fonte ARMITHARAJAH (1989) apud PAVANELLI (2001).

Na Região 1 do citado diagrama (Figura 4) ocorre a neutralização de cargas das partículas coloidais pelas espécies hidrolisadas de alumínio, que são adsorvidas na superfície dos coloides. O potencial zeta se aproxima de zero, para o valor de pH da ordem de 4,8 e dosagem de sulfato de alumínio de 10 a 70 mg/L, caracterizando o ponto isoelétrico dos coloides recobertos com espécies hidrolisadas (DI BERNARDO, DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, 2002).

A Região 2 do diagrama é chamada de zona de reestabilização, na qual o potencial zeta é positivo e pH maior do que 4,7; os coloides também se tornam positivos. A delimitação superior da região de reestabilização inicia-se a região de desestabilização, que tem sido atribuído à presença de íons SO_4^{2-} e ao aprisionamento dos coloides reestabilizados em complexos de sulfato do tipo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^+$. Nessas condições, a eficiência da floculação e ou da filtração é relativamente baixa (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A Região 3, também denominada corona, de acordo com Amirtharajah e Mills (1982) *apud* Di Bernardo, Di Bernando e Centurione Filho (2002) é a zona em que o mecanismo de coagulação predominante se dá pela neutralização das partículas coloidais pelo hidróxido de alumínio positivo, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. O ponto isoelétrico é atingido novamente (potencial zeta igual a zero) em um valor de pH em torno de 6,8 e dosagem de coagulante de 10 mg/L. Essa região é considerada ideal para a coagulação quando se tem a filtração direta, ascendente ou descendente.

A Região 4 é caracterizada pela formação excessiva de precipitados de hidróxido de alumínio, de modo que as partículas coloidais são aprisionadas nos mesmos. A região é relativamente ampla, englobando a faixa de valores de pH entre 6,0 e 8,0 e dosagens de coagulante superiores a 10 mg/L. A coagulação realizada sob esse mecanismo é recomendada quando se tem o tratamento convencional antecedendo a filtração, pois os flocos obtidos são facilmente removidos nos decantadores ou flotadores (DI BERNARDO, DI BERNARDO E CENTURIONE FILHO, 2002).

Durante a avaliação da eficiência do processo de clarificação das águas de abastecimento, devemos atentar para o fato de que a qualidade da água tem influência direta dos insumos utilizados nas etapas de coagulação e floculação. Coagulantes mais eficientes ajudam a aglomerar melhor os sólidos em suspensão, ajudando a produzir menos lodo nos decantadores e retirando mais sólidos em suspensão que ficam retidos nos filtros (DA SILVA, TORREZÃO, 2011).

3.2.2 Principais agentes coagulantes

A escolha do coagulante frequentemente se pauta em fatores de ordem econômica, relacionados a sua adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores. Ao longo das últimas décadas, diversos sais têm sido utilizados como coagulantes, basicamente sais de ferro e de alumínio, e, mais raramente, alguns polímeros orgânicos que também são empregados como coagulantes primários (CARVALHO, 2008; GUEDES *et al.*, 2004; DEMPSEY, 1984 *apud* MORAES, 2004). De maneira geral, estes sais produzem hidróxidos e ou compostos orgânicos naturais ou sintéticos de longa cadeia molecular, os polieletrólitos.

Carvalho (2008) explica ainda que os processos convencionais de tratamento de água utilizam coagulantes químicos que podem ser classificados como coagulantes ácidos e coagulantes básicos. O manual da Agência Nacional de Águas afirma que os insumos mais utilizados para a etapa de coagulação das ETA são: o sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$; o sulfato ferroso, $FeSO_4$; o sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$; o cloreto férrico, $FeCl_3$, e o aluminato de sódio, $NaAlO_2$ (DA SILVA, TORREZÃO, 2011). Da Silva e Torrezão (2011) acrescentam ainda que além dos insumos citados, um produto tem se destacado por suas vantagens tecnológicas é o policloreto de alumínio (PAC), cuja fórmula genérica pode ser escrita como: $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$. As ações coagulantes dos principais agentes de coagulação utilizados comercialmente estão sumarizadas no Quadro 1.

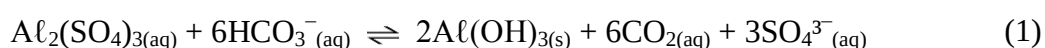
Quadro 1 – Coagulantes usualmente utilizados no tratamento de águas de abastecimento.

COAGULANTE	FUNÇÃO
$Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ e PAC	Cátions polivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} etc.) neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas, e os hidróxidos metálicos, e.g., $Al_2(OH)_3$, ao adsorverem os particulados, geram uma floculação parcial.
Polímeros aniônicos e não iônicos	Geração de “pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero, gerando flocos de maior diâmetro.
Polímeros catiônicos	Neutralização das cargas elétricas superficiais que envolvem os sólidos suspensos e incremento do tamanho dos flocos formados (via formação de pontes). Usualmente utilizado no tratamento de lamas orgânicas.
Policátions	São polieletrólitos catiônicos de baixo peso molecular, os quais possuem como função principal a neutralização das cargas elétricas superficiais e aumento do tamanho dos flocos. Utilizado em substituição aos floculantes inorgânicos convencionais.

Fonte: CARVALHO (2008).

Devido à sua importância para o presente estudo, algumas características importantes dos agentes coagulantes cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC são apresentadas a seguir:

a) **Sulfato de alumínio:** os sais de alumínio reagem com a alcalinidade formando hidróxidos que desestabilizam os coloides, promovendo, assim, a clarificação da água. Estas propriedades do alumínio como clarificador de águas, já eram conhecidas pelos antigos egípcios e gregos (CARVALHO, 2008). O sulfato de alumínio, especificamente, é a substância química mais amplamente utilizada para coagulação dos suprimentos públicos de água, devido à excelente formação de flocos, seu baixo custo, e a facilidade de transporte e de manuseio (CARVALHO, 2008; FRANCO, 2009). A reação, precursora da formação dos flocos, entre o coagulante e a alcalinidade natural das águas naturais está representada na Equação (1).



Assim, conforme expõe Pavanelli (2001), a adição deste coagulante nas águas de mananciais de abastecimento pode resultar, dependendo do pH desta água bruta, no surgimento de distintas espécies hidrolisadas. As reações de formação destas espécies a partir da dissociação aquosa do $\text{Al}(\text{OH})_3$, a 25°C, estão equacionadas no Quadro 2, juntamente com os valores do cologaritmo das constantes de hidrólise (pK_h) correspondentes. Estas equações (2 a 7) podem ser utilizadas na elaboração do diagrama de solubilidades para espécies de alumínio, ilustrado na Figura 5.

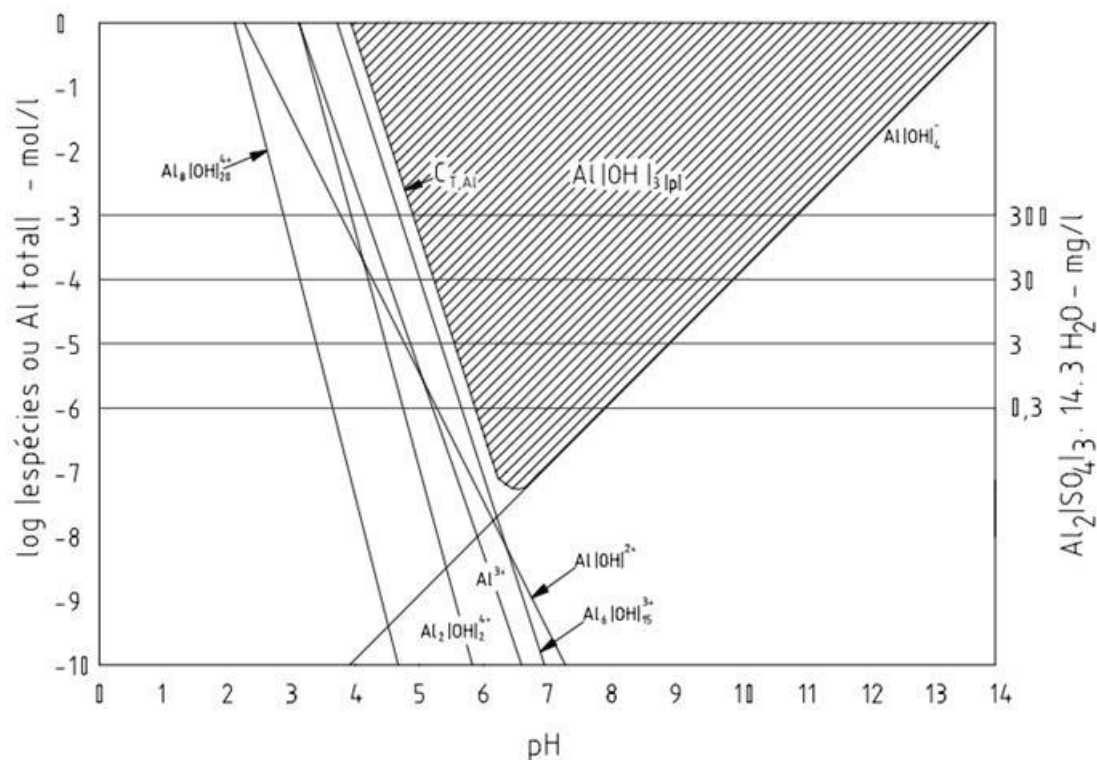
Quadro 2 – Reações de hidrólise a partir das espécies de alumínio a 25°C.

EQUAÇÃO QUÍMICA				pK_h
$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	32,34 (2)
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	5,02 (3)
$2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}_{(\text{aq})}$	$+ 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	6,27 (4)
$6\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 15\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	47,00 (5)
$8\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 20\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{5+}_{(\text{aq})}$	$+ 20\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	68,70 (6)
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons$	$\text{Al}(\text{OH})_4^{-}_{(\text{aq})}$	$+ 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$	23,57 (7)

Fonte: Este estudo.

Observa-se, então, que o sulfato de alumínio é capaz de promover a coagulação efetiva em faixas de pH entre 5,5 e 8,0. Ainda, conforme destacado por Menezes (2011), dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH relativamente altos favorecem o mecanismo de varredura (melhor remoção de turbidez), enquanto que dosagens menores promovem uma coagulação predominantemente por neutralização de cargas e adsorção (melhor remoção de cor). Contrariamente, no tratamento de águas que possuam cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal com sulfato de alumínio deverá ser mais baixo, em torno de 5,0 a 6,0, para uma potabilização mais eficiente (AMIRTHARAJAH, 1989 *apud* CAMPOS, DI BERNARDO, VIEIRA, 2005; CARVALHO, 2008).

Figura 5 – Diagrama de equilíbrios heterogêneos do hidróxido de alumínio a 25°C.



Fonte DI BERNARDO (1993).

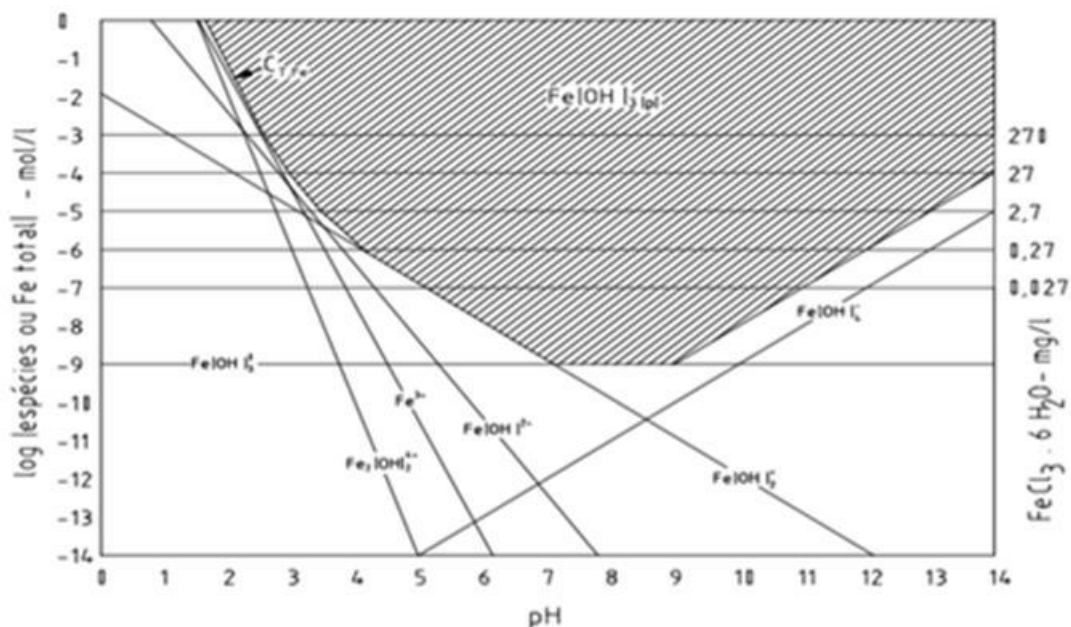
- b) **Cloreto férrico:** este coagulante pode ser encontrado na forma líquida ou sólida. Em razão de suas propriedades corrosivas, sua manipulação exige cuidados especiais, como a utilização de equipamentos de segurança e recipientes anticorrosivos para o armazenamento. Magnan (2010) explica que as reações de hidrólise oriundas da adição do cloreto férrico às águas naturais produzem os hidróxidos responsáveis pela ação coagulante deste sal de ferro. No Quadro 3 estão apresentadas as equações (8 a 13) de tais reações a 25°C, como também os valores de pK_h correspondentes. Também, um útil diagrama das espécies hidrolisadas de ferro em função do pH, elaborado por Di Bernardo (1993), é reproduzido na Figura 6.

Quadro 3 – Reações de hidrólise das espécies férricas a 25°C.

EQUAÇÃO QUÍMICA				pK_h	
$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ 3\text{OH}^{-}_{(aq)}$	37,50	(8)
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe(OH)}^{2+}_{(aq)}$	$+ \text{H}^{+}_{(aq)}$	3,00 (9)
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe(OH)}_2^{+}_{(aq)}$	$+ 2\text{H}^{+}_{(aq)}$	6,40 (10)
$2\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}_{(aq)}$	$+ 2\text{H}^{+}_{(aq)}$	3,10 (11)
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe(OH)}_2^{-}_{(aq)}$	$+ 4\text{H}^{+}_{(aq)}$	23,50 (12)
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$+ 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe(OH)}_{3(aq)}$	$+ 3\text{H}^{+}_{(aq)}$	13,50 (13)

Fonte: Este estudo.

Figura 6 – Diagrama de equilíbrios heterogêneos do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Fonte DI BERNARDO (1993).

A agregação das partículas presentes na água tratada que resultam na floculação é resultante predominantemente da neutralização das cargas negativas dos sólidos da água pelos complexos de ferro dotados de carga positiva (FRANCO, 2009). Ressalte-se que, para águas brutas com valores baixos de pH ou com alcalinidade e valores de pH elevados, os sais férricos geralmente tem uma eficiência melhor na remoção do carbono orgânico que os coagulantes à base de alumínio. Ademais, a utilização do FeCl_3 , em elevados valores de pH, diminui drasticamente a turbidez e a demanda bioquímica de oxigênio⁴ da água, elimina fosfatos e uma boa parte de metais pesados. (DI BERNARDO, 2003; PAVANELLI, 2001; VOLK *et al.*, 2000). É importante mencionar também que o cloreto férrico apresenta cerca de duas vezes mais carga positiva por peso seco que o sulfato de alumínio. Assim, espera-se que a remoção de cor ou de turbidez presente na água seja alcançada com metade da dosagem do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. A despeito disso, as diferenças quanto à superfície específica, a afinidade entre os hidróxidos e as impurezas removidas, bem como a densidade dos flocos resultantes são algumas hipóteses utilizadas para diferenciar o comportamento, as vantagens e desvantagens de ambos os coagulantes no tratamento de águas de mananciais (CROZES *et al.*, 1995 *apud* DI BERNARDO, 2003).

⁴ Demanda bioquímica de oxigênio: corresponde à quantidade de oxigênio consumido na degradação da matéria orgânica no meio aquático por processos biológicos, sendo expresso em miligramas de O_2 por litro de água.

