

Cinética da floculação: um estudo comparativo no uso do cloreto de polialumínio com alta e baixa basicidade e o sulfato de alumínio

Flocculation kinetics: a comparative study on the use of polyaluminium chloride with high and low basicity and alum

Roberta Mitani Seneda¹ , Geane Fagundes Garcia¹ , Adriano Gonçalves dos Reis^{1*} 

RESUMO

O sulfato de alumínio (SA) é amplamente utilizado como coagulante no tratamento de água de abastecimento via ciclo completo. Coagulantes alternativos estão disponíveis no mercado, dentre eles o cloreto de polialumínio (PAC). Porém, estudos comparativos entre o SA e os PACs de alta (PAC-AB) e baixa (PAC-BB) basicidade em relação à cinética de floculação ainda são escassos. Nesse sentido, o intuito deste trabalho foi comparar o uso de PAC-BB, PAC-AB e SA via coagulação, floculação e sedimentação, bem como avaliar o efeito na condutividade elétrica, na formação de lodo, na alcalinidade, no pH e na remoção de turbidez baseado na cinética de floculação e morfologia do flocos formado. Os resultados indicaram aumento de 8,1% na condutividade elétrica e de 30,6 mg.L⁻¹ na formação de lodo; não houve diferença significativa entre os coagulantes. O PAC-AB apresentou menor consumo de alcalinidade e, conseqüentemente, menor redução no pH. A remoção de turbidez foi estatisticamente igual entre o PAC-BB (91,8 ± 3,7%) e o PAC-AB (91,5 ± 1,1%), porém maior que no SA (82,2 ± 6,4%). Essa diferença se acentua com o aumento da velocidade crítica de sedimentação. A constante de agregação dos flocos (K_A) apresenta resultados estatisticamente iguais entre os coagulantes, e o melhor desempenho de remoção de turbidez dos PACs em relação ao SA se deve à menor constante de ruptura do flocos (K_B), podendo-se inferir, portanto, que os flocos formados com o PAC-AB e o PAC-BB são mais fortes que os formados com o SA.

Palavras-chave: coagulação-floculação-sedimentação; cloreto de polialumínio; varredura; flocos.

ABSTRACT

Aluminum sulfate (AS) is widely used as a coagulant in conventional drinking water treatment facilities. Alternative coagulants are commercially available, including polyaluminium chloride (PAC). However, comparative studies between AS and PAC with high (PAC-AB) and low (PAC-BB) basicity regarding flocculation kinetics are still scarce. In this sense, the aim of this work is to compare the use of PAC-BB, PAC-AB, and AS via coagulation, flocculation, and sedimentation as well as to evaluate the effect on electrical conductivity, sludge formation, alkalinity, pH, and turbidity removal based on flocculation kinetic and floc morphology. The results indicated that the increase in electrical conductivity was 8.1% and the sludge formation was 30.6 mg.L⁻¹, and that there was no significant difference between coagulants. PAC-AB presented the lowest alkalinity consumption and, consequently, the lowest pH reduction. Turbidity removal was statistically equal between PAC-BB (91.8 ± 3.7%) and PAC-AB (91.5 ± 1.1%), but higher than in AS (82.2 ± 6.4%). This difference is accentuated with the increase in critical settling velocity. The floc aggregation constant (K_A) is statistically equal among the coagulants, and the better turbidity removal performance of the PACs in relation to the AS is due to the lower floc breaking constant (K_B) and may, therefore, infer that the flocs formed with PAC-AB and PAC-BB are stronger than those formed with SA.

Keywords: coagulation-flocculation-sedimentation; polyaluminium chloride; sweep; floc.

INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de água (ETAs) no Brasil geralmente utilizam a técnica de tratamento via ciclo completo, que consiste em operações unitárias de coagulação, floculação, sedimentação e filtração granular rápida. Nesse tipo de técnica, o mecanismo dominante da coagulação é o de varredura e o coagulante mais amplamente

utilizado, devido ao baixo custo e à eficiência na formação de flocos, é o sulfato de alumínio (SA). Porém, vários estudos são realizados com o intuito de se avaliar diferentes coagulantes que possam otimizar a coagulação, pois é a partir dessa operação unitária que as etapas posteriores se tornarão efetivas ou não (VEGA ANDRADE *et al.*, 2020; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; RIBEIRO; ANDRADE; REIS, 2019).

¹Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – São José dos Campos (SP), Brasil.

*Autor correspondente: adriano.reis@unesp.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Recebido: 14/09/2019 – Aceito: 04/02/2020 – Reg. ABES: 20190297

Dentre os coagulantes alternativos estudados atualmente está o cloreto de polialumínio (PAC), coagulante polimérico inorgânico à base de alumínio e proveniente da bauxita, o qual é produzido pela parcial neutralização da solução de alumínio por uma base forte, geralmente NaOH. Quando os íons OH^- são adicionados à solução de coagulante, a reação de hidrólise do íon $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ é favorecida, formando espécies monoméricas e poliméricas. Essas espécies se diferem devido às variadas concentrações molares de OH^- adicionadas, produzindo soluções de PACs distintas em relação à composição e ao desempenho na operação de coagulação. O PAC é então identificado no mercado por seu grau de neutralização (r) ou basicidade, podendo ser encontrado entre os valores de r de 0 a 3 e com basicidade variando de 0 a 100%. A basicidade comumente encontrada no mercado é de 15 a 85%, sendo que acima de 60% é considerada como alta (PAC-AB) e, menor que esse valor, de baixa a média (PAC-BB). Quanto maior a basicidade, menor o consumo de alcalinidade pelo coagulante. O PAC libera uma quantidade de íons H^+ menor em relação aos coagulantes tradicionais de sais de alumínio, afetando pouco o pH da solução e, assim, permitindo a exclusão da etapa de ajuste de pH ou a menor utilização de alcalinizantes. Além disso, tem como característica a ação rápida de formação de flocos de tamanhos maiores, facilitando o processo de sedimentação (PERNITSKY; EDZWALD, 2003; 2006; WEI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017).

Assim como a coagulação, a operação unitária de floculação é de extrema importância para o tratamento de água via ciclo completo, uma vez que, por meio da combinação de G_f (gradiente de velocidade médio de floculação) e t_f (tempo de floculação), as partículas desestabilizadas se colidem por intermédio da agitação lenta e promovem o progressivo aumento das partículas com o objetivo de formar flocos grandes e pesados que, por meio da ação gravitacional, descendem e clarificam o meio durante a sedimentação. À medida que o floco cresce, sua densidade diminui e ele fica mais suscetível às tensões de cisalhamento hidrodinâmico geradas pelo gradiente de velocidade imposto (floculação ortocinética), podendo levar à ruptura dos flocos. Como consequência da ruptura do floco, há redução na capacidade dos flocos sedimentarem, uma vez que a sedimentação está diretamente relacionada com o tamanho dos flocos (LIBÂNIO, 2016; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Sendo assim, um estudo da cinética da floculação é de suma importância para a otimização do tratamento de água de abastecimento via ciclo completo.

Diversos pesquisadores propuseram modelos matemáticos para a cinética de floculação, mas foi com a junção de diferentes estudos que se chegou à Equação 1, válida para reatores em batelada, a qual integra os efeitos de agregação e ruptura dos flocos (ARGAMAN; KAUFMAN, 1970; BRATBY; MILLER; MARAIS, 1977).

$$\frac{dN}{dt} = -K_A N G_f + K_B N_0 G_f^2 \quad (1)$$

Em que:

- dN/dt = a taxa de variação de partículas primárias presentes na água bruta;
- N_0 = o número de partículas primárias presentes na água bruta anterior à floculação (unT);
- N = o número de partículas primárias após tempo t de floculação (unT);
- K_A = a constante de agregação (adimensional);
- K_B = a constante de ruptura (s);
- G_f = o gradiente médio de velocidade na floculação (s^{-1}).

Assume-se que as partículas primárias podem ser representadas pela turbidez (unT) remanescente do sobrenadante após sedimentação (ARGAMAN; KAUFMAN, 1970; BRATBY; MILLER; MARAIS, 1977; TASSINARI *et al.*, 2015).

Ao admitir que o processo de agregação e ruptura de partículas primárias atingiu o equilíbrio dinâmico, a Equação 1 pode ser igualada a zero, originando a Equação 2:

$$\frac{K_B}{K_A} = \frac{1}{G_f \frac{N_0}{N}} \quad (2)$$

Integrando a Equação 1 e rearranjando em função de K_A , obtém-se a Equação 3:

$$K_A = \frac{1}{G_f t_f} \ln \left[\frac{1 - \frac{K_B}{K_A} G_f}{\frac{1}{\frac{N_0}{N}} - \frac{K_B}{K_A} G_f} \right] \quad (3)$$

Em que:

t_f = o tempo de floculação.