- c) **Policloreto de alumínio:** este agente coagulante, também conhecido como hidroxicloreto de alumínio, é essencialmente um complexo polinuclear de íons de alumínio polymerizados, um tipo de polímero inorgânico de alto peso molecular (DA SILVA, TORREZÃO, 2011). O PAC é, na maioria das situações, um coagulante superior ao sulfato de alumínio. Sua eficácia na eliminação das substâncias coloidais é 1,2 a 1,5 vezes maior, em média, a dos outros sais de alumínio comumente utilizados, para uma mesma dosagem em íon Al^{3+} , como também provoca uma menor variação do pH do meio tratado que os coagulantes tradicionais (e.g., sulfato de alumínio, cloreto férrico), reduzindo custos para correção do mesmo (PAVANELLI, 2001). Adicionalmente podem ser relacionadas algumas outras vantagens do uso do PAC como coagulante (DA SILVA, TORREZÃO, 2011): é efetivo numa larga faixa de pH; forma flocos grandes, rígidos e densos, elevando a velocidade de decantação; melhor relação custo benefício etc. Segundo Magnan (2010), devido ao seu estado pré-polimerizado e à característica de sua estrutura molecular condensada, com pontes de oxigênio entre os átomos de alumínio, o hidroxicloreto de alumínio apresenta vantagens na floculação em relação aos demais coagulantes inorgânicos (19 não prepolimerizados), principalmente pela maior concentração do elemento ativo (Al_2O_3). Di Bernardo (2003) ainda cita estudos comparativos entre o sulfato de alumínio e o PAC, destacando que o PAC apresentou maior estabilidade das espécies hidrolisadas, as quais foram mais efetivas para a desestabilização das partículas e necessitaram de menor tempo para iniciar a agregação, possibilitando a aplicação de menor dosagem do PAC para obter a mesma qualidade de água, quando comparado ao sulfato de alumínio.
- d) **Polímeros:** são compostos químicos orgânicos ou inorgânicos de massa molar elevada, resultantes de reações de polimerização, constituídos, em sua maioria, por átomos não pesados, como carbono, nitrogênio e silício (MARINHO, 2005 apud NOVAIS, 2012), normalmente utilizados como auxiliares de coagulação. Os polímeros sintéticos são lineares e solúveis em água e sua carga elétrica pode ser negativa (aniônica), positiva (catiônica) ou não iônica. Um polímero aniônico atrairá cargas positivas (sais e hidróxidos metálicos), enquanto um polímero catiônico (PoC) se ligará a cargas negativas (silicatos ou substâncias orgânicas) (DI BERNARDO, DI BERNARDO, CENTURIONE FILHO, 2002). Mais especificamente os polímeros sintéticos catiônicos também podem funcionar como coagulantes primários, agindo por neutralização de cargas ou adsorção e formação de pontes, ou ambos os mecanismos, com a vantagem de não influenciar o pH

nem a alcalinidade da água tratada (DI BERNARDO, DI BERNARDO, FROLLINI, 2000; LEME, 1990). Di Bernardo, Di Bernardo e Frollini (2000) citam adicionalmente as seguintes vantagens para o uso de polímeros no processo de tratamento das águas de abastecimento: redução no consumo de coagulante primário; redução no volume de lodo no decantador; aumento no tempo da carreira de filtração; aumento da eficiência da desinfecção, aumento da flexibilidade da operação da estação de tratamento de água etc. Mencione-se que os polímeros ideais para a filtração direta são catiônicos com baixo e médio peso molecular (10.000 a 100.000) e em geral requerem mistura rápida com gradiente de velocidade de 300 a 600 s⁻¹ e tempo de mistura entre 3 e 8 minutos (YEH, GHOSH, 1981 *apud* SALES, 2005). Di Bernado (2003) enfatiza, ainda, que a massa molecular, a estrutura e a densidade de carga do polímero influencia diferentemente a eficiência do processo de tratamento, de acordo com a qualidade da água bruta. Assim, o tipo de polímero deve ser escolhido a partir de investigações experimentais.

Complementarmente, muitos estudos recentes na área de tratamento de águas de abastecimento têm investigado a viabilidade de utilizar compostos orgânicos naturais no processo de coagulação química. Esses coagulantes, tipicamente polieletrólitos, são compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001 *apud* CARVALHO, 2008). Mencione-se que, conforme explica Carvalho (2008), o interesse pelo estudo de coagulantes naturais para clarificar água não é uma ideia atual. Em vários países asiáticos, africanos e sul-americanos, inúmeras plantas já são utilizadas como coagulantes/floculantes naturais.

3.2.3 Fatores que interferem no processo de coagulação

A caracterização da qualidade da água é primordial para a determinação da situação do manancial de abastecimento e, conseqüentemente, da tecnologia adequada de tratamento a ser aplicada. Além de servir para avaliar a eficiência dessa tecnologia de tratamento (HELLER, VALTER, 2010; LIBÂNIO, 2010).

Segundo Gomes (2012), as principais características físicas utilizadas para avaliar a qualidade das águas de abastecimento humano envolvem a turbidez, cor, temperatura e condutividade elétrica e que tais características tem influência direta no processo de coagulação química e, conseqüentemente, na otimização do mesmo. Algumas dessas propriedades são sucintamente descritas a seguir:

- a) **Turbidez:** é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma dada quantidade de água, conferindo uma aparência turva à mesma. É devida à presença de partículas em suspensão ou em estado coloidal, as quais podem apresentar uma ampla faixa de tamanhos. A turbidez pode ser causada principalmente por areia, argila e microrganismos, em geral (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Como tem relação direta com a quantidade de compostos em suspensão na água, este parâmetro tem se caracterizado como critério de qualidade da água, tanto nas fontes de abastecimento, como nos processos de tratamento e sistemas de distribuição (MONTTOYA *et al.*, 2011), uma vez que sua medição é rápida, econômica e fácil de interpretar para os operadores das ETA (BURLINGAME, PICKEL, ROMAN, 1998 *apud* MONTTOYA *et al.*, 2011). Montoya *et al.* (2011) também enfatizam que mudanças repentinas na turbidez da água bruta requerem rápidas adaptações das tecnologias de tratamento. A *United States Environmental Protection Agency* (1998) recomenda que a turbidez da água na saída de cada uma das unidades de clarificação deve ser inferior a 2 uT, de modo a minimizar a carga de partículas que atingem os filtros e otimizar o seu funcionamento. Já a legislação brasileira (BRASIL, 2011) especifica o valor máximo permitido (VMP) para a turbidez da água potável na saída da ETA de acordo com a tecnologia de tratamento. O Quadro 4 reproduz os VMP preceituados nesta legislação.

Quadro 4 – Padrão de turbidez para a água tratada em ETA.

TECNOLOGIA DE TRATAMENTO	VMP ^a
Desinfecção (para águas subterrâneas)	1,0 uT
Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta)	0,5 uT
Filtração lenta	1,0 uT

Nota: ^a em 95% das amostras analisadas mensalmente.

Fonte: BRASIL (2011).

- b) **Cor:** mensura a reflexão da luz em partículas dispersas, particularmente aquelas dissolvidas na água. Por muito tempo, o controle deste parâmetro era realizado com o objetivo de atender a padrões estritamente estéticos. No entanto, pesquisas posteriores mostraram que a cor pode indicar a presença de compostos orgânicos, geralmente ácidos húmicos e fúlvicos⁵, resultantes da degradação natural de plantas e animais (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; HELLER, VALTER, 2010; FRANCO, 2009).

⁵ Ácidos húmicos: fração da matéria orgânica, escura e solúvel em meio alcalino, formada por polímeros, compostos aromáticos e alifáticos, e cuja estrutura química é complexa, estável, com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica; ácidos fúlvicos: fração da matéria orgânica, colorida e solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído, formada por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos etc., com peso molecular relativamente baixo, e cuja estrutura química é constituída, sobretudo, por elevado conteúdo de grupos carboxílicos.

- c) **Temperatura:** indica a magnitude da energia cinética das moléculas. Ela influi nas reações de hidrólise do coagulante, eficiência da desinfecção, na solubilidade dos gases, na sensação de odor e sabor, e, assim, no desempenho das unidades de mistura rápida, floculação, decantação e filtração (DI BERNARDO, 2005). Segundo Franco (2009), os mecanismos de coagulação são favorecidos em temperaturas superiores a 10°C, devido à elevação da taxa de colisões entre as partículas em suspensão na água, ao passo que, em temperaturas inferiores a 10°C, a coagulação é prejudicada, dada a dificuldade de ocorrência de colisões entre as espécies hidrolisáveis e as partículas, por conta da menor energia cinética das moléculas de água.
- d) **Condutividade elétrica:** mensura a facilidade com que o meio conduz eletricidade. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a condutividade depende da quantidade de sais dissolvidos na água, sendo proporcional a quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) na água, os quais podem ser estimados rapidamente através desse parâmetro. Ressalta-se que a quantidade de sólidos totais dissolvidos influi diretamente na cinética da coagulação, pois elevados valores de STD aumentam a solubilidade dos precipitados de ferro e alumínio, alterando negativamente a cinética do processo de coagulação.
- e) **pH:** mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma determinada solução. O pH de coagulação é um parâmetro crítico na eficiência do processo. Como o pH resultante depende do coagulante utilizado, da dose aplicada e da alcalinidade presente, há a necessidade do conhecimento desses dados para otimizar o processo, o que geralmente é obtido com ensaios de tratabilidade (RITCHER, 2009). CARVALHO (2008) enfatiza a importância desse parâmetro ao citar que a eficiência da coagulação está diretamente relacionada com o binômio pH-dosagem de coagulante no processo.
- f) **Alcalinidade:** indica a capacidade da água em neutralizar ácidos, mantendo-se tamponada. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a alcalinidade influi consideravelmente na coagulação química, uma vez que os principais coagulantes químicos (e.g., sulfato de alumínio e cloreto férrico) utilizados são doadores de prótons em solução. Assim, se a alcalinidade da água for baixa, a coagulação poderá exigir a adição de alcalinizantes para ajuste do pH. Por outro lado, uma alcalinidade e pH elevados também podem prejudicar o processo de coagulação. Segundo Borba (2001) *apud* Carvalho (2008), os coagulantes convencionais só têm eficiência se a água bruta contiver alcalinidade natural ou adicionada, caso contrário não ocorrerá à coagulação/floculação, devido ao excesso de prótons liberado pelo coagulante.

g) **Parâmetros biológicos:** a estes parâmetros deve-se dar uma atenção especial, visto que alguns microrganismos presentes nas águas de abastecimento podem influenciar, em termos operacionais, a eficiência do processo de coagulação nas ETA. Neste contexto, a quantificação e caracterização das algas nos mananciais é um fator muito importante para a clarificação das águas de abastecimento, pois, de acordo com Sales *et al.* (2005), as reações químicas entre as algas e os coagulantes formam flocos leves e que não sedimentam com facilidade o que pode comprometer o funcionamento das tecnologias de tratamento convencionais. De acordo com Lacerda, Marques e Brandão (1997), a proliferação acentuada de algas em mananciais, devido à crescente utilização de fertilizantes e à descarga de efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, nos corpos d'água, pode levar a enorme sobrecarga nos sistemas de tratamento. Além dos impactos operacionais, a presença de algas na água de abastecimento pode desencadear outros problemas: sabor e odor, aumento dos residuais de coagulante, formação de subprodutos indesejáveis (e.g., trihalometanos), além de corrosão da tubulação. Ainda, resultados citados por Lacerda, Marques e Brandão (1997), a partir de experimentos em escala de bancada, mostraram que, para águas de baixa turbidez e presença significativa de algas, é possível se obter remoções elevadas de algas com o uso da filtração direta, desde que se garanta a eficiência nas etapas de coagulação e de floculação.

Ressalte-se que, conforme afirmam Ma e Liu (2002), a presença de algas causada pela eutrofização das águas superficiais é o problema atual e crescente na produção de água potável, visto que algumas espécies de algas podem causar gosto e odores desagradáveis e obstrução dos filtros. As algas ainda podem gerar subprodutos da desinfecção e, por consequência, a deterioração da qualidade da água de abastecimento. Ademais, a prévia remoção desse conteúdo algal melhora o desempenho do processo da coagulação.

É importante mencionar que, além desse conteúdo algal, a efetiva remoção da matéria orgânica natural também se configura um dos maiores desafios para as modernas indústrias de tratamento de água (YAN *et al.*, 2008). Se a matéria orgânica não for removida de maneira eficiente durante a coagulação, todas as outras etapas do tratamento terão suas eficiências comprometidas. Sendo assim, algumas características das águas superficiais, complementarmente ao tipo de coagulante, dosagem e pH de coagulação, têm sido consideradas como fatores críticos no desempenho do processo de coagulação nas ETA de abastecimento (TRINH, KANG, 2011).

3.2.4 Otimização do processo de coagulação

Nesse momento, deve ser destacado que várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de desenvolver uma coagulação melhorada utilizando coagulantes sintéticos ou naturais com os mais diferentes tipos de águas. Algumas dessas pesquisas, envolvendo a otimização do tratamento de águas usando os coagulantes avaliados neste estudo, como também outros coagulantes não convencionais, estão sumarizadas no Quadro 5.

Quadro 5 – Alguns estudos envolvendo otimização do processo de coagulação.

REFERÊNCIA	OBJETIVO DA PESQUISA
Volk <i>et al.</i> (2000)	Otimizar o processo de coagulação para a remoção de matéria orgânica biodegradável utilizando coagulantes férricos e de alumínio.
Franceschi <i>et al.</i> (2001)	Determinar uma dosagem mínima de sulfato de alumínio que promovesse uma maior remoção da turbidez por meio da técnica de fatoriais fracionados e da avaliação influência das condições de operação e de qualidade de águas superficiais na eficiência do coagulante no processo de coagulação-floculação.
Yan <i>et al.</i> (2006)	Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica dissolvida em águas com elevada alcalinidade e pH, e com turbidez entre 8 e 20 uT, numa ETA no norte da China, utilizando um derivado do PAC, comparativamente ao uso de outros coagulantes comumente usados (cloreto de alumínio, cloreto férrico e PAC).
Santos <i>et al.</i> (2007)	Avaliar o desempenho de cloreto férrico, sulfato de alumínio, sulfato férrico e PAC, isoladamente ou combinados com polímeros catiônicos, na redução de cor aparente, turbidez e fitoplâncton de uma água bruta com pH $7,6 \pm 0,2$, alcalinidade 53 ± 3 mg/L CaCO_3 , cor 10 a 20 uH, turbidez 4,5 uT e 2 a 4.029 organismos/mL de fitoplâncton.
Monteiro, Bergamasco e Konradt-Moraes (2009)	Determinar as melhores remoções de cor e turbidez pelo uso de quitosana como agente de coagulação, a partir da elaboração de diagramas de coagulação.
Fernandes <i>et al.</i> (2010)	Investigar a influência do pH de coagulação e a da dosagem de sulfato de alumínio na morfologia dos flocos formados durante o processo de coagulação, bem como na remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> por filtração direta descendente.
Cao <i>et al.</i> (2011)	Avaliar a influência do pH sobre a eficiência da remoção de turbidez e cor e sobre o crescimento, força de ligação e dimensões dos flocos formados, na coagulação de águas superficiais com elevada alcalinidade, pH levemente básico, turbidez entre 8,4 e 15,5 uT e baixo teor de carbono orgânico dissolvido utilizando o policloreto férrico como agente coagulante, bem como determinar o pH e a dosagem ótima para este processo.
Menezes (2011)	Desenvolver redes neurais artificiais para predizer as dosagens de sulfato de alumínio e alcalinizante (NaOH) de uma ETA com água bruta com valores médios baixos de pH e alcalinidade, e com cor elevada.
Thrin e Kang (2011)	Otimizar a combinação pH e dosagem de coagulante (PAC ou alúmen) no processo de coagulação de águas superficiais (turbidez 7,5-8,5 uT; alcalinidade 80-83 mg CaCO_3 /L; pH 8-9; carbono orgânico dissolvido 3,69-3,76 mg/L), utilizando planejamento experimental com composto central e análise de superfície de resposta.
Gomes (2012)	Testar diversos modelos de redes neurais artificiais na predição das dosagens de coagulante principal, PAC, e polímero catiônico (auxiliar de coagulação) no processo de coagulação química de águas em uma ETA com tratamento por filtração rápida.
Jarvis <i>et al.</i> (2012)	Avaliar o desempenho de sais de zircônio, comparativamente aos sais de ferro e de alumínio, na eficiência e nas propriedades dos flocos produzidos a partir do processo de coagulação.

Fonte: Este estudo.

3.3 Planejamento e análise de experimentos

Para encontrar as condições ótimas dos fatores que influenciam na eficiência da coagulação, normalmente são usados os ensaios com testes de jarros, que são conduzidos pelo método da tentativa e erro que além de consumir muito tempo do pesquisador, é incapaz de revelar as condições ótimas desses parâmetros devido a não observação da interação entre eles (MASON, 2003 *apud* TRINH, KANG, 2011).

Assim, a maioria dos estudos reportados na literatura avalia o efeito de cada variável independentemente, mantendo-se constante as outras variáveis. Entretanto, essa abordagem não é eficiente, uma vez os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis não são levados em consideração (LEITE *et al.*, 2012).

Recentemente, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento (PERALTA-ZAMORA, 2005; LEITE *et al.*, 2012). Diante deste contexto, destacam-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que parece ser o mais importante, a otimização de processos industriais.

No desenvolvimento e otimização de processos é indispensável levantar informações a respeito do comportamento e das características do sistema em estudo e como tais propriedades se correlacionam. Sendo assim, as muitas pesquisas na área de coagulação química (FRANCESCHI *et al.*, 2001; GHAFARI *et al.*, 2009; TRINH, KANG, 2010, 2011) de águas de abastecimento apresentam uma tendência para utilizar o planejamento fatorial para alcançar as condições de uma coagulação melhorada.

De acordo com Button (2005), o planejamento fatorial é uma técnica na qual as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente. Assim, o planejamento fatorial é representado por um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Cunico *et al.* (2008) citam que planejar experimentos é definir uma sequencia de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental, disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas.

Entre os benefícios do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BERTHOUEX, BROWN, 2002; MASON *et al.*, 2003; BUTTON, 2005; SILVA, 2006; CUNICO *et al.*, 2008). Desta forma, um planejamento adequado e a consequente análise de experimentos realizados para tal finalidade podem fornecer informações suficientes para a melhoria de tecnologias industriais a um custo aceitável.

Segundo Chemkeys (2007) *apud* Cunico *et al.* (2008), para um melhor entendimento dos fundamentos do planejamento fatorial é necessário ter um bom domínio de alguns conhecimentos básicos:

- a) **Fator**: cada variável do sistema em estudo.
- b) **Nível**: condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos, geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+).
- c) **Efeito**: mudança ocorrida na resposta x_i quando se muda do (-) para o (+).
- d) **Modelo estatístico**: modelo do tipo expresso na Equação (14),

$$y = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n, \quad (14)$$

em que $b_o, b_1, b_2, \dots, b_n$ demonstram os efeitos de cada fator na resposta.