Embora K_A e K_B sejam descritas como constantes, essa afirmação é válida apenas para K_A , pois K_B assume valor constante apenas para um único valor de G_f . Sendo assim, o valor de K_B deve ser empiricamente relacionado com G_f pela Equação 4 (BRATBY; MILLER; MARAIS, 1977; BRATBY, 1981):

$$K_B = k_1 \ln G_f + k_2 \quad (4)$$

Em que:

k_1 e k_2 = coeficientes adimensionais para uma condição em particular de estudo.

Com base nas Equações 2, 3 e 4, é possível calcular os valores de K_A e K_B , variando G_f e t_f . Os valores de K_A e K_B obtidos para os diferentes coagulantes, sob as mesmas condições de processo, podem ser usados para comparação de eficiência de agregação e ruptura do floco.

O PAC-BB e o PAC-AB são comercialmente utilizados em algumas ETAs no Brasil, porém a literatura ainda é muito escassa em relação à comparação da cinética da floculação desses coagulantes com o SA. Neste contexto, o intuito deste trabalho é comparar o uso dos coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA, via coagulação por varredura, seguido de floculação ortocinética e sedimentação floclenta, em relação à condutividade elétrica, formação de lodo, alcalinidade, pH e remoção de turbidez. Este estudo será baseado na cinética de floculação (K_A e K_B) e morfologia do floco formado.

METODOLOGIA

Foi utilizada água de poço localizado no Parque Tecnológico do São José dos Campos, a qual foi ajustada para obtenção de uma água sintética com turbidez de 25 ± 2 unT adicionando-se suspensão mãe de caulim (58 g.L^{-1} de ST), com base na metodologia proposta por Yukselen e Gregory (2004). A turbidez padrão escolhida de 25 ± 2 unT representa uma água de baixa turbidez normalmente estudada por outros autores (MORUZZI *et al.*, 2016; DI BERNARDO; BOTARI; SABOGAL-PAZ, 2005; KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020) para remoção via coagulação, floculação e sedimentação e estudos de cinética de

floculação. Os coagulantes utilizados foram cloreto de polialumínio de baixa basicidade (PAC-BB) com densidade de 1,366 g.cm⁻³ a 25°C, 17,11% de Al₂O₃ e basicidade livre de 42,28% (r = 1,3). Para comparação dos resultados, utilizaram-se PAC de alta basicidade (PAC-AB), com densidade de 1,260 g.cm⁻³ a 25°C, 10,72% de Al₂O₃ e basicidade livre de 62,86% (r = 1,9), e sulfato de alumínio isento de ferro (SA), com 98,09% de teor de Al₂(SO₄)₃.18H₂O. Os coagulantes foram preparados em solução a 1,0% p. Para tornar possível a comparação dos resultados, as dosagens de todos os coagulantes são expressas em mg.L⁻¹ de Al³⁺. Para determinação do teor de Al³⁺, foram considerados a pureza do Al₂(SO₄)₃.18H₂O e o teor de Al₂O₃ para os PACs. Sendo assim, 1 mg.L⁻¹ de Al³⁺ é aproximadamente equivalente a 12,6 mg.L⁻¹ de SA, 17,6 mg.L⁻¹ de PAC-AB e 11,0 mg.L⁻¹ de PAC-BB.

Os ensaios foram realizados em um equipamento de bancada *jar test* da PoliControl, modelo FlocControl III de 6 jarros.

Para construção dos diagramas de coagulação de turbidez e de cor aparente do PAC-BB, variaram-se a dosagem de coagulante (0,5 ≤ Al³⁺ ≤ 5,5 mg.L⁻¹) e o pH (4 ≤ pH ≤ 9). A variação de pH foi realizada por meio da adição de NaOH a 0,1M ou HCl a 0,1M, com base na metodologia proposta por Kamiwada, Andrade e Reis (2020).

As condições do ensaio de *jar test*, tanto para construção dos diagramas de coagulação quanto de comparação entre os coagulantes, foram: gradiente de mistura rápida (G_{mr}) de 1.000 s⁻¹; tempo de mistura rápida (t_{mr}) de 20 s; gradiente escalonado médio de floculação (G_j) de 80-60-40 s⁻¹; Tempo de floculação (t_f) de 5 min para cada escala, ou seja, um total de 15 min; velocidade crítica de sedimentação (v_{cs}) de 2,0 cm.min⁻¹ (3,5 min). A temperatura da água sintética durante os ensaios foi de 23,1 ± 0,9°C.