- e) **Efeito principal**: é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.
- f) **Efeitos de interação**: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator. Os valores de interação entre os fatores também podem ser calculados. Para tal, o efeito de interação entre as variáveis é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação.
- g) **Erro padrão para os efeitos (E_p)**: erro na determinação dos efeitos. É o mesmo, tanto para os efeitos principais quanto para os de interação, e pode ser calculado por meio de Equação (15),

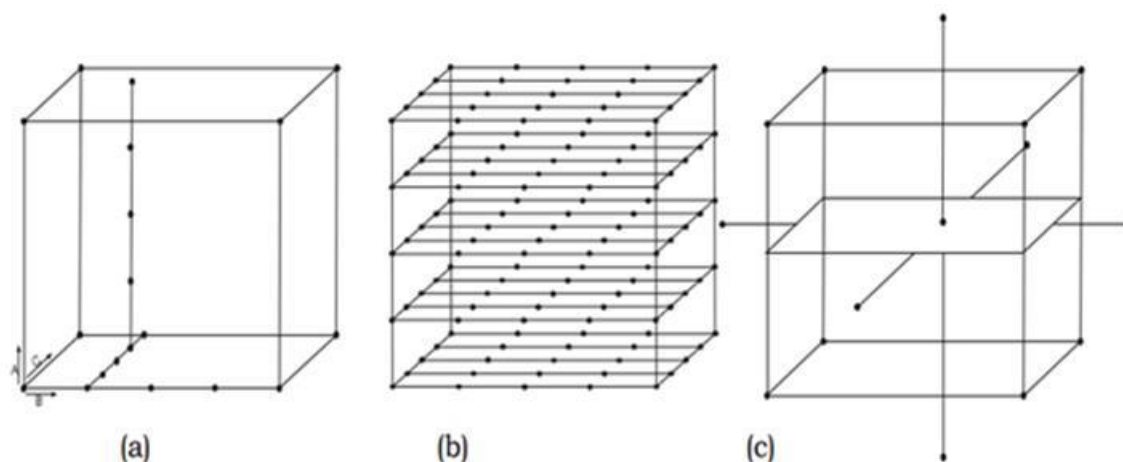
$$E_p = \frac{s}{\sqrt{2^{k-1}}}, \quad (15)$$

em que s é o desvio padrão da medida, e k é o número de fatores experimentais no planejamento fatorial.

No planejamento fatorial do tipo 2^k , a atribuição aos níveis superiores ou inferiores se dá de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Estes níveis também permitem esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento, assim como determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema (BRASIL *et al.*, 2007 *apud* CUNICO *et al.*, 2008). Já as repetições dos experimentos são muito importantes no sentido de avaliar a reprodutibilidade do procedimento experimental. Contudo, segundo Rodrigues e Iemma (2005), quando se necessita desenvolver ou melhorar um processo, o pesquisador precisa planejar um experimento para avaliar os efeitos que suas variáveis independentes têm sobre as respostas.

Haaland (1989) *apud* Chaves (2008) citam que três caminhos para resolução de um problema experimental podem ser apresentados de forma esclarecedora. Para conduzir experimentos de duas ou três variáveis, por exemplo, as possibilidades são: a análise univariada, a matriz com todas as combinações e o delineamento composto central rotacional (DCCR). Estas metodologias do planejamento experimental estão representadas na Figura 7.

Figura 7 – Algumas metodologias de planejamento experimental.



Nota: (a) Análise univariada; (b) Matriz com todas as combinações; (c) DCCR
Fonte: CHAVES (2008).

A análise univariada, também conhecida como “*one at a time*”, acontece com a avaliação de uma das variáveis estudadas a diferentes condições e as demais são fixadas. Tal procedimento não possui uma elevada eficiência, principalmente no caso das pesquisas na área química, pois esta técnica não permite o pesquisador avaliar a interação dos efeitos que ocorrem entre os parâmetros estudados.

De acordo com Chaves (2008), a matriz com todas as combinações se constitui na busca do resultado procurado através de uma matriz, onde todas as combinações são investigadas até obtenção de uma solução final. Este tem a vantagem de explorar todo o espaço experimental, e tem a desvantagem de necessitar de um número grande de medidas.

O DCCR permite avaliar todo o espaço amostral através de um número reduzido de experimentos. É possível ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da superfície de resposta e através desta análise determinar as condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas (CHAVES, 2008).

De acordo com Atkinson e Donev (1992) *apud* Mateus (2001), os delineamentos compostos pertencem a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização.

3.3.1 Delineamento Composto Central

O delineamento composto central (DCC) é um dos mais populares delineamentos para o ajuste de modelos de até segunda ordem (MYERS, MONTGOMERY, 1995 *apud* MENDONÇA, 2012). Este delineamento foi introduzido por Box e Wilson, em 1951, no estudo de superfícies respostas, como uma evolução do planejamento 3k.

Mendonça (2012) pontua que o DCC é constituído por três partes: uma cúbica (fatorial), uma axial (α) e uma central. Em geral, um DCC para k fatores cujos níveis codificados serão combinados, é dado pelos seguintes tratamentos com níveis codificados:

- $(1, 1, \dots, 1); (-1, 1, \dots, 1); \dots; (-1, -1, \dots, -1)$, referentes à parte cúbica, totalizando 2^k combinações;
- $(-\alpha, 0, \dots, 0); (\alpha, 0, \dots, 0); (0, -\alpha, \dots, 0); (0, \alpha, \dots, 0) \dots; (0, 0, \dots, -\alpha); (0, 0, \dots, \alpha)$, referentes à parte axial, totalizando $2k$ combinações; e
- $(0, 0, \dots, 0)$, referente ao ponto central.

De maneira geral, o número de ensaios (N), que reflete as combinações entre os níveis dos k fatores estudados, pode ser representado pela Equação (16):

$$N = 2^k + 2k + 1 \quad (16)$$

Os pontos axiais são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância $\pm \alpha$ da origem (parte central). Segundo Myers e Montgomery (1995) *apud* Mendonça (2012), são esses pontos que contribuem de grande modo na estimativa dos termos quadráticos no modelo de segunda ordem, não contribuindo assim para a estimativa dos efeitos das interações. Os responsáveis por isso são os pontos cúbicos, que são combinações geralmente utilizadas em ajustes de modelos de primeira ordem com ou sem interações duplas entre os fatores. O ponto central, além de ser responsável também pela estimativa dos efeitos quadráticos, possibilita a estimativa do erro puro, quando ele é repetido.

Conforme Mendonça (2012), os pontos fatoriais contribuem para a estimativa dos termos lineares e interações entre os fatores e os pontos centrais informam sobre a existência de curvatura no sistema. Caso a curvatura seja encontrada, a adição dos pontos axiais permite de forma eficiente uma estimativa dos termos quadráticos.

Segundo Myers e Montgomery (1995) *apud* Mendonça (2012) é importante que um delineamento tenha uma estabilidade razoável da distribuição da variância dos valores preditos da resposta. Perázio (2010) e Mendonça (2012) explicam o conceito de rotacionalidade como critério para escolha do valor de α : um delineamento composto central é considerado rotacional, quando as variâncias das predições da resposta dependem apenas da distância em relação ao ponto central. Logo, o DCC será chamado composto central rotacional quando satisfeita a Equação (17):

$$\pm\alpha = \pm\sqrt[4]{2^k}. \quad (17)$$

Este é o valor que particulariza o DCC, pois ele pode ser escolhido para tornar os coeficientes de regressão ortogonais, para minimizar o desvio da superfície de resposta ajustada à sua forma verdadeira, se esta não for quadrática, ou para dar ao delineamento a propriedade de ser rotacional (MATEUS, 2001 *apud* MENDONÇA, 2012).

Diamond (1989) citado por Perázio (2010) afirma que qualquer valor pode ser adotado para α e para o número de repetições do ponto central. Ressalte-se que a escolha de α depende em grande parte, da região de operacionalidade e da região de interesse. Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2007), o valor de α costuma ficar entre 1 e $\sqrt{k}$, pois à medida que k aumenta, os pontos axiais ficam cada vez mais distantes do ponto central, o que pode deixar a região intermediária sem ser investigada.

No caso do delineamento composto central rotacional o número de ensaios (N) de um determinado processo com um dado número de fatores e R repetições no ponto central pode ser estimado a partir da Equação (18):

$$N = 2^k + 2k + R. \quad (18)$$

O DCCR é uma das mais importantes metodologias utilizadas em estudos de otimização de processos, cujo objetivo é desenvolver um modelo empírico para o processo estudado e obter respostas mais com maior precisão para determinação de condições ótimas (BRUNS, 1995 *apud* BORGES, 2011).

3.3.2 Metodologia da superfície de resposta

A metodologia da superfície de resposta (MSR) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. A MSR é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas, compostas por planejamento e análise de experimentos, que procura relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos e suas interações (CHAVES, 2008).

Este método foi desenvolvido por George Box na Universidade de Princeton, junto com outros autores, na década de 1950. Essa técnica foi criada com a finalidade de desenvolver, melhorar e otimizar processos (ARAÚJO, 2011).

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas, que são ajustados aos dados obtidos segundo um planejamento experimental, para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. Nestes casos, os experimentos são realizados randomicamente e as variáveis analisadas todas de uma vez, permitindo que os efeitos da interação também possam ser avaliados (ARAÚJO, 2011).

De acordo com Box e Hunter (1957) *apud* Colombari (2004) as principais razões para estudar os problemas de um sistema através da MSR são:

- determinar quais são as condições dos fatores que determinam o melhor valor para a resposta y_i ;
- necessidade de se conhecer as características da função resposta, que se aproximam das condições reais de operação dos sistemas; nas empresas, essas informações podem ser utilizadas para mudar as condições de operação dos processos de fabricação sem aumentar custos e melhorar o sistema de controle do processo;
- interesse em identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros (variáveis quantitativas como tempo, velocidade, pressão, temperatura, entre outros) e as respostas.

Conforme explica Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2007), a MSR tem duas etapas distintas: modelagem e deslocamento; que são repetidas tantas vezes quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. Maiores detalhes acerca da construção das superfícies respostas podem ser obtidos em Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2007), Colombari (2004) e Araújo (2011).

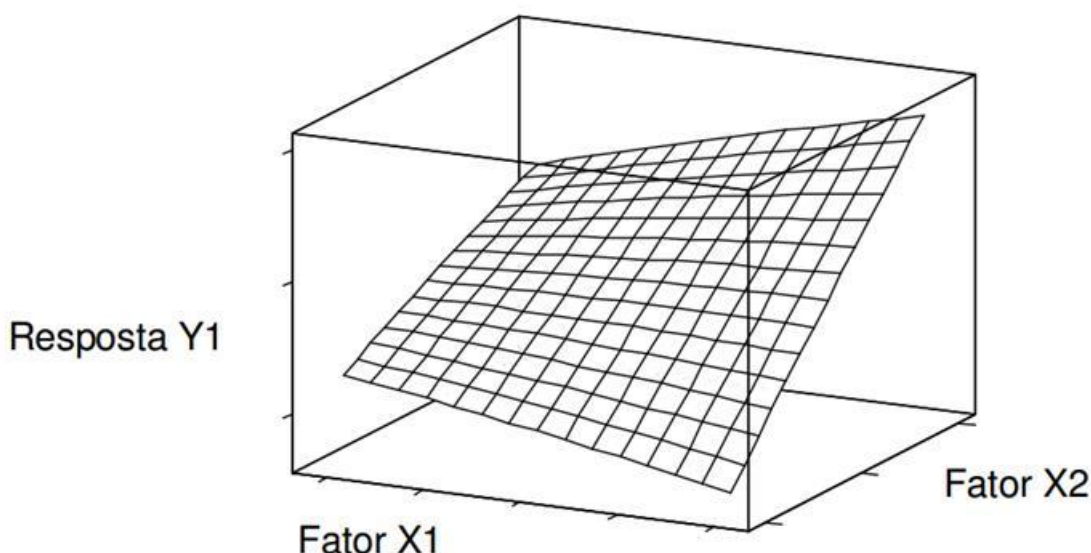
Na maioria dos problemas analisados com MSR, a função matemática que define o relacionamento entre a resposta e os fatores experimentais é desconhecida. Além disso, os aspectos mais importantes que são considerados pelos modelos na otimização são: a média e a variância das repetições de cada corrida experimental. Assim, no procedimento de otimização, o primeiro passo é identificar uma função matemática que modele a variação das respostas em função da variação dos fatores investigados (COLOMBARI, 2004).

Ressalte-se que os polinômios algébricos são amplamente utilizados para se aproximar da região de resposta. O grau de aproximação depende essencialmente do grau do polinômio (definido pelo produto de k fatores) e da faixa do intervalo considerado (COLOMBARI, 2004). Geralmente, a primeira função que é utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados são os polinômios de primeira ordem, genericamente expressos na Equação (19). Nesse caso procura-se verificar se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície de resposta plana, conforme ilustra a Figura 8.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_K x_K + \varepsilon \quad (19)$$

em que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ representam os coeficientes do polinômio; $x_1, x_2, \dots, x_K$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

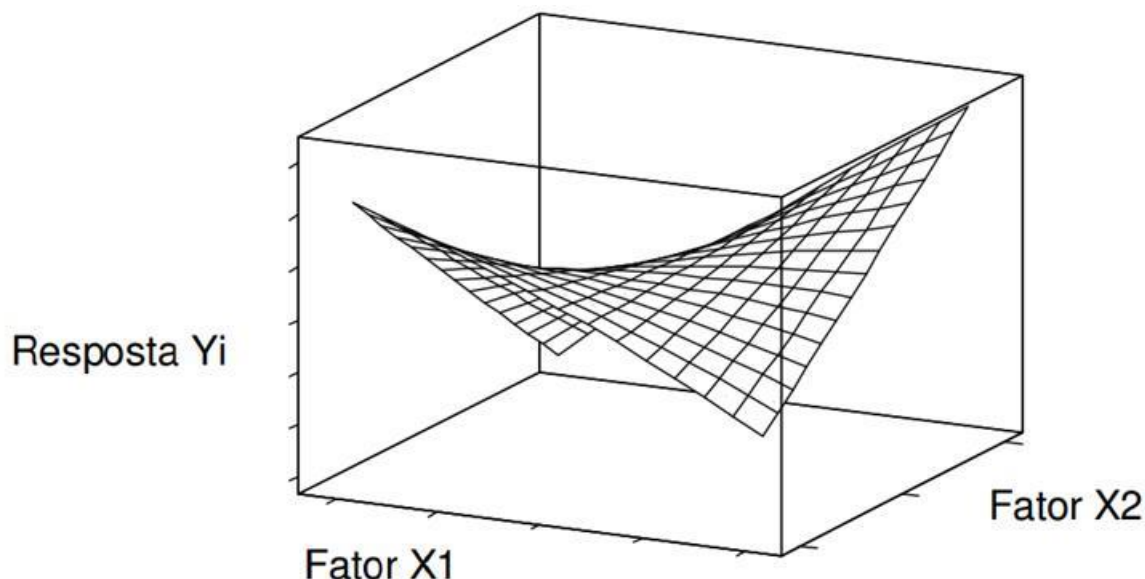
Figura 8 – Superfície de resposta tridimensional plana.



Fonte: COLOMBARI (2004).

Montgomery (1991) *apud* Colombari (2004) ressalta que a variação da resposta em função dos fatores pode ser mais bem modelada por uma superfície não plana. Isto ocorre quando o teste estatístico revela que o modelo linear se não ajusta satisfatoriamente aos resultados, indicando a existência de uma curvatura na superfície resposta, a qual é exemplificada na Figura 9.

Figura 9 – Superfície de resposta tridimensional não plana.



Fonte: COLOMBARI (2004).

Neste caso, a função a ser aproximada ao conjunto de resultados é um polinômio de ordem maior, como um modelo de segunda ordem, conforme representado pela Equação (20):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (20)$$

em que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k, \beta_{11}, \beta_{12}, \dots, \beta_{1k}, \beta_{21}, \beta_{22}, \dots, \beta_{k-1,k}$, representam os coeficientes do polinômio; $x_1, x_2, \dots, x_k$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Ressalte-se que o segundo, terceiro e quarto termos do segundo membro da Equação (20), quantificam os efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente, para a variável-resposta avaliada ou para uma função dessas variáveis, tal como a desejabilidade⁶, conforme ilustrado na Figura 9: os fatores X1 e X2 são os parâmetros estudados (fatores) em um dado processo e a resposta (Yi) é a desejabilidade.

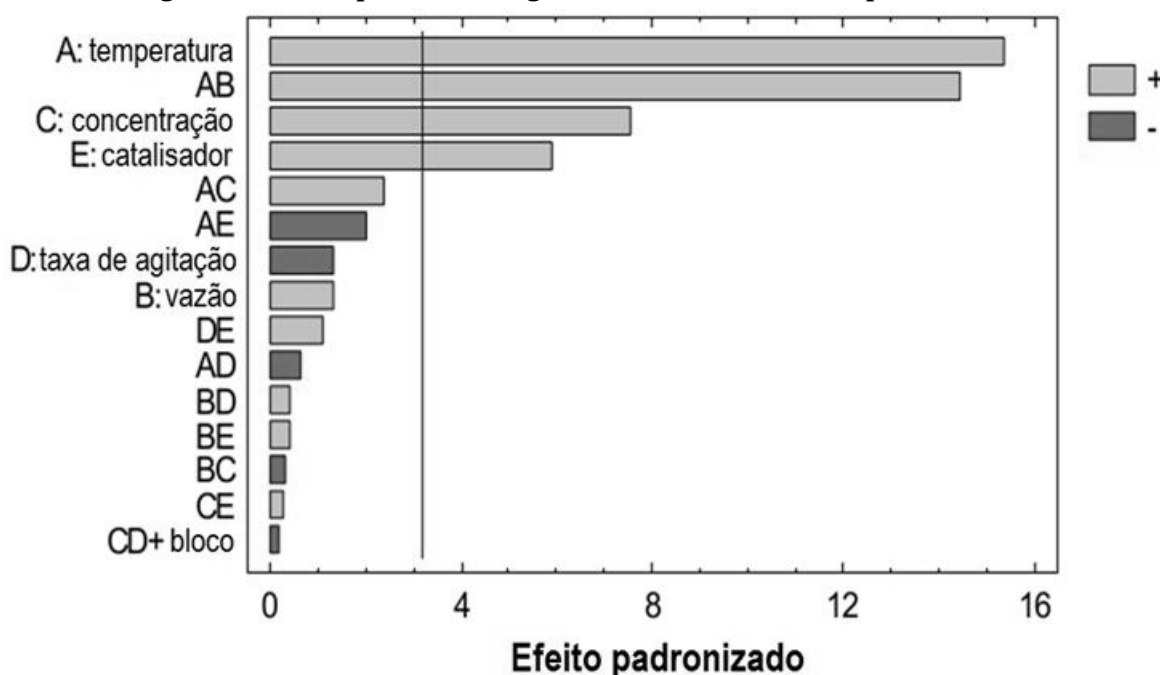
Também é possível perceber que várias pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando essas ferramentas do planejamento experimental para encontrar as condições que promovem um maior aproveitamento de um determinado processo (CESPEDES, 1999; MATEUS, BARBIN, CONAGIN, 2001; ROSSMAN, 2008; MOURA, 2008; MATTIETO, MATTA, 2012). Neste contexto, técnicas de planejamento experimental, tais como o DCCR e a MSR podem ser eficientemente usadas na obtenção de informações, análise e otimização de processos industriais (RODRIGUES, EMMA, 2005), particularmente no processo de coagulação de águas para abastecimento humano.

⁶ Desejabilidade: é uma combinação ponderada e padronizada das variáveis-resposta. Assim, quanto mais próximo da unidade for o valor dessa desejabilidade, melhores serão as condições de otimização do processo.

3.3.3 Diagramas de Pareto

Outra ferramenta que pode ser útil na otimização dos processos são os diagramas de Pareto dos efeitos padronizados, pois por intermédio dele é possível avaliar facilmente os efeitos, individuais ou combinados, que são mais importantes (estatisticamente significativos) para a variabilidade de um determinado processo. O diagrama apresentado na Figura 10 exemplifica a utilização desta ferramenta na análise de um processo no qual as variáveis: temperatura, concentração, catalisador, taxa de agitação e vazão, são os fatores avaliados.

Figura 10 – Exemplo de um diagrama de Pareto de efeitos padronizados.



Fonte: STATPOINT TECHNOLOGIES (2006).

No diagrama da figura, o comprimento de cada barra (efeito padronizado) é calculado como o quociente entre o valor da estatística-t determinada para o efeito e o correspondente erro padrão. Então, os efeitos padronizados são plotados em ordem decrescente de magnitude absoluta. A linha vertical indica a partir de que valor um efeito padronizado é significativo para um intervalo de confiança de 95%. As duas cores distintas usadas indicam se o efeito correspondente sobre a variável-resposta é positivo ou negativo.

Assim, no exemplo da Figura 10, somente os efeitos lineares (fatores): temperatura (A), concentração (C) e catalisador (E), bem como a interação entre os efeitos temperatura e vazão (AB) são relevantes para o processo, devendo ser contabilizados no modelo de regressão de segunda ordem a ser proposto.

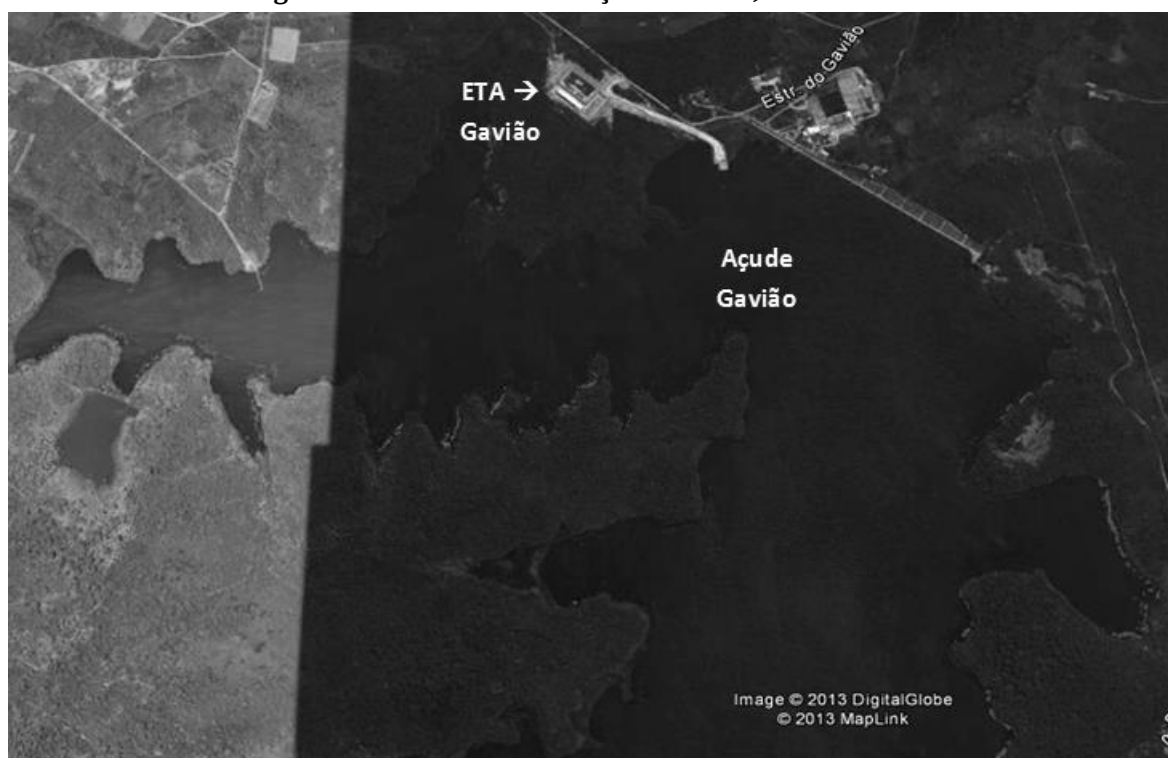
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

4.1.1 O Açude Gavião

O local escolhido para este trabalho foi o Açude Gavião (Pacatuba, Ceará), que, atualmente, é o manancial que abastece a Região Metropolitana de Fortaleza (RMF). Este açude e a ETA que trata suas águas estão mostrados na imagem de satélite da Figura 11. O ponto de captação das águas deste manancial pela ETA se encontra aproximadamente nas coordenadas geográficas 3°54'15,764" S e 38°33'32,242" O.

Figura 11 – Foto aérea do Açude Gavião, Pacatuba/CE.

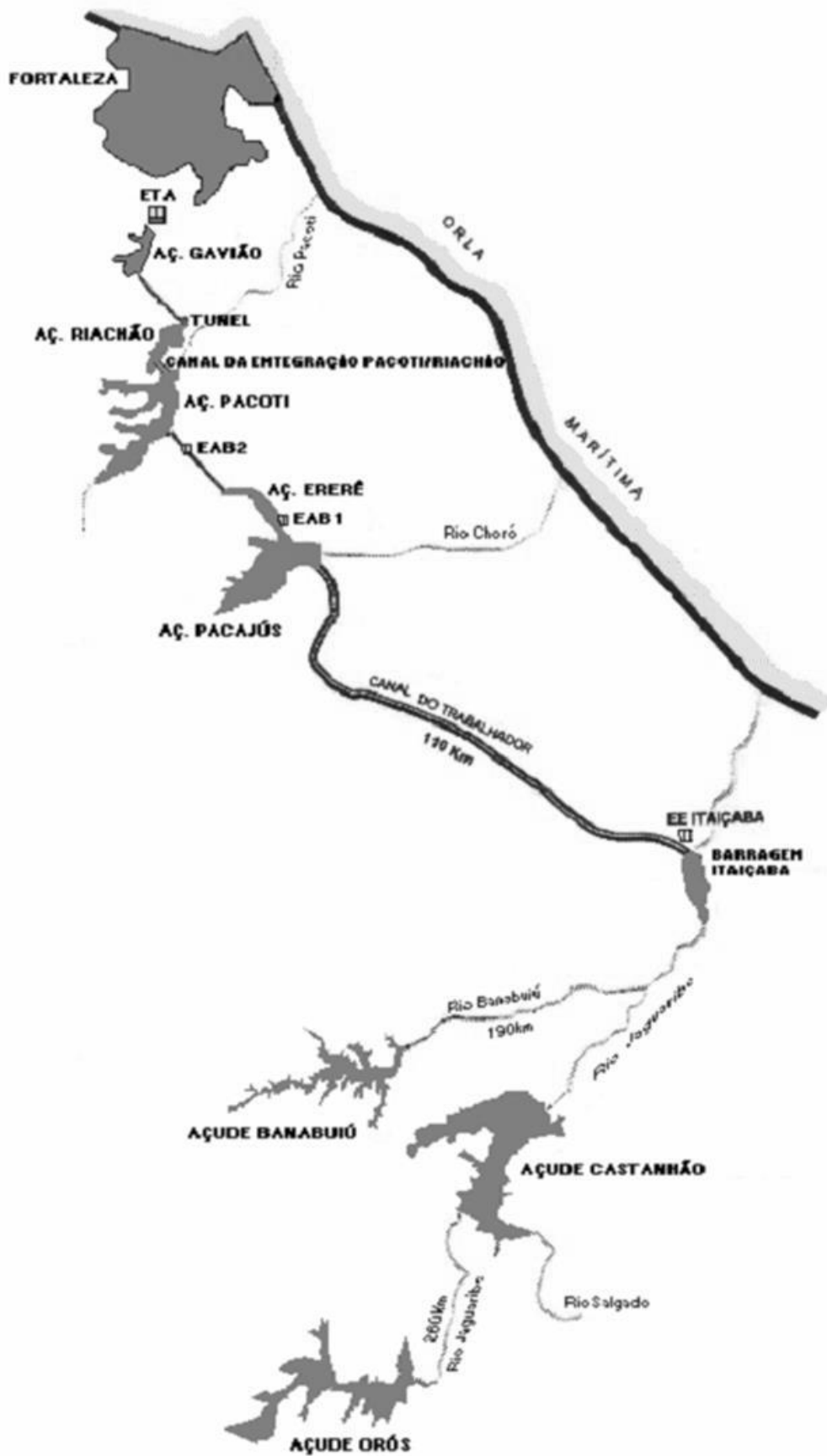


Nora: A imagem foi modificada para escala de cinza.

Fonte: GOOGLE (2013).

Segundo a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (2012), o açude Gavião é parte de um sistema inicialmente formado pelos açudes Riachão e Pacoti. Em outubro de 1994 esse sistema foi ampliado com a construção do açude Pacajus e com a transposição, através do Canal do Trabalhador, de água do rio Jaguaribe para o conjunto de mananciais que abastecem a região metropolitana de Fortaleza. O Jaguaribe é um rio de escoamento intermitente transformado em rio perene através dos açudes Orós, Castanhão e Banabuiú. O conjunto de mananciais que abastecem a região do Açude Gavião pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 – Conjunto de mananciais que abastecem a RMF.



Fonte: Sales *et al.* (2005).

Estudos com água do açude Gavião, realizados por Ferreira *et al.* (2003) *apud* Sales *et al.* (2005) mostraram que de acordo com o sistema de classificação do estado trófico da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico, as águas do Açude Gavião podem ser definidas como mesotróficas a eutróficas. Segundo a classificação que consta em Sales *et al.* (2005), o açude Gavião encontrava-se no nível de alerta 2, que é caracterizado pela confirmação de uma floração de cianobactérias, causando problemas na qualidade da água. Com o monitoramento do manancial (julho/2002 a julho/2003), Ferreira e Pádua (2004) concluíram que o canal do Açude Riachão é a principal fonte de nutrientes para o fitoplâncton do Açude Gavião ($1,4 \times 10^5$ a $5,3 \times 10^5$ células/mL). Na Tabela 3, pode-se verificar algumas características dos corpos hídricos que abastecem o Açude Gavião:

Quadro 6 – Características dos mananciais que abastecem o Açude Gavião.

AÇUDE	BACIA HIDROGRÁFICA (km²)	CAPACIDADE (m³)	VOLUME (hm³)	VOLUME (%)
Pacajus	4.486,13	240.000.000,00	51,80	21,58
Pacoti	1.077,73	380.000.000,00	131,45	34,59
Riachão	33,68	46.950.000,00	18,05	38,45
Gavião	94,54	32.900.000,00	30,74	92,32
Orós	24.208,87	1.940.000.000,00	1.032,26	53,21
Banabuiú	14.243,93	1.601.000.000,00	447,10	27,93
Castanhão	44.850,00	6.700.000.000,00	2.840,78	42,40

Fonte: Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (2011).

4.1.2 A ETA do Açude Gavião

Uma imagem da ETA da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), situada na Estrada do Gavião, Pacatuba, Ceará, já indicada na Figura 11, é mostrada também na Figura 13. Como já mencionado, a ETA capta e trata a água do Açude Gavião, distribuindo-a para a RMF.

Segundo Sales *et al.* (2005), a ETA Gavião foi projetada com processos de tratamento convencional, embora ocasionalmente tenha sido utilizado a filtração direta sem floculação durante alguns períodos nos anos de 1989 a 1991. Então, desde dezembro de 1995, a tecnologia de tratamento por filtração direta passou a ser utilizada continuamente, haja vista o aumento vertiginoso da demanda por água tratada presenciado nas últimas décadas.

Figura 13 – Foto aérea da ETA do Açude Gavião.



Nota: A imagem foi modificada para escala de cinza.

Fonte: COMPANHIA DE ÁGUA E ESGOTO DO CEARÁ (2012).

As principais etapas do processo de tratamento da ETA Gavião são listadas e sumarizadas a seguir (CAGECE, 2009 *apud* GOMES, 2012):

- a) **Coagulação química:** consiste na aplicação de coagulante principal PAC e de um coagulante auxiliar, polímero catiônico, por meio de bombas dosadoras no ponto de captação da água do Açude Gavião;
- b) **Pré-oxidação:** aplicação de dióxido de cloro na câmara de mistura rápida para redução da quantidade de matéria orgânica natural, resultando em melhores condições de agregação dos flocos formados;
- c) **Fluoretação:** aplicação de ácido fluorsilísico ou fluorsilicato de sódio na câmara de mistura rápida;
- d) **Filtração:** a estrutura de filtragem é composta de 16 filtros descendentes de alta taxa de filtração, que perfazem um total de 2.240 m² de área filtrante;
- e) **Desinfecção:** aplicação de cloro gasoso no canal de água filtrada, na saída dos filtros.

O processo de tratamento na ETA Gavião está mais bem esquematizado na Figura A.1 do Anexo A. Ademais, a Figura 14 traz fotografias destas principais etapas constituintes do processo de tratamento da ETA Gavião.

Figura 14 – Principais etapas do processo de tratamento da ETA Gavião.



Nota: (a) Barragem; (b) Torre de captação gravitacional; (c) Floculadores; (d) Decantadores; (e) Filtro; (f) Sala de comando dos filtros; (g) Reservatório de água tratada; (h) Elevatória de água tratada.
Fonte: CAGECE (2011) *apud* GOMES (2012).

4.1.3 O Processo de coagulação da ETA Gavião.

Segundo CAGECE (2010) *apud* Gomes (2012), o controle da coagulação química existente na ETA Gavião é manual, através da atuação de operador humano, e tem como objetivo principal manter a turbidez da água produzida dentro dos padrões de potabilidade, atualmente definidos pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Os valores referenciais das vazões de dosagem (q_d), em L/h, de PAC e de PoC são determinados por meio da Equação (21):

$$q_d = \frac{Q \cdot D}{10 \cdot C}, \quad (21)$$

em que Q é a vazão da ETA (em m³/h), D é a dosagem desejada do coagulante ou polímero na água bruta, em mg/L, e C é a concentração da solução coagulante ou auxiliar a ser aplicada.

O valor da dosagem, D , é determinado por meio de ensaios de tratabilidade realizados na instalação piloto da ETA, podendo variar de acordo com a qualidade da água bruta a ser tratada. Desta forma, torna-se necessário a realização de ensaios periódicos, sempre que foram detectadas variações consideráveis na qualidade da água bruta. No processo de tratamento da ETA Gavião, os coagulantes principal e auxiliar aplicados têm concentração igual a 100 g/100 mL.

4.2 Coleta, transporte e armazenamento da água bruta

As amostras de água do manancial para os experimentos de otimização foram coletadas nas proximidades do ponto de captação da ETA da Companhia de Água e Esgoto do Ceará, localizada nas imediações da barragem do Açude Gavião (Pacatuba, Ceará), conforme indica a imagem da Figura 15. O ponto de coleta das amostras de água pode ser visualizado na fotografia da Figura 16.

As campanhas de coleta de amostras de água bruta do Açude Gavião foram realizadas com o intuito de fornecer água bruta para os testes de tratabilidade (otimização), em duas faixas de turbidez, tipicamente encontradas nestas águas.

As amostras de água foram coletadas superficialmente, entre 30 e 50 cm de profundidade, utilizando recipientes plásticos com capacidade para 5 ou 10 litros. Antes do início da coleta das amostras de água bruta, era realizada uma medição *in loco* da turbidez dessa água com o objetivo de determinar a turbidez da água no momento da coleta, isto é a turbidez máxima das amostras a serem analisadas.

Figura 15 – Localização do ponto de coleta de água bruta.



Fonte: Adaptado de COMPANHIA DE ÁGUA E ESGOTO DO CEARÁ (2012).

Figura 16 – Localização do ponto de coleta de água bruta.



Fonte: Este estudo (Fotografia de Wesllen Costa).

Imediatamente após as coletas, os recipientes contendo as amostras de água foram acondicionados em caixas isotérmicas (temperatura mantida entre 4°C e 10°C) e encaminhados ao Laboratório de Processos e Análises Químicas (LQA) do Campus Fortaleza do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) para armazenamento refrigerado, também entre 4°C e 10°C, por até duas semanas, ou para processamento imediato (caracterização e testes de tratabilidade). Ressalte-se que os procedimentos de coleta, preservação e armazenagem foram realizados seguindo Eaton *et al.* (2005).