Após esse procedimento, selecionou-se o par de dosagem de coagulante e pH de coagulação que obteve melhor resultado, ou seja, o que apresentou baixa turbidez remanescente, cor aparente remanescente e consumo de coagulante. Em seguida, sob as mesmas condições de processo e dosagem em Al³⁺, foi feita uma comparação do PAC-BB com o PAC-AB e o SA, em relação a efeito no pH, alcalinidade, condutividade elétrica, formação de lodo e remoção de turbidez. Para a análise da formação do lodo, fez-se uso do filtro de vidro *Buchner* nº 3. Todo o conteúdo do jarro (2 L) foi filtrado e o lodo foi seco durante 1 hora a 105°C. Para a comparação dos coagulantes, empregaram-se o método estatístico de comparação múltipla de Tukey e o teste ANOVA fator único, com adoção de 5% como nível de significância.

Para verificar o tamanho e a morfologia do floco formado nas dosagens ideais dos coagulantes, o lodo ainda úmido foi coletado ao término da sedimentação (v_{cs} de 2,0 cm.min⁻¹) no fundo dos jarros com uma pipeta *Pasteur* e transferido para lâminas de vidro. Uma lâmina de vidro era então colocada sobre o lodo e levada ao estereomicroscópio Leica 205C para observação. A partir da imagem gerada, encontrou-se a área total ocupada pelos flocos no *software* ImageJ.

Por fim, avaliou-se a cinética de floculação dos coagulantes estudados. A partir de ensaios de *jar test* (batelada) e da aplicação das Equações 2, 3 e 4, estimou-se o desempenho da operação unitária de floculação. As condições para avaliação da cinética de floculação foram: água sintética com pH de 7,5 e turbidez de 25 ± 2 unT; coagulação com dosagem de Al³⁺ de 1,5 mg.L⁻¹; G_{mr} de 1000 s⁻¹; t_{mr} de 20 s; floculação: G_j de 80, 60, 40 e 20 s⁻¹; t_f de 5, 10, 20, 30, 40 e 60 min; sedimentação: v_{cs} de 2,0 cm.min⁻¹ (3,5 min). Os valores adotados de G_j e t_f para cálculo do K_A e K_B são baseados em parâmetros normalmente adotados em sistemas de floculação em ETAs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da água de poço

Os valores obtidos na caracterização da água de poço do Parque Tecnológico de São José dos Campos são apresentados na Tabela 1, na qual é evidenciado que a água bruta tem caráter levemente ácido e valores baixos de turbidez e cor aparente, como previsto, devido à sua origem. Além disso, tem baixa alcalinidade e condutividade, evidenciando que há poucos íons dissolvidos na solução.

Diagramas de coagulação do PAC-BB

A Tabela 2 apresenta os resultados de caracterização da água sintética utilizada para construção dos diagramas de coagulação do PAC-BB. Comparando-se os valores apresentados na Tabela 2 (água sintética usada no diagrama) com a Tabela 1 (água bruta), observa-se variação significativa apenas na turbidez e na cor aparente, decorrente da adição do caulim.

A Figura 1 apresenta os diagramas de coagulação de turbidez e cor aparente remanescentes da água sintética a partir da variação da dosagem do PAC-BB e do pH. A turbidez (Figura 1A) e a cor aparente (Figura 1B) remanescentes permanecem altas em pH ≤ 6. Isso ocorre pois, para valores de pH menores que 6, o mecanismo de varredura durante a coagulação não é favorecido, uma vez que, sob essas condições, o precipitado amorfo Al(OH)₃ encontra-se solúvel. Pernitsky e Edzwald (2003; 2006) evidenciaram em seus estudos que, a 20°C, PAC com baixa basicidade exige pH mínimo de 6,2 para que haja formação de Al(OH)₃. Conforme aumento do conjunto pH e dosagem de Al³⁺ (mg.L⁻¹), a turbidez e a cor aparente se reduzem gradativamente, tendo seus melhores resultados de pH entre 7 e 9, bem como para dosagens de Al³⁺ acima de 1,2 mg.L⁻¹ (13,2 mg.L⁻¹ de PAC-BB).