Preliminarmente aos ensaios de caracterização e de tratabilidade, as amostras eram retiradas das caixas isotérmicas ou refrigerador para que estivessem na temperatura ambiente no momento dos ensaios, tais amostras não ficavam armazenadas por mais de duas semanas, período suficiente para a realização dos testes de jarros.

4.3 Caracterização da água do manancial

Na caracterização da água bruta e da água ajustada para os ensaios de tratabilidade foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica (CE). Todos os ensaios usados nesta determinação seguiram Eaton et al. (2005), usando os seguintes equipamentos: turbidímetro (marca Alfakit); pHmetro (marca Bel, modelo W3B) e condutivímetro (marca Tecnopon, modelo MCA-150). As determinações de alcalinidade total foram realizadas segundo método potenciométrico, também usando o pHmetro já citado.

Obviamente, a determinação dos valores de turbidez e pH das águas coletadas foi fundamental na definição e preparação das águas a serem usadas nos testes de jarros. A alcalinidade também é uma propriedade fundamental no processo de coagulação da água, como já discutido em seções anteriores, motivo pelo qual foi determinada. A determinação da CE, embora não seja um parâmetro indispensável no estudo da coagulação, permitiria, usando uma técnica de medição simples e rápida, realizar uma estimativa dos sólidos dissolvidos totais (SDT), por meio da relação proposta por Metcalf & Eddy (2002), expressa na Equação (22):

$$SDT = 0,64 \times CE . \quad (22)$$

Os valores estimados de SDT poderiam dar um indicativo do quantitativo de material dissolvido, inclusive orgânicos, responsáveis pela cor verdadeira das águas do manancial. Infelizmente, a medição direta da cor verdadeira não foi realizada por problemas eventuais ocorridos no período do estudo. Ademais, os dados de SDT calculados foram comparados ao preceituado pela Resolução nº357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2005), para a classificação do manancial aquático estudado. Assim, valores calculados de STD inferiores a 500 mg/L confirmariam o manancial como de água doce.

Ressalte-se que as águas coletadas foram, muitas vezes, diluídas para ajuste da turbidez nas faixas propostas neste estudo. Todos os ensaios de caracterização realizados nas águas brutas foram igualmente realizados nas águas ajustadas para avaliação.

4.4 Planejamento experimental com DCCR

Neste estudo, foi investigada a influência, no processo de coagulação das águas do Açude Gavião, das seguintes propriedades: turbidez e pH da água bruta, bem como da concentração dos coagulantes e da concentração do auxiliar de coagulação (PoC). Dada a dificuldade de fixar os valores de turbidez das amostras de água nos ensaios de coagulação, os experimentos foram divididos em dois grupos distintos, de acordo com a faixa de turbidez inicial a ser considerada: 4 a 7 uT e 7 a 10 uT.

Assim, foram adotados como fatores a serem investigados no planejamento experimental, usando a técnica do DCCR, os seguintes parâmetros: pH inicial da água, concentração do coagulante avaliado e concentração do polímero catiônico (auxiliar de coagulação). As variáveis-resposta estabelecidas para os experimentos planejados (DCCR) e usadas na MSR foram: a turbidez final (TU_f) e o pH final (pH_f) das águas após os testes de jarros (água coagulada e decantada).

Os coagulantes selecionados para o estudo foram aqueles tipicamente usados em ETA para abastecimento público, particularmente na ETA Gavião: o cloreto férrico, o sulfato de alumínio, o PAC. O auxiliar de coagulação utilizado nos ensaios foi um polímero catiônico frequentemente utilizado na ETA Gavião. Os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, bem como o PoC utilizados foram fornecidos gentilmente pela CAGECE, enquanto que o coagulante cloreto férrico avaliado foi fornecido pelo LQA/IFCE.

O PAC utilizado tinha teor de alumina (Al_2O_3) igual a 23% e basicidade de 18% (expresso como OH^-). O sulfato de alumínio polimerizado (marca Quimil) utilizado constituía-se de um composto a base de sais de sulfato com cadeias poliméricas, que tinha Q-CS 3852/3851 como denominação industrial. O polímero catiônico (marca SNF FLOEGER) utilizado nesta pesquisa era a base de cloreto de alil e dimetilamina, com densidade entre 1,08 a 1,09 g/mL, e peso molecular entre 10.000 e 1.000.000 Da. O cloreto férrico hexaidratado usado (marca Dinâmica Química Contemporânea) tinha teor de pureza de 97%.

A faixa de valores iniciais de pH para os ensaios de coagulação/decantação foi definida variando entre 6,4 e 7,6, baseando-se na literatura e considerando os valores típicos observados nas águas brutas do Açude Gavião. O ajuste do pH inicial das amostras de água, quando necessário, foi realizado pela adição de pequenos volumes (gotas) de soluções 0,1 mol/L de HCl ou de NaOH, diretamente na água dos jarros do teste, até que o valor desejado pH, determinado por meio de papel de tornassol, fosse obtido.

As faixas de concentrações de coagulantes e de PoC a serem avaliadas neste estudo, considerou as concentrações usualmente utilizadas na ETA Gavião, conforme informações fornecidas por técnicos da CAGECE e lembrando que a mesma trabalha com tecnologia de filtração direta, procurando obviamente extrapolá-las nos ensaios. Então, foram estabelecidas as seguintes faixas de concentrações: 5,0 a 15 mg/L para os coagulantes e 0,30 a 1,00 mg/L para o auxiliar de coagulação empregado.

Adicionalmente, mencione-se que segundo a técnica empregada nos testes de jarros, deveriam ser adicionados volumes de até 5 mL (volume útil dos tubos de ensaio) das soluções de coagulante e de PoC. Assim, foram preparadas soluções de coagulantes e de PoC nas concentrações de 1% e 0,1% (massa/volume), respectivamente, que nos ensaios de tratabilidade forneceriam volumes inferiores ao limite de 5 mL, os quais, considerando o volume de amostra de água do jarro de teste igual a dois litros, podem ser determinados pela Equação (23):

$$V = 0,2 \frac{D}{C\%}, \quad (23)$$

em que V é o volume da solução, D é a dosagem desejada no ensaio de tratabilidade, e $C\%$ é a concentração percentual (g/100 mL) da solução, igual a 1 e 0,1 respectivamente, para as soluções de coagulante ou de PoC.

Consequentemente, a técnica do DCCR foi empregado, utilizando-se o programa estatístico STATGRAPHICS® Centurion XV (2007), no sentido de determinar os ensaios de tratabilidade a serem realizados, tomando como fatores o pH inicial da água e a dosagem de coagulante e de PoC, nas supramencionadas faixas de valores, considerando cinco repetições no ponto central. Os valores calculados, para cada um desses fatores, no ponto central (0), nos pontos axiais (-) e (++) e nos níveis baixo (-) e alto (+) estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Faixas de valores dos parâmetros utilizados nos ensaios de tratabilidade.

SÍMBOLO	PARÂMETRO	NÍVEL				
		(- -)	(-)	0	(+)	(++)
A	pH inicial	6,0	6,4	7,0	7,6	8,0
B	Dosagem de Coagulante (mg/L)	1,5	5,0	10	15	18,5
C	Dosagem de Polímero (mg/L)	0,05	0,30	0,65	1,00	1,25

Fonte: Este estudo.

Assim, foram estabelecidos 19 ensaios de tratabilidade, ver Equação (18) com $k=3$, para cada coagulante em cada uma das faixas de turbidez, conforme apresentado na Tabela 2, totalizando 114 ensaios. Ressalte-se que a ordem dos ensaios foi definida aleatoriamente pelo programa estatístico e estritamente seguida na condução dos experimentos.

Tabela 2 – Roteiro para os ensaios de tratabilidade.

ENSAIO	TIPO DE PONTO	pH inicial	COAGULANTE		AUXILIAR	
			Dosagem (mg/L)	V _c (mL)	Dosagem (mg/L)	V _p (mL)
1	CENTRAL	7,0	10	2,0	0,65	1,3
2	AXIAL	8,0	10	2,0	0,65	1,3
3	CENTRAL	7,0	10	2,0	0,65	1,3
4	LATERAL	7,6	15	3,0	1,00	2,0
5	CENTRAL	7,0	10	2,0	0,65	1,3
6	CENTRAL	7,0	10	2,0	0,65	1,3
7	AXIAL	7,0	10	2,0	1,25	2,5
8	CENTRAL	7,0	10	2,0	0,65	1,3
9	AXIAL	7,0	10	2,0	0,05	0,1
10	LATERAL	6,4	5,0	1,0	1,00	2,0
11	LATERAL	7,6	5,0	1,0	1,00	2,0
12	LATERAL	6,4	15	3,0	1,00	2,0
13	AXIAL	7,0	18,5	3,7	0,65	1,3
14	AXIAL	7,0	1,5	0,3	0,65	1,3
15	LATERAL	6,4	15	3,0	0,30	0,6
16	LATERAL	7,6	5,0	1,0	0,30	0,6
17	LATERAL	6,4	5,0	1,0	0,30	0,6
18	AXIAL	6,0	10	2,0	0,65	1,3
19	LATERAL	7,6	15	3,0	0,30	0,6

Notas: V_c foi o volume empregado nos testes da solução 1% do coagulante;

V_p foi o volume adicionado nos jarros da solução 0,1% do auxiliar de coagulação.

Fonte: Este estudo.

4.5 Ensaios de tratabilidade

Os testes de tratabilidade foram conduzidos em equipamento de teste de jarros, marca Policontrol (modelo Floc control), com capacidade para três cubas de acrílico (jarros) de 2 litros. Nestes ensaios, volumes pré-determinados no DCCR, da solução 1% de um dado coagulante e 0,1% de PoC, eram pré-condicionados em tubos de ensaios, para posteriormente serem vertidos aos dois litros da amostra de água do Açude Gavião, contidas nos jarros, ajustadas para a faixa de turbidez e para o pH inicial, segundo a metodologia proposta. Ressalte-se que cada ensaio conduzido foi realizado simultaneamente para os três coagulantes testados, de modo que a turbidez inicial da água foi a mesma, para cada número de ensaio. A condução de um desses ensaios de tratabilidade é ilustrada na fotografia da Figura 17.

Figura 17 – Fotografia ilustrativa de ensaio de tratabilidade



Fonte: Este estudo.

Os testes de jarros foram conduzidos em três fases: mistura rápida (coagulação), mistura lenta (floculação) e decantação, uma imediatamente subsequente à outra, nesta ordem.

Na fase de mistura rápida, o volume de um dado coagulante era adicionado tão logo o propulsor do equipamento (escoamento radial com duas pás planas) fosse ligado, o qual atingia uma rotação final de 120 rpm em poucos segundos. Esta fase durava 2 minutos.

A fase de mistura lenta iniciava com a diminuição da rotação do propulsor para 20 rpm e a simultânea adição do volume definido de auxiliar de coagulação. Esta fase durava 15 minutos.

Finalmente, na fase de decantação, o propulsor era desligado, e após um intervalo de 3 minutos, alíquotas da água coagulada e decantada eram retiradas para caracterização.

A caracterização das águas coaguladas e decantadas nos testes consistia da determinação do pH_f e da TU_f (variáveis-respostas). Estes ensaios também seguiram métodos de Eaton *et al.* (2005) usando os seguintes equipamentos: turbidímetro (marca Alfakit) e pHmetro (marca Bel, modelo W3B).

É importante mencionar que os valores dos parâmetros operacionais escolhidos para os ensaios de tratabilidade (gradientes de velocidade, tempo das misturas e de decantação) foram baseados nas condições de operação e de vazão utilizadas na ETA do Açude Gavião, levando em conta o percurso que a água bruta leva durante os processos de captação onde ocorre a mistura rápida e da passagem pelos decantadores (desativados na ETA).

4.6 Análise estatística e otimização do processo de coagulação

Os resultados obtidos nos ensaios de tratabilidade, para cada combinação faixa de turbidez inicial e coagulante, foram analisados com o auxílio do programa estatístico STATGRAPHICS® Centurion XV (2007), por meio do qual foram elaborados diagramas de Pareto dos efeitos padronizados, como também foram determinados os parâmetros de modelos de segunda ordem, Equação (20), para as variáveis-resposta. Ademais, a partir de uma análise multivariada dos dados (curvas de superfície de resposta), foram determinados os valores ótimos dos fatores (pH inicial, dosagem de coagulante e dosagem de PoC) para uma desejabilidade máxima, que buscava a maior redução da turbidez da água bruta juntamente com a manutenção da neutralidade da água tratada. Mencione-se, ainda, que alguns diagramas e análises estatísticas descritivas e de inferência foram realizadas utilizando-se o programa de análise e geração de gráficos ORIGIN® 9.1 (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Coleta e caracterização das amostras de água

Para este estudo, foram realizadas três campanhas de coleta. Nas duas primeiras campanhas, realizadas nos dias 30/10/2012 e 19/11/2012, foram coletados cerca de 100 litros de água bruta por campanha, os quais foram utilizados nos ensaios de tratabilidade da faixa de turbidez de 4 a 7 uT, visto que os valores típicos de turbidez dessas águas brutas variaram na faixa de 9,4 a 10,7 uT, ao longo do período dos experimentos, que por diluição com água destilada foram ajustadas para a faixa dos testes (4 a 7 uT).

Na terceira coleta, realizada em 11/12/2012, foram coletados cerca de 180 litros de água bruta, os quais foram usados nos testes de jarros da faixa de turbidez de 7 a 10 uT, haja vista que os valores determinados de turbidez dessa água, no período dos experimentos, variaram na faixa de 9,0 a 13,7, durante o período dos testes de tratabilidade, que, quando necessário, foram ajustadas com água destilada para a faixa dos testes (7 a 10 uT).

Assim, os resultados da caracterização físico-química para as águas brutas coletadas e as ajustadas para os ensaios de tratabilidade, para ambas as faixas de turbidez, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização das amostras de água utilizadas nos ensaios de tratabilidade.

FAIXA DE TURBIDEZ	AMOSTRA	pH	TURBIDEZ (uT)	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S}/\text{cm}^{25^\circ\text{C}}$)	ALCALINIDADE (mg CaCO_3/L)
4 uT a 7 uT	água bruta	7,7	10,5	668,0	101
	água dos testes	7,6	5,4	618,6	53
7 uT a 10 uT	água bruta	7,5	11,4	722,2	72
	água dos testes	7,4	8,1	539,6	52

Nota: Os valores reportados são valores médios para os parâmetros mensurados no período dos testes de jarros.
Fonte: Este estudo.

No que diz respeito aos parâmetros analisados, pode-se perceber que a água bruta do Açude Gavião apresenta um valor médio de pH bem próximo à neutralidade (7,7 e 7,5) e valores de turbidez na faixa de 9 a 14 uT para as águas brutas coletadas. O açude apresentou valores médios de alcalinidade total satisfatórios (72 a 102 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) para o processo de coagulação. Com relação à condutividade elétrica a 25°C, os valores permaneceram na faixa de 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 735 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que juntamente com as estimativas dos SDT calculadas (METCALF & EDDY, 2002), variando aproximadamente entre 416 e 470 mg/L, sugerem que a cor verdadeira do manancial encontrava-se elevada nas águas coletadas. Também, os valores obtidos confirmaram o açude estudado como um manancial de água doce.

O pH praticamente não variou, a despeito do pH médio de 6,1 da água destilada utilizada nas diluições, indicando um bom tamponamento da água do açude, consequência da satisfatória AT observada nas águas brutas.

As turbidez das amostras ajustadas variaram, obviamente, na faixa de valores proposta para os ensaios de tratabilidade. Deve-se destacar também que os valores de turbidez das águas brutas variaram ao longo do período dos ensaios. Assim, algumas amostras de água bruta não precisaram ser diluídas para os ensaios de tratabilidade, particularmente na faixa de valores de 7 a 10 uT.

A condutividade elétrica também não mostrou variação significativa, diminuindo seus valores nas águas ajustadas de maneira proporcional à diluição realizada.

Ressalte-se que somente a alcalinidade apresentou uma variação acentuada em seus valores com as diluições conduzidas, diminuído em até 50% seu valor original. Este fato foi preocupante, haja vista que para alguns coagulantes, a alcalinidade residual poderia não ser adequada para o processo de coagulação avaliado.

5.2 Ensaios de tratabilidade

Os valores do pH e da turbidez após a realização dos ensaios de tratabilidade com cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC, para ambas as faixas de turbidez inicial, estão apresentados na Tabela 4. Estes resultados de pH_f e de TU_f também foram dispostos, segundo as faixas de turbidez inicial, nos diagramas da Figura 18 e da Figura 19, respectivamente. Os valores do pH inicial de cada ensaio, para fins de comparação, também estão mostrados na Figura 18 em ordem crescente de seus valores.

Na maioria dos ensaios ($p < 0,05$), em ambas as faixas de turbidez inicial, pode ser observada (Figura 18) uma diminuição nos valores de pH causada pelo processo de coagulação. Nota-se, também, que a variação do pH final em relação ao inicial, na maioria dos ensaios ($p < 0,05$), em ambas as faixas de turbidez inicial, é menor para os testes com PAC e maior para os ensaios com cloreto férrico. A despeito disso, tais variações são, em geral, relativamente muito pequenas, sugerindo que a alcalinidade das amostras foi suficiente para tamponar o sistema ao longo do processo de coagulação.

Em relação à turbidez final, é notório, a partir da Figura 19, que, de maneira geral, os menores valores foram obtidos com o uso do PAC. Também se observa que os maiores valores finais de turbidez foram, em geral, determinadas nos ensaios com cloreto férrico.

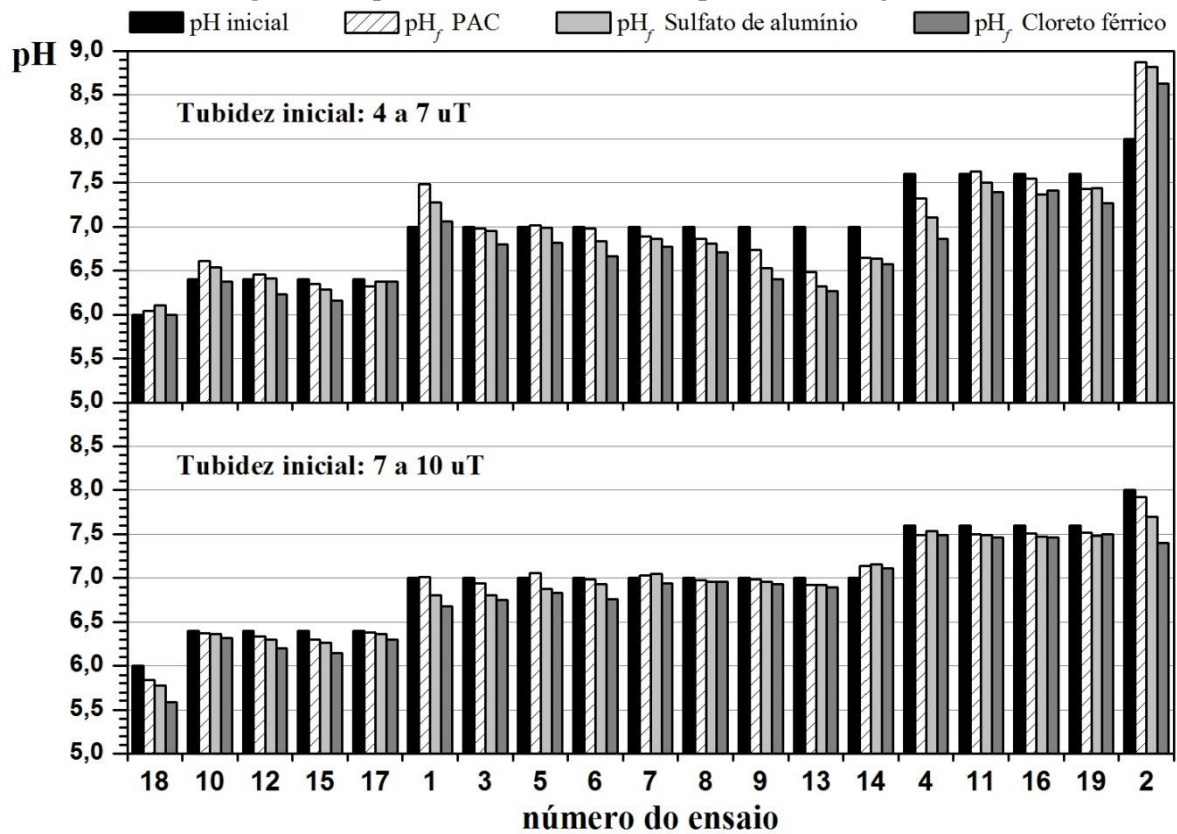
Tabela 4 – Valores obtidos para as variáveis-resposta após os ensaios de tratabilidade.

E N S A I O	CLORETO FÉRRICO				SULFATO DE ALUMÍNIO				POLICLORETO DE ALUMÍNIO			
	Turbidez Inicial				Turbidez Inicial				Turbidez Inicial			
	4 a 7		7 a 10		4 a 7		7 a 10		4 a 7		7 a 10	
	pH _f	TU _f	pH _f	TU _f	pH _f	TU _f	pH _f	TU _f	pH _f	TU _f	pH _f	TU _f
1	7,06	4,62	6,68	4,02	7,28	4,25	6,80	3,11	7,49	2,24	7,01	1,71
2	8,63	3,58	7,40	4,17	8,82	5,22	7,70	3,45	8,87	2,76	7,92	1,75
3	6,80	5,52	6,75	3,98	6,95	4,62	6,81	3,19	6,98	2,96	6,94	1,90
4	6,86	3,73	7,49	1,25	7,11	3,36	7,53	1,25	7,32	2,31	7,49	0,95
5	6,82	5,15	6,83	5,85	6,99	4,47	6,88	3,76	7,02	2,83	7,06	1,75
6	6,66	4,70	6,76	4,06	6,84	4,47	6,93	2,81	6,98	3,06	6,99	1,40
7	6,77	5,15	6,94	3,41	6,86	4,70	7,05	3,34	6,89	2,76	7,03	1,40
8	6,71	5,07	6,96	3,45	6,81	4,77	6,96	3,22	6,86	2,54	6,98	2,05
9	6,40	5,00	6,93	1,75	6,53	4,4	6,96	1,78	6,74	2,76	6,99	1,06
10	6,38	3,73	6,32	4,25	6,54	3,58	6,36	4,06	6,61	3,95	6,37	3,95
11	7,40	5,01	7,46	0,87	7,50	4,70	7,49	0,38	7,63	4,21	7,50	0,30
12	6,23	5,00	6,20	1,78	6,41	3,51	6,30	2,96	6,46	3,80	6,34	0,83
13	6,27	2,68	6,90	1,71	6,32	2,16	6,92	3,79	6,48	2,31	6,92	1,21
14	6,58	4,1	7,11	3,00	6,64	3,80	7,16	3,34	6,65	3,65	7,14	2,85
15	6,16	5,22	6,15	2,05	6,29	3,13	6,26	2,54	6,35	3,43	6,30	0,68
16	7,41	5,72	7,46	0,34	7,37	3,64	7,47	0,00	7,55	3,98	7,51	0,00
17	6,38	3,75	6,30	3,00	6,38	3,06	6,36	2,66	6,32	3,43	6,38	2,50
18	6,00	4,89	5,59	2,92	6,10	4,93	5,78	2,77	6,04	4,59	5,84	0,72
19	7,27	3,64	7,50	0,49	7,44	3,83	7,48	0,30	7,43	2,39	7,52	0,23

Nota: Os valores de turbidez inicial e final estão reportados em uT.

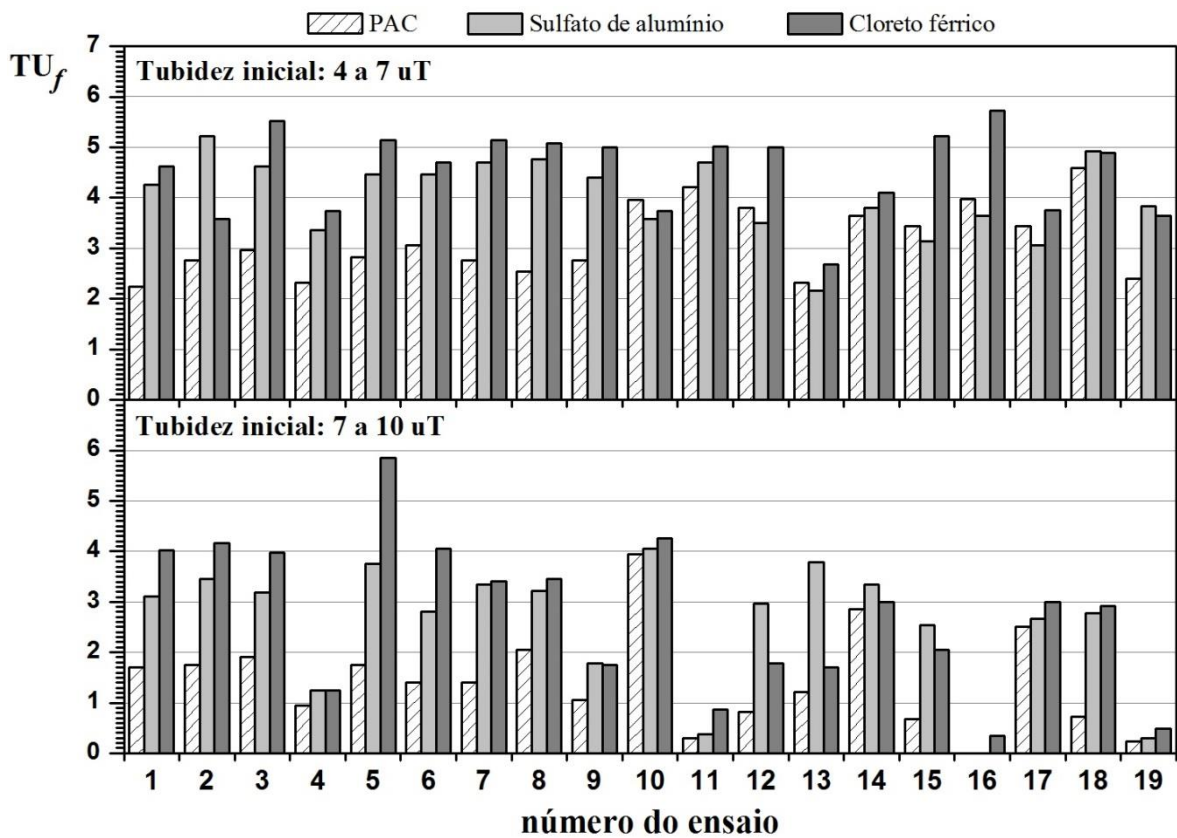
Fonte: Este estudo.

Figura 18 – pH das amostras antes e após ensaios de jarros.



Fonte: Este estudo.

Figura 19 – Turbidez das amostras após ensaios de jarros.



Fonte: Este estudo.

5.3 Influência dos fatores e otimização das dosagens de coagulante

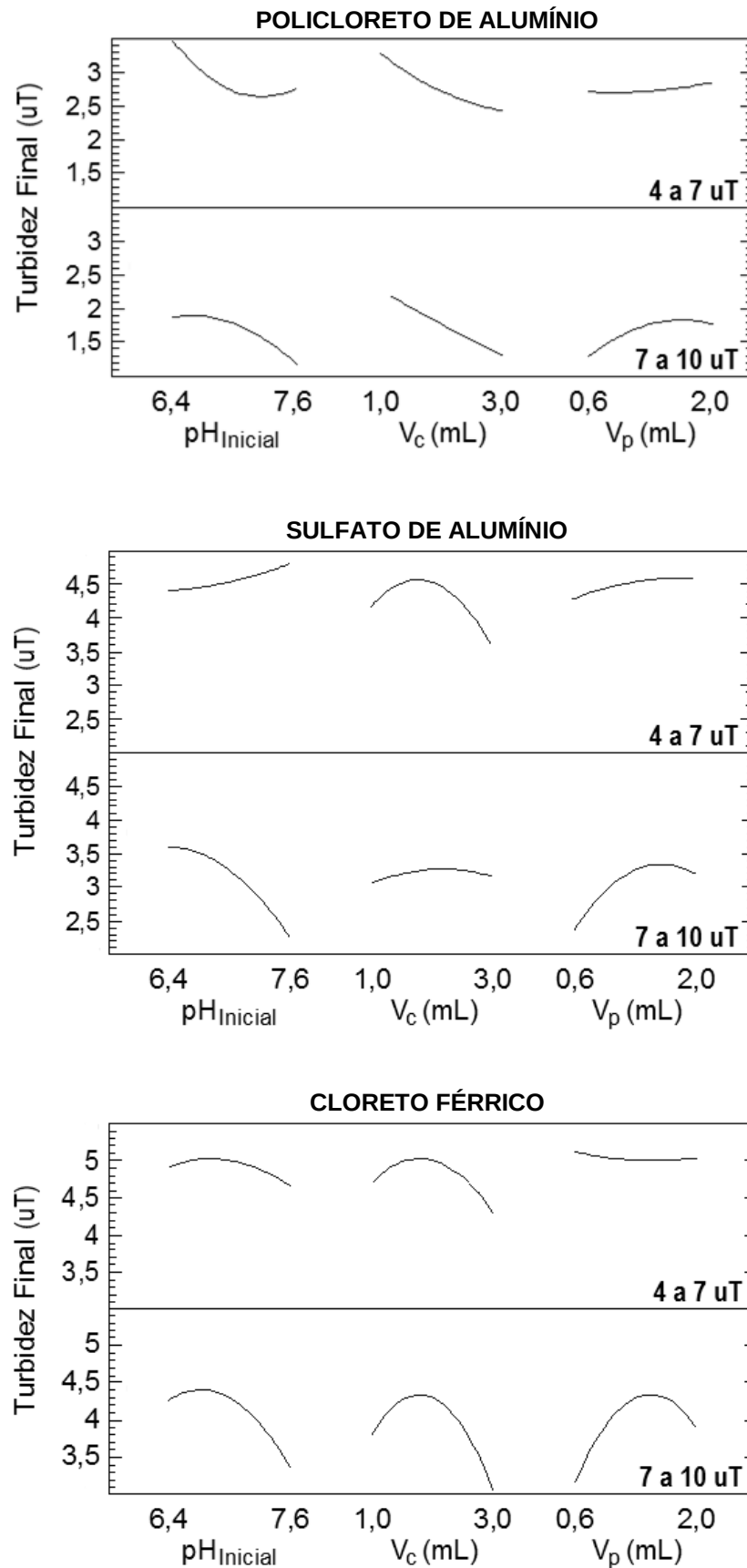
A partir dos resultados obtidos nos testes de jarros, planejados com o DCCR, conduzidos e reportados na Tabela 4, foram elaborados:

- diagramas dos efeitos principais na turbidez final, de cada coagulante em ambas as faixas de turbidez, nos quais são plotadas as estimativas da variação da TU_f para a variação de cada fator do nível (-) ao nível (+);
- diagramas de Pareto dos efeitos padronizados para a turbidez final, de cada coagulante em ambas as faixas de turbidez;
- modelos de segunda ordem, segundo a Equação (20), para as variáveis resposta, particularmente para a turbidez final de cada coagulante em ambas as faixas de turbidez; e
- curvas de superfície de resposta, em relação ao pH inicial e à dosagem do coagulante, num dado valor ótimo de dosagem do PoC, para a obtenção de um valor mínimo de turbidez e neutralidade do pH final, novamente, para cada coagulante em ambas as faixas de turbidez.

Estes diagramas e modelos são usados na avaliação da influência dos fatores no processo de coagulação da água do Açude Gavião, bem como na determinação dos valores ótimos dos fatores para a neutralidade e minimização da turbidez de uma água tratada do manancial estudado, considerando cada coagulante aqui testado. Ressalte-se que, por uma questão de praticidade e precisão, foram usados na elaboração dos diagramas os volumes adicionados de coagulante e PoC, ao invés das dosagens pretendidas nos ensaios, fato que não compromete as análises realizadas, haja vista que a relação entre estas variáveis é direta, conforme se vê na Equação (23).

Inicialmente, a partir da análise dos diagramas dos efeitos principais, mostrados na Figura 20, para os coagulantes PAC, sulfato de alumínio e cloreto férrico, pode-se afirmar que, de modo geral, os três fatores estudados (pH inicial, dosagem de coagulante e dosagem de auxiliar de coagulação) têm alguma influência sobre a redução da turbidez no processo de coagulação/decantação da água bruta do Açude Gavião. Aliás, tal influência, independentemente do coagulante aqui testado, foi menor para valores menores de turbidez inicial (4 a 7 uT), principalmente em relação à dosagem do polímero catiônico, cuja variação só foi relevante no processo para a faixa 7 a 10 uT de valores iniciais de turbidez, confirmando observações da literatura especializada.

Figura 20 – Efeitos principais para TU_f utilizando PAC.



Fonte: Este estudo.

Uma análise mais detalhada do efeito do pH inicial no processo, revelou que um aumento na basicidade da água, considerando a faixa de valores estudada (6,4 a 7,6), potencializa a remoção da turbidez da água, independentemente do coagulante utilizado. A única exceção observada foi para o sulfato de alumínio em baixas turbidezes iniciais (4 a 7 uT), cuja TU_f aumentou com o aumento do pH inicial da água. Este comportamento discordante do $Al_2(SO_4)_3$ em relação aos demais resultados pode indicar que as condições de uso deste coagulante foram inadequadas nesta faixa de valores de turbidez inicial, comprometendo o fenômeno de desestabilização das cargas coloidais. Pondera-se, ainda, que uma investigação do processo de coagulação numa faixa mais extensa de valores iniciais de pH é desejável, possibilitando obter melhores resultados de otimização.