Para as próximas etapas de comparação dos coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA, foi adotada a dosagem de 1,5 mg.L⁻¹ de Al³⁺ e pH da água sintética de 7,5, por ser uma condição com baixa dosagem de coagulante e alcalinizante que apresentou resultados satisfatórios de remoção de cor e turbidez para o PAC-BB neste estudo. Kamiwada, Andrade e Reis (2020) reportaram em seu estudo que com o PAC-AB, para a mesma água sintética, a dosagem de 1,5 mg.L⁻¹ de Al³⁺ e pH de 7,5 também estava dentro da região de alta remoção de cor aparente e turbidez. Quanto ao SA, o par 1,5 mg.L⁻¹ de Al³⁺ e pH da água sintética de 7,5 encontra-se dentro da região ótima de varredura (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982).

Comparação entre os coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA

A Tabela 3 apresenta os resultados de caracterização da água sintética utilizada para comparação entre os coagulantes, em que foi adicionado, além de

Tabela 1 – Caracterização da água de poço utilizada no estudo.

| Turbidez (unT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹) | Condutividade (µS.cm ⁻¹) |
|----------------|-------------------|-------------|---|--------------------------------------|
| 0,12 ± 0,04 | 2,03 ± 0,90 | 6,70 ± 0,13 | 26,82 ± 2,09 | 54,37 ± 3,67 |

Tabela 2 – Caracterização da água sintética utilizada no diagrama de coagulação do cloreto de polialumínio de baixa basicidade.

| Turbidez (unT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹) | Condutividade (µS.cm ⁻¹) |
|----------------|-------------------|-------------|---|--------------------------------------|
| 25,36 ± 0,46 | 33,52 ± 2,69 | 6,69 ± 0,19 | 26,38 ± 1,25 | 59,89 ± 2,88 |

PAC-BB: cloreto de polialumínio de baixa basicidade.

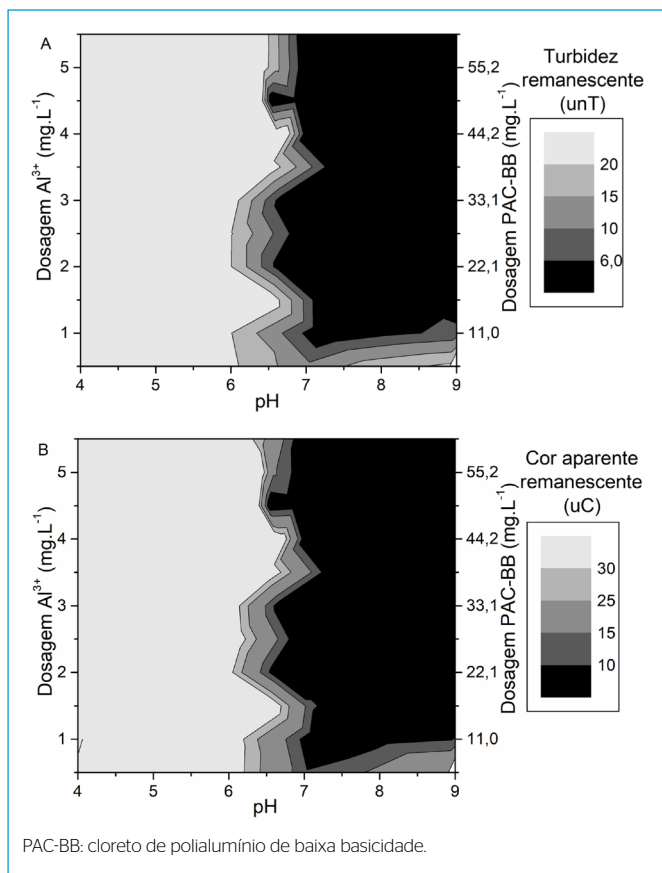


Figura 1 - Diagrama de coagulação a partir da variação da dosagem de cloreto de polialumínio de baixa basicidade (mg.L⁻¹) e do pH de coagulação para (A) turbidez remanescente (unT) e (B) cor aparente remanescente (uC).