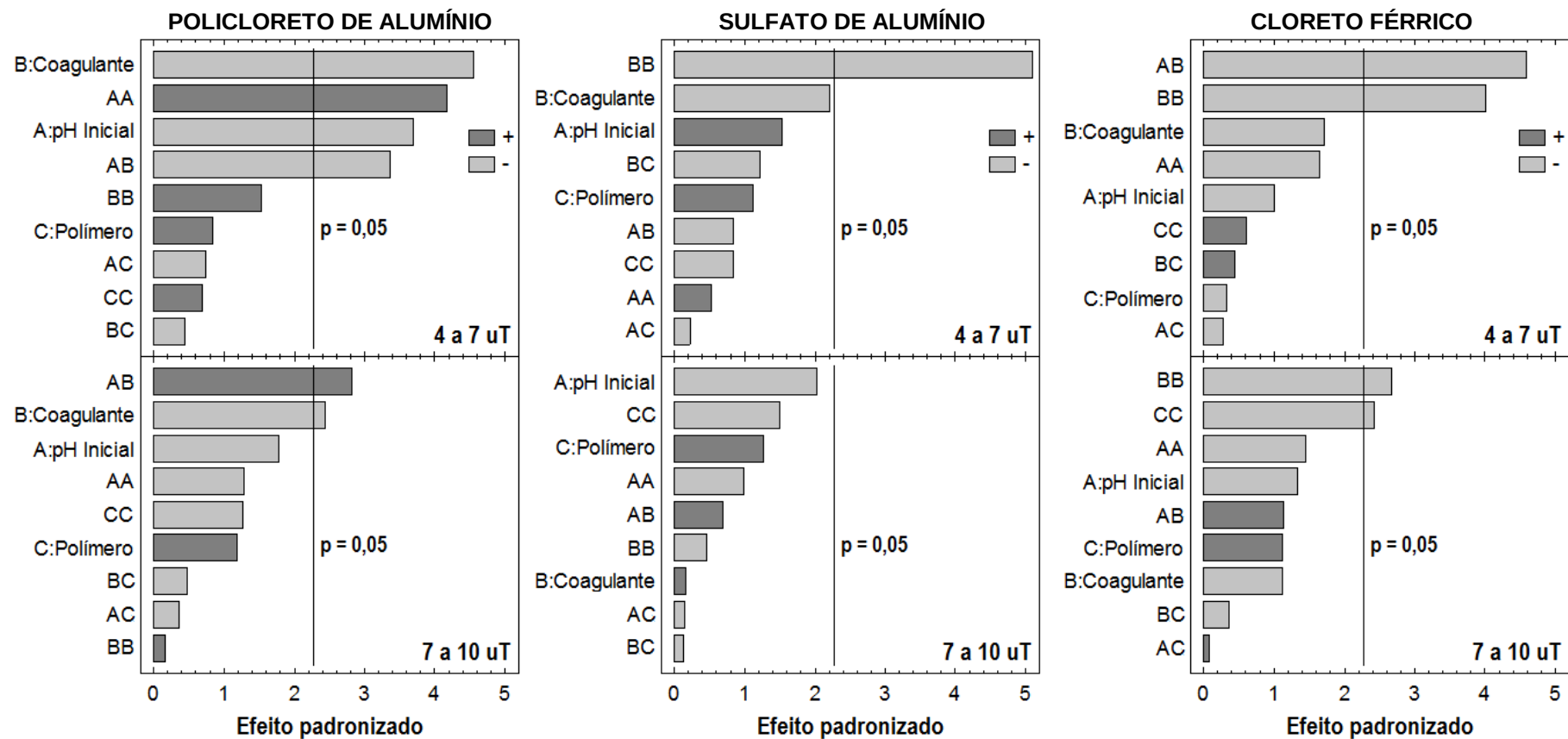
Com relação à dosagem de coagulante, também foi observado que, na faixa de concentrações testadas (5 a 15 mg/L), o aumento na dosagem do coagulante potencializa a redução da turbidez das águas do Açude Gavião. Assim, conforme se vê nos diagramas já citados, um aumento na dosagem do coagulante, além do valor de 15 mg/L (volume de 3,0 mL nos ensaios) pode incrementar ainda mais a remoção de turbidez nas condições avaliadas.

Diferentemente, na faixa avaliada de concentrações (0,3 mg/L a 1,0 mg/L), uma redução na dosagem do polímero catiônico, melhora o processo de coagulação/decantação, diminuindo a turbidez residual das águas usadas. A única exceção observada foi para o cloreto férrico a baixas turbidezes (4 a 7 uT), em que a turbidez residual mínima foi verificada em dosagem superior a 0,3 mg/L (volume de 0,6 mL nos ensaios).

Uma análise estatística dos efeitos, por meio dos diagramas padronizados de Pareto, apresentados na Figura 21, corrobora o fato esperado da dosagem de coagulante ser muito relevante no processo de coagulação, independentemente do coagulante utilizado, haja vista que o efeito deste fator (código B) foi calculado com significância estatística para a maioria das combinações testadas de coagulante e faixa de turbidez inicial. Ressalte-se que, como também esperado, um aumento na dosagem do coagulante tende a diminuir a turbidez residual das águas do manancial avaliado (efeito negativo).

Outro fator notadamente relevante para o processo, nas condições testadas, foi o pH inicial da água bruta (fator código A), particularmente para a coagulação com PAC, com efeito positivo sobre a turbidez residual, isto é, um aumento no valor de pH inicial tende a aumentar a turbidez residual. O pH inicial também foi, nas condições ensaiadas, estatisticamente significativo na coagulação com cloreto férrico de águas com baixos valores de turbidez inicial, mas, neste caso, com efeito negativo.

Figura 21 – Diagramas padronizados de Pareto da turbidez final, para os coagulantes: PAC, sulfato de alumínio e cloreto férrico.



Fonte: Este estudo.

A dosagem de polímero catiônico (fator código C) somente se mostrou significativa e com efeito negativo (maiores dosagens implicam em menores turbidezes residuais), nos testes com cloreto férrico de águas de valores mais altos de turbidez (7 a 10 uT).

Observando de forma mais minuciosa, o termo linear relacionado à dosagem do coagulante, bem como um termo de interação deste fator com o pH inicial, se mostraram relevantes para o tratamento da água do Açude Gavião com PAC em ambas as faixas consideradas de turbidez inicial, bem como para o tratamento com cloreto férrico. Ademais, na faixa de baixos valores de turbidez (4 a 7 uT), os termos linear e quadrático do pH inicial devem ser contabilizados num modelo para o tratamento com PAC.

No tratamento com cloreto férrico, a dosagem do coagulante tem uma maior importância na redução da turbidez, visto que se mostra significativa, num termo quadrático deste fator, para ambas as faixas de turbidez estudadas. Ainda, este coagulante em baixos valores de turbidez, também requer um termo de interação de sua dosagem com o pH inicial da água bruta, enquanto que para águas mais turvas, foi observada a relevância de um termo quadrático da dosagem de auxiliar de coagulação.

É importante mencionar que, para o sulfato de alumínio, como já indicavam as análises anteriores, somente a relevância da dosagem do coagulante, na faixa baixa de turbidez inicial, pode ser determinada nas condições investigadas, não tendo sido observado quaisquer efeitos significativos dos fatores avaliados no sistema sulfato de alumínio e faixa elevada de turbidez inicial. Assim, ensaios complementares poderiam ser conduzidos para ampliar a faixa de valores dos fatores investigados na coagulação com este sal de alumínio.

Adicionalmente, as equações 24 a 29, dos modelos de segunda ordem ajustados aos resultados dos ensaios de tratabilidade, para cálculo da TU_f em cada combinação coagulante e turbidez inicial, são mostrados na Tabela 5 juntamente com os coeficientes de determinação (R^2), o E_p e a média dos erros absolutos (MEA) para a estimativa. Estes modelos, obtidos a partir de uma quantidade relativamente pequena de dados, oriunda de um DCCR, apresentam boas aproximações (baixos erros de estimativa) para a turbidez residual nas combinações investigadas de coagulantes e faixas de turbidez inicial. Acredita-se que ampliando o número de fatores e a faixa de variação desses, em estudos posteriores, modelos mais precisos e confiáveis poderão ser desenvolvidos para a predição de parâmetros operacionais (e.g., turbidez, cor) da água tratada na ETA Gavião.

Utilizando-se dos modelos obtidos na MSR, os valores ou faixas ótimas dos fatores investigados foram determinadas para cada sistema estudado, as quais estão reportadas na Tabela 6 para cada coagulante e faixa de turbidez inicial.

Tabela 5 – Modelos de 2ª ordem ajustados aos dados de tratabilidade.

COAGULANTE	TURBIDEZ INICIAL	MODELO DE SEGUNDA ORDEM AJUSTADO AOS DADOS	Eq.	R ²	E _p	MEA
PAC	4 a 7 uT	$TU_f = -14,52A + 0,80B + 2,93C + 1,12A^2 + 0,01B^2 + 0,53C^2 - 0,14AB - 0,35AC - 0,03BC + 51,02$	(24)	0,8307	0,47	0,28
	7 a 10 uT	$TU_f = + 7,21A - 1,78B + 6,65C - 0,71A^2 + 0,00B^2 - 1,97C^2 - 0,24AB - 0,44AC - 0,06BC - 14,25$	(25)	0,6948	0,76	0,40
Sulfato de alumínio	4 a 7 uT	$TU_f = -1,76A + 0,88B + 4,03C + 0,19A^2 - 0,03B^2 - 0,87C^2 - 0,05AB - 0,18AC - 0,12BC + 3,98$	(26)	0,8104	0,48	0,26
	7 a 10 uT	$TU_f = +10,82A - 0,55B + 8,66C - 0,91A^2 - 0,01B^2 - 3,94C^2 + 0,10AB - 0,29AC - 0,03BC - 31,18$	(27)	0,5002	1,23	0,65
Cloreto férrico	4 a 7 uT	$TU_f = +10,92A + 2,11B + 0,21C - 0,60A^2 - 0,02B^2 + 0,63C^2 - 0,25AB - 0,23AC + 0,04BC - 42,80$	(28)	0,8171	0,35	0,20
	7 a 10 uT	$TU_f = +16,42A - 0,47B + 9,33C - 1,35A^2 - 0,03B^2 - 6,35C^2 + 0,16AB + 0,18AC + 0,09BC - 51,10$	(29)	0,6604	1,23	0,69

Fonte: Este estudo.

Tabela 6 – Valores ou faixas ótimas para os fatores investigados.

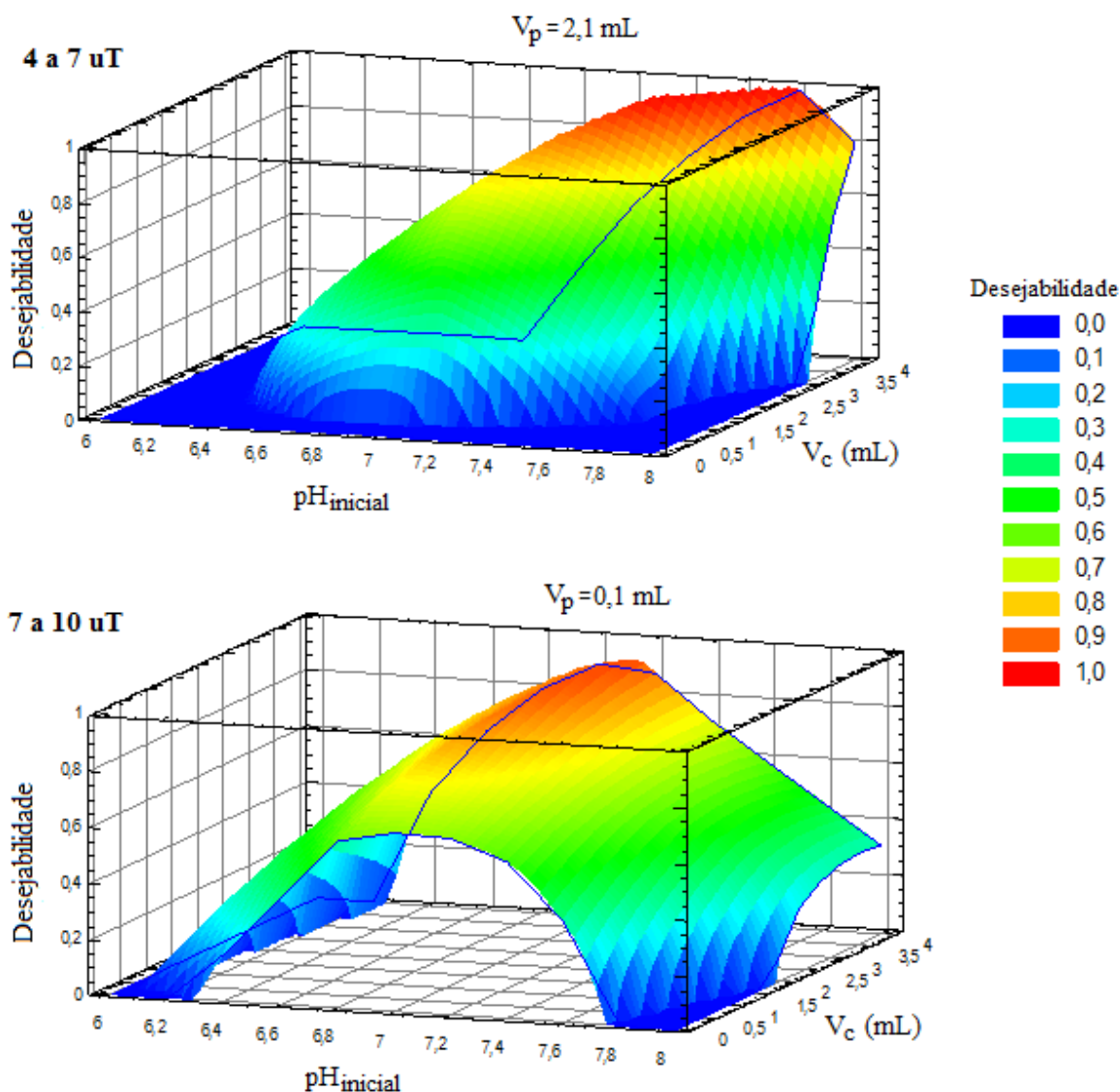
TURBIDEZ INICIAL	POLICLORETO DE ALUMÍNIO			SULFATO DE ALUMÍNIO			CLORETO FÉRRICO		
	A	B (mg/L)	C (mg/L)	A	B (mg/L)	C (mg/L)	A	B (mg/L)	C (mg/L)
4 a 7 uT	6,8 – 7,8	12,5 – 20,0	1,05	~ 8,0	> 15,0	1,25	~ 8,0	> 15,0	0,25
7 a 10 uT	6,8 – 7,2	10,0 – 20,0	0,05	6,8 – 7,2	5,0 – 18,5	0,05	6,6 – 7,2	2,5 – 18,5	0,05

Nota: A – pH inicial; B – Dosagem de coagulante; C – Dosagem de auxiliar de coagulação (PoC).

Fonte: Este estudo.

Também foram elaboradas curvas de superfície de resposta, buscando a manutenção da neutralidade e minimização da turbidez da água tratada, num dado valor ótimo de dosagem de auxiliar de coagulação. Estas curvas de superfície de resposta, apresentadas na Figura 22, na Figura 23 e na Figura 24, respectivamente para os coagulantes PAC, sulfato de alumínio e cloreto férrico, também poderiam ser utilizadas por operadores de ETA, na forma de um gráfico de contorno, no tratamento das águas do Gavião, desde que nas mesmas condições na qual os modelos foram determinados.

Figura 22 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o PAC como coagulante.

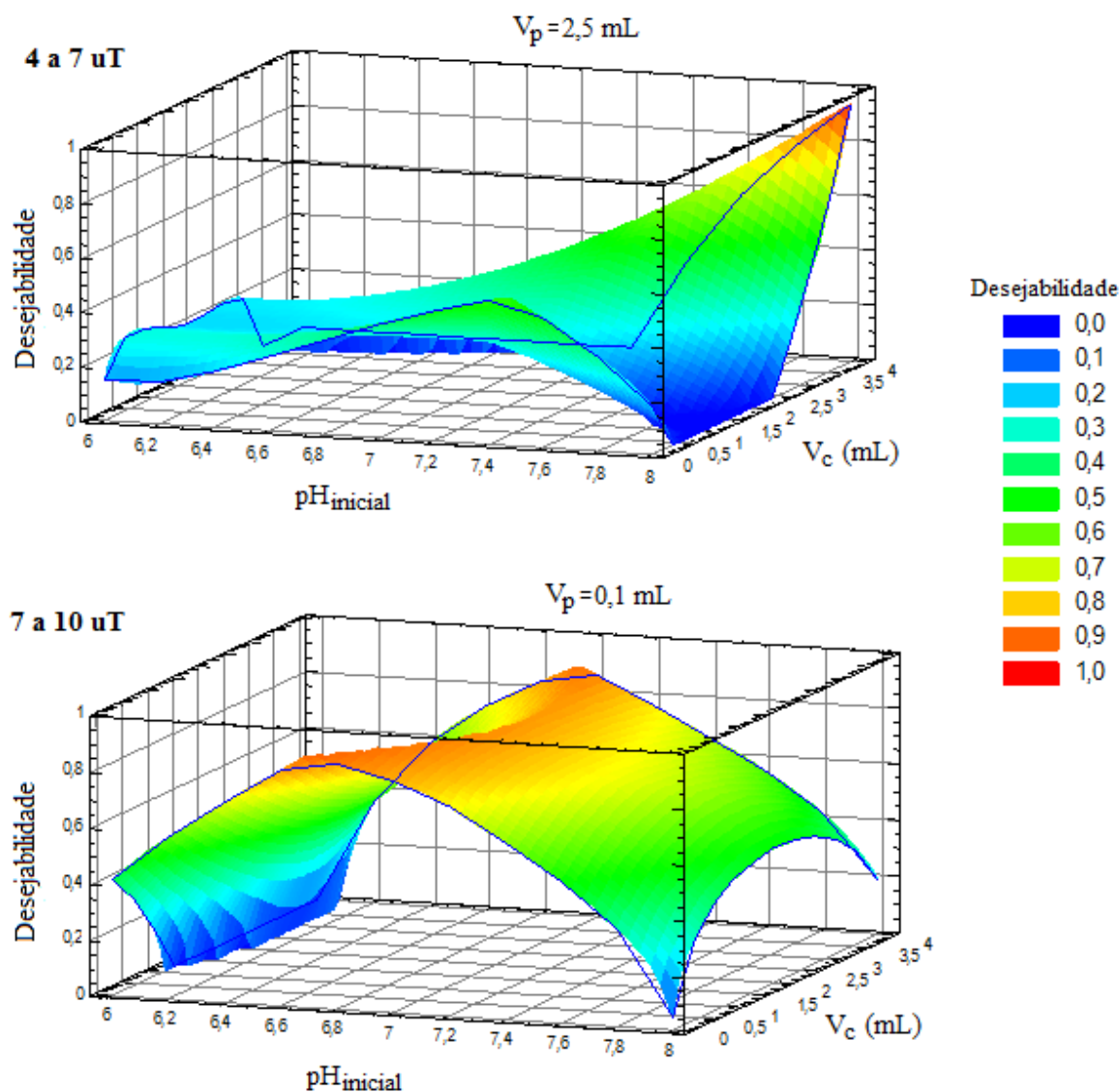


Nota: As dosagens de coagulante e de PoC foram substituídas no gráfico pelos correspondentes volumes adicionados nos testes de jarros (V_c e V_p).

As curvas de superfície de resposta foram elaboradas para um volume (dosagem) fixo de PoC.

Fonte: Este estudo.

Figura 23 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

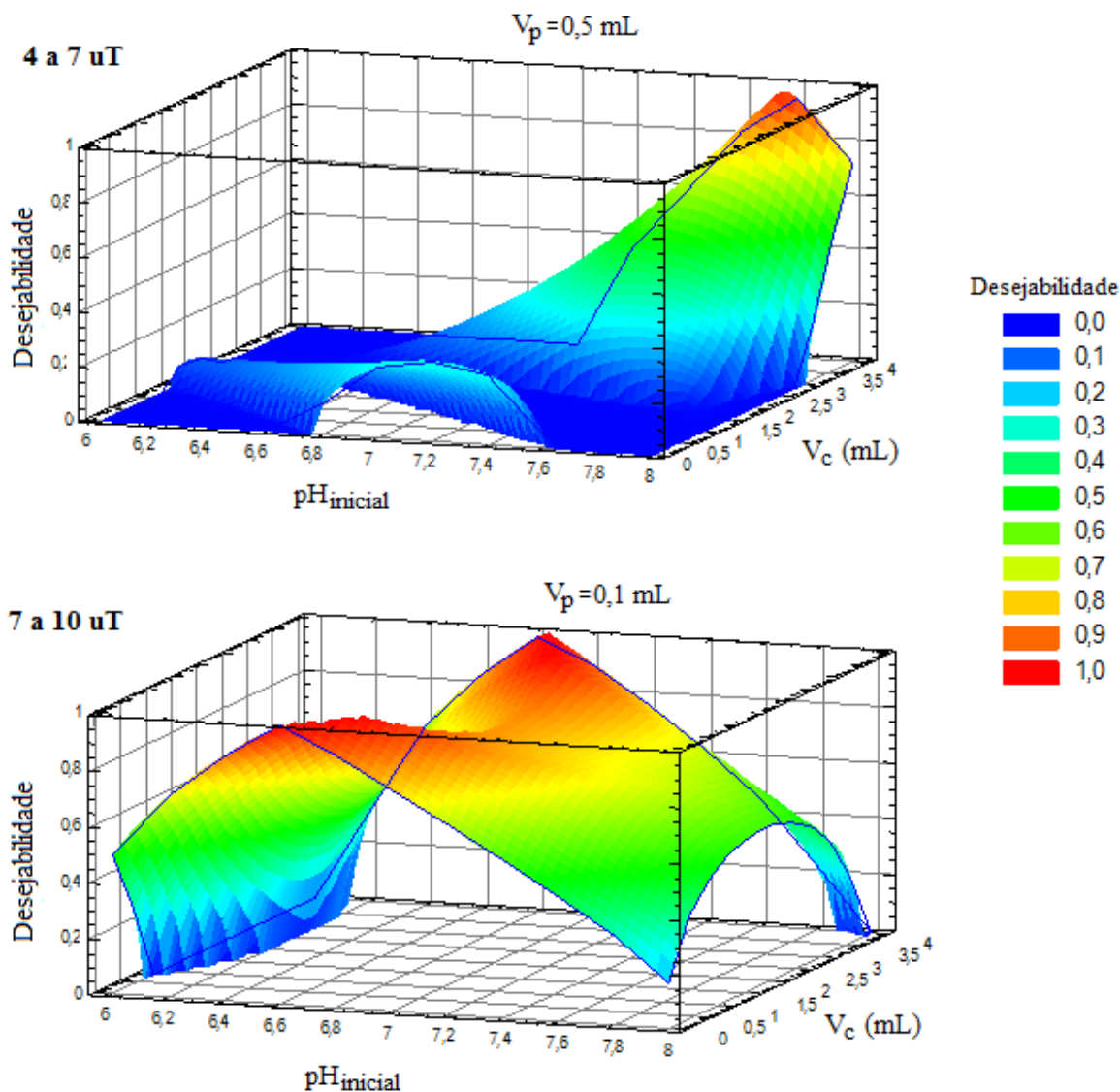


Nota: As dosagens de coagulante e de PoC foram substituídas no gráfico pelos correspondentes volumes adicionados nos testes de jarros (V_c e V_p).

As curvas de superfície de resposta foram elaboradas para um volume (dosagem) fixo de PoC.

Fonte: Este estudo.

Figura 24 – Curva de superfície resposta uma turbidez final mínima e um pH final igual a 7,0, utilizando o cloreto férrico como coagulante..



Nota: As dosagens de coagulante e de PoC foram substituídas no gráfico pelos correspondentes volumes adicionados nos testes de jarros (V_c e V_p).

As curvas de superfície de resposta foram elaboradas para um volume (dosagem) fixo de PoC.

Fonte: Este estudo.

Conforme se verifica, a partir dos dados da Tabela 6, como também das curvas de superfície de resposta supracitadas, existe normalmente uma ampla faixa de dosagens de coagulante na qual se possa reduzir satisfatoriamente a turbidez das águas de um manancial de abastecimento. A despeito disso, os valores de pH inicial podem variar numa faixa mais restrita de valores. Ademais, as dosagens de auxiliar de coagulação necessárias para uma eficiente floculação dos sólidos suspensos são relativamente mais baixas que aquelas avaliadas nesse estudo. De qualquer forma, um DCCR seguido da MSR possibilitou, salvo em sistemas específicos, modelar e otimizar a coagulação das águas do Açude Gavião.

6 CONCLUSÕES

As amostras de água bruta do Açude Gavião (Pacatuba/CE) foram caracterizadas em relação à sua turbidez, pH e alcalinidade. Os valores de condutividade elétrica também foram determinados de modo a estimar os sólidos dissolvidos presentes, normalmente responsáveis pela cor verdadeira dos mananciais de abastecimento. As águas do manancial, no período de coleta, apresentaram-se praticamente neutras a levemente básicas ($\text{pH} \approx 7,5$), com turbidez variando na faixa de 9,0 a 14 uT, e com alcalinidade intermediária. Os sólidos dissolvidos (condutividades elétricas) também se apresentaram relativamente elevados para um manancial de água doce.

Testes de jarros foram planejados por delineamento composto central rotacional para considerar faixas típicas de pH inicial e de dosagem de coagulante e de auxiliar de coagulação, em duas faixas de valores de turbidez inicial e com três coagulantes comumente usados, resultando em 114 ensaios. Mencione-se que, nos ensaios de tratabilidade, as águas nas duas faixas distintas de turbidez (4 a 7 uT e 7 a 10 uT), foram obtidas predominantemente a partir de diluições das águas brutas coletadas no Açude Gavião. Nas amostras diluídas somente a alcalinidade total variou significativamente, diminuindo seus valores.

De maneira geral, os valores de pH das amostras coaguladas e decantadas variaram pouco em relação ao pH inicial, principalmente para o policloreto de alumínio, sugerindo que a alcalinidade das amostras foi suficiente para tamponar os sistemas avaliados. Ademais, o policloreto de alumínio foi o coagulante que proporcionou as maiores reduções de turbidez.

Os resultados também mostraram, por meio da análise estatística realizada, que o pH inicial e a dosagem de coagulante são os fatores que mais influenciaram o processo de coagulação da água do Açude Gavião, nas condições e faixas de valores avaliados, independentemente do coagulante aqui testado, principalmente na faixa de maiores valores iniciais de turbidez (7 a 10 uT). Adicionalmente, inferiu-se que ensaios complementares poderiam ser conduzidos para ampliar a faixa de valores dos fatores investigados na coagulação, de modo a ampliar o conhecimento gerado nesse estudo.

Modelos de segunda ordem também foram ajustados aos dados e utilizados na construção de curvas de superfície de resposta. Os modelos forneceram boas estimativas para a turbidez residual nos sistemas investigados, os quais podem ser reajustados, para considerar novos fatores e faixas de valores, em estudos posteriores, possibilitando prever parâmetros operacionais na ETA Gavião. Nas condições dos testes, também foram determinados os valores ou faixas ótimas para os fatores avaliados.

Ressalte-se que esta metodologia de otimização das dosagens de agentes coagulantes baseou-se nas características específicas do Açude Gavião e que a utilização desta metodologia para outros mananciais deve levar em conta as especificidades do local estudado. De qualquer forma, um DCCR seguido da MSR possibilitou, de maneira geral, modelar e otimizar a coagulação das águas de um manancial de abastecimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- a) a investigação da eficiência da remoção da turbidez em faixas de valores mais elevados desta propriedade;
- b) a escolha de mais parâmetros operacionais e características das águas de mananciais (e.g., teor de matéria orgânica, clorofila, microrganismos) de modo a avaliar com mais precisão o desempenho dos coagulantes com relação a estes outros fatores;
- c) realizar ensaios de coagulação em diferentes épocas do ano, visto que a qualidade do manancial muda com o passar do tempo;
- d) realizar ensaios de coagulação em faixas mais amplas de valores de dosagem de coagulante e de auxiliar de coagulação, como também de pH da água bruta;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, W. O. Otimização do processo de extração de açúcares redutores da polpa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Trabalho de Conclusão de Curso** (Bacharelado em Química Industrial). Goiânia: Universidade Estadual de Goiás, 2011.
- BARROS, N. B.; SCARMINIO, S. I.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e indústria, 3ª ed. Campinas: Unicamp, 2007. p 339-344.
- BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. Statistics for environmental engineers. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, nº53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 14 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, nº 239, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- BUTTON, S. T. **Metodologia para o Planejamento Experimental e Análise de Dados**. [Apostila da disciplina de Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados]. Campinas: Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica (Universidade Estadual de Campinas), 2005.
- COMPANHIA DE ÁGUA E ESGOTO DO CEARÁ. Companhia de Água e Esgoto do Ceará. Tratamento da água – CAGECE. Disponível em: <<http://www.cagece.com.br/pesquisa-escolar/tratamento-da-agua>>. Acesso em: 23 mai. 2012.
- CAMPOS, S. X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 194-199, 2005.
- CAO, B.; GAO B.; LIU, X.; WANG, M.; YANG, Z.; YUE, K. The impact of pH on floc structure characteristic of polyferric chloride in a low DOC and high alkalinity surface water treatment. **Water Research**, v. 45, p. 6181-6188, 2011.
- CARVALHO, M. J. H. Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Urbana). Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- CESPEDES, M. A. L. Otimização do processo de extrusão da polpa de laranja: modificação das propriedades funcionais e sua aplicação como fonte de fibra alimentar. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1999.

CHAVES, A. T. C. A. Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). **Dissertação** (Mestrado em Química). João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2008.

COLOMBARI, R. R. Aplicação de delineamento de experimentos para o processo de solda à projeção. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Produção). Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2004.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, p. 23-32, 2008.

DA SILVA, J. W. P.; TORREZÃO, M. E. Estudo sobre a utilização do policloreto de alumínio para garantia da qualidade das águas de processo no setor sucroalcooleiro. **Cadernos de pós-graduação da FAZU**, v. 2, 2011. Disponível em: <<http://www.fazu.br/ojs/index.php/posfazu/article/viewFile/472/364>>. Acesso em: 23 out. 2013.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993. Volume 1.

DI BERNARDO, A. S.; DI BERNARDO, L.; FROLLINI, E. Influência do tempo de aplicação de polímeros na eficiência da floculação/sedimentação. Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Seguro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2000. 1. CD-ROM.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002. Cap. 3, p. 4, p. 83-89.

DI BERNARDO, L. (coord.) **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. [Projeto PROSAB].

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2ª ed. São Carlos: Rima, 2005. Volume 2.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. B. (eds.). **Standard methods for examination of water and wastewater**, 21th ed., Washington: American Public Health Association, 2005.

FERNANDES, N. M. G.; GINORIS, Y., P.; RIOS, R. H. T.; BRANDÃO, C. C. S. Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 15, p. 375-384, 2010.

FRANCHESCHI, M.; GIROU, A.; CARRO-DIAZ, A. M.; MAURETTE, M. T.; PUECHE COSTES, E. Optimisation of the coagulation – flocculation process of raw water by optimal design method. **Water Research**, v. 36, p. 3561-3572, 2001.

FRANCO, E. S. Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de cor e turbidez da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Ambiental). Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

GOMES, L. S. Redes Neurais Aplicadas à Inferência dos Sinais de Controle de Dosagem de Coagulantes em uma Estação de Tratamento de Água por Filtração de Água. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Elétrica). Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2012.

GOOGLE. **Google Maps**. Disponível em: < <https://goo.gl/maps/7zuQd>>. Acesso em: 03 dez. 2013.

GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; LENA, J. C.; PAIVA, J. F.; LIMA, R. M. F. Coagulação – Floculação de Suspensões ricas em óxido de Ferro por Sulfato de Alumínio. *Química Nova*, v. 27, p. 715-719, 2004.

HELLER, L.; VALTER, L. P. **Abastecimento de Água para Consumo Humano**. 2ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 2010. Volume 1.

GHAFARI, S.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; ZINATIZADEH, A. A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 650-656, 2009.

JARVIS, P.; SHARP, E.; PIDOU, M.; MOLINDER, P.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Comparison of performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. **Water Research**, v. 46, p. 4179-4187, 2012.

LACERDA, S.; MARQUES, R. S.; BRANDÃO, S. F. A influência do pH de coagulação e do tempo de floculação na flotação por ar dissolvido de águas com baixa turbidez e com presença de algas. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997. Natal. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1997.

LEME, F. P. **Teoria e técnicas de tratamento de água**. 2º Edição. Rio de Janeiro: ABES, 1990.

LEITE, D. H.; GOMES, F. B.; LIMA, F. S.; FIRMINO, P. I.; ARAÚJO, G. M.; SILVA, M. E. Otimização Multivariada do Processo Oxidativo Fenton na Remoção de Corantes Azo e Antraquinônicos. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 7, 2012, Palmas, TO. **Anais...** Palmas: IFTO, 2012. 1. CD-ROM.

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

MA, J.; LIU, W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. **Water Research**, v. 36, p. 871-878, 2002.

MAGNAN, R. B. Análise da viabilidade técnica e financeira da substituição do coagulante cloreto férrico por policloreto de alumínio durante o processo físico-químico no tratamento de efluente de abatedouro avícola. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Bacharelado em Engenharia Ambiental). Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2010.

MAIER, H. R.; MORGAN, N.; CHOW, C. W. K. Use of artificial neural networks for predicting optimal alum doses and treated water quality parameters. **Environmental Modelling & Software**, v. 19, p. 485-494, 2004.

MASON, R. L.; GUNST, R. F.; JAMES L. H. **Statistical Design and Analysis of Experiments: with applications to engineering and science**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, p. 1537-1546, 2001.

MATTIETO, R. A. MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para a avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, Búzios, 2012. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEQ, 2012.

MENDONÇA, L. A. Delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação. **Dissertação** (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2012.

MENEZES, F. C. Uso de redes neurais artificiais na predição da dosagem do sulfato de alumínio e do hidróxido de sódio no processo de coagulação. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Industrial). Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2011.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 4rd ed. New York: McGraw Hill, 2002.

MONTEIRO, D. T.; BERGAMASCO, R.; KONRADT-MORAES, L. C. Tratamento de água por coagulação/floculação/filtração com membranas utilizando o coagulante natural quitosana. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química-Iniciação Científica, 8, 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

MONTOYA, C.; LOAIZA, D.; TORRES, P.; CRUZ, C.; ESCOBAR, J. Efecto del incremento en la turbiedad del agua cruda sobre la eficiencia de procesos convencionales de potabilización. **Revista EIA**, nº 16, p. 137-148, 2011.

MORAES, L. C. K. Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2004.

MOURA, K. R. M. Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica. **Tese** (Doutorado em Química). João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2008.

ORIGIN[®]. Version 9.1. Northampton: OriginLab Corporation, 2013.

PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento Ambiental). São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106-110, 2005.

PERÁZIO, B. A. A. Efeitos dos pontos centrais e axiais sobre a eficiência do delineamento composto central. **Tese** (Doutorado em Estatística Aplicada e Biometria). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2010.

PIVELI, R. P. **Qualidade e Poluição das Águas: Aspectos Físico-Químicos**. São Paulo: CETESB, 2000 [Curso Via INTRANET – CETESB].

RICHTER, C. A. **Água: Método e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Blucher, 2009.

RODRIGUES, M. I.; EMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão, 2005.

ROSSMAN, M. Otimização da produção e propriedades tensoativas de biosurfactantes em meios à base de melão e manipueira. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola). Viçosa: Universidade de Viçosa, 2008.

SALES, M. V.; AVELINO, F. F.; ARAÚJO, C. M.; PÁDUA, V. L. Conversão em escala real do tratamento convencional para a filtração direta descendente. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande. In: **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2005.

SANTOS, E. P. C.; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIDA, C. P.; LIBÂNIO, M.; PÁDUA, V. L. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 361-370, 2007.

SILVA, J. G. C. Estatística Experimental: Planejamento de Experimentos. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2006.

SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. **Physical-chemical treatment of water and wastewater**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

STATGRAPHICS® Centurion XV. Version 15.2. Warrenton: Statpoint Technologies, 2007.

STATPOINT TECHNOLOGIES. **STATGRAPHICS® Centurion XV: User Manual**. Disponível em: <<http://www.statgraphics.com/main.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation Tests. **Environmental Engineering Resources**, v. 15, p. 63-70, 2010.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1126-1135, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Optimizing water treatment plant performance using the composite correction program**. EPA/625/6-91/027. Washington, D.C., 1998.

VOLK, C.; BELL, K.; IBRAHIM, E.; VERGIES, D.; AMY, G.; LECHEVALLIER, M. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. **Water Research**, v. 34, p. 3247-3257, 2000.

YAN, M.; WUANG, D.; YOU, S.; QU, J.; TANG, H. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant. **Water Research**, v. 40, p. 3621-3627, 2006.

YAN, M.; WANG, D.; QU, J.; NI, J.; CHOW, C. W. K. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. **Water Research**, v. 42, p. 2278-2286, 2008.

ANEXOS

ANEXO A – Esquema de funcionamento da ETA Gavião (Pacatuba/CE)

Figura A.1 – Esquema ilustrado das etapas de tratamento da ETA Gavião.