Tabela 3 - Caracterização da água sintética utilizada na comparação dos coagulantes.

| Turbidez (unT) | Cor aparente (uC) | pH | Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹) | Condutividade (μS.cm ⁻¹) |
|----------------|-------------------|-------------|---|--------------------------------------|
| 25,28 ± 0,42 | 38,94 ± 2,89 | 7,47 ± 0,12 | 36,64 ± 1,68 | 67,15 ± 2,08 |

caulim para alteração de turbidez e cor aparente, NaOH 0,1M para ajuste de pH em 7,5. Comparando-se os valores apresentados na Tabela 3 (água sintética da comparação dos coagulantes) com os valores da Tabela 1 (água bruta), observa-se, como esperado, variação significativa na turbidez e cor aparente, decorrente da adição de caulim. Porém, além dessa variação, observou-se incremento no pH, alcalinidade e condutividade, decorrente da adição de NaOH para ajuste do pH em 7,5.

Condutividade elétrica e formação de lodo

O efeito na condutividade elétrica e na formação de lodo após tratamento da água sintética com os coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA é apresentado na Figura 2. Observa-se aumento da condutividade elétrica após a adição dos coagulantes em estudo (Figura 2A), fato este esperado devido liberação de próton H⁺, e de prévia hidrólise na presença de OH⁻ (no caso do PAC-BB e do PAC-AB). Esses íons livres no meio aquoso resultam no aumento de condutividade elétrica

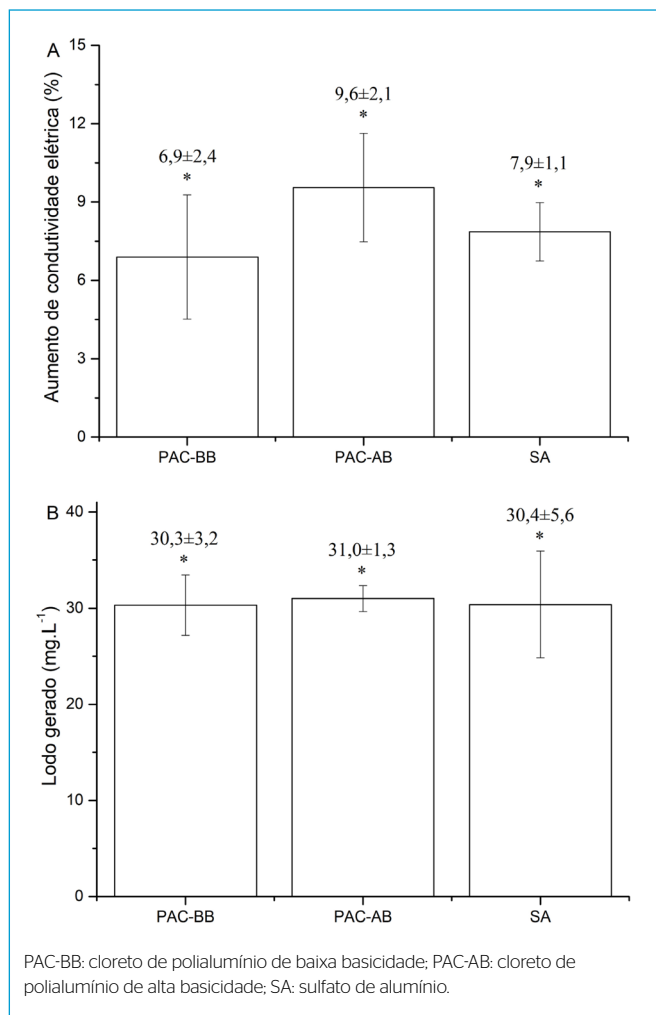


Figura 2 - Efeito na (A) condutividade elétrica e na (B) formação de lodo após o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio (1,5 mg.L⁻¹ de Al³⁺). Com diferença significativa em (**p < 0,05) e sem diferença significativa em (*p > 0,05).

que, conseqüentemente, aumenta o potencial de corrosão de tubulações metálicas (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Da mesma maneira, houve formação de lodo após adição dos coagulantes (Figura 2B), e esse lodo é devido ao caulim adicionado na água sintética e ao Al(OH)₃ formado após coagulação por varredura (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Comparando-se os dados de aumento de condutividade elétrica e formação de lodo por meio da análise de *one-way* ANOVA e Tukey foi possível concluir que não houve diferença significativa (p < 0,05), tanto no aumento da condutividade elétrica quanto na formação de lodo, após adição do PAC-BB*, do PAC-AB* e do SA*. Como a dosagem de Al³⁺ foi a mesma para os coagulantes em estudo (1,5 mg.L⁻¹), esperava-se que a formação de lodo e o aumento de condutividade elétrica também fossem muito próximos, visto que o Al(OH)₃ formado e os íons presentes são uma função da dosagem de Al³⁺ aplicada. Resultados semelhantes foram reportados por Ferreira Filho e Waelkens (2009). Portanto, pode-se afirmar que as variações de condutividade elétrica e formação de lodo são estatisticamente iguais após o uso dos coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA na dosagem estudada; na média, o aumento na condutividade elétrica foi de 8,1% e a formação de lodo foi de 30,6 mg.L⁻¹.

Alcalinidade e pH

O efeito no pH após tratamento da água sintética com os coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA é apresentado na Figura 3, na qual observa-se que houve redução no pH após a adição dos coagulantes em estudo, resultado esperado devido à liberação de próton H^+ (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Análise de *one-way* ANOVA e Tukey revelou diferença significativa ($p < 0,05$) entre o PAC-AB** e os coagulantes $Al_2(SO_4)_3^*$ e PAC-BB*, porém nenhuma diferença significativa foi revelada entre o PAC-BB* e o $Al_2(SO_4)_3^*$. A maior basicidade (62,86%) do PAC-AB em estudo é responsável pelo menor impacto no pH, visto que este é previamente hidrolisado na presença de OH^- .

Para se entender melhor o efeito no pH e na alcalinidade, foi feito um estudo com os 3 coagulantes (PAC-BB, PAC-AB e SA) variando a dosagem até 6 mg.L^{-1} de Al^{3+} , conforme apresentado na Figura 4. Pela Figura 4A, observa-se crescente redução na alcalinidade, para os três coagulantes em estudo, em função da dosagem de coagulante aplicada. Isso se deve à liberação dos íons H^+ quando os coagulantes são adicionados, que reagem com a alcalinidade presente na água sintética. Observa-se maior efeito na redução de alcalinidade para o SA e menor efeito para o PAC-AB, em razão da basicidade presente nos PACs. A alcalinidade presente atua como agente tamponante, e, a partir do momento em que a alcalinidade é consumida, maior efeito de redução de pH pode ser observado. Esse efeito é evidenciado na Figura 4B, principalmente a partir da dosagem de 2 mg.L^{-1} de Al^{3+} . Sendo assim, quanto maior a dosagem de coagulante, maior a redução no pH, sendo a redução do SA > PAC-BB > PAC-AB. Conforme apresentado na Tabela 3, a água sintética deste estudo tinha alcalinidade de $36,69 \pm 1,68\text{ mg CaCO}_3.L^{-1}$. Quanto menor a alcalinidade da água, maior será a redução no pH em função do coagulante aplicado. Sendo assim, este estudo confirma que águas com baixa alcalinidade são geralmente mais bem tratadas com PAC-AB, pois normalmente não necessitam da adição de alcalinidade extra. Esse resultado está de acordo com o reportado na literatura, pois quanto maior a basicidade do PAC, menor o consumo de alcalinidade pelo coagulante devido ao seu grau prévio de neutralização (PERNITSKY; EDZWALD, 2003; 2006).

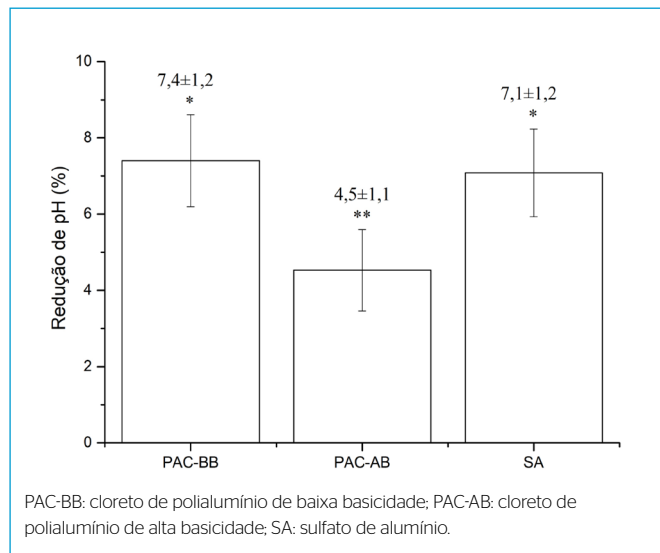


Figura 3 - Efeito no pH após o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5\text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+}). Com diferença significativa em (** $p < 0,05$) e sem diferença significativa (* $p > 0,05$).

Remoção de turbidez

A remoção de turbidez após tratamento da água sintética com os coagulantes PAC-BB, PAC-AB e SA é apresentada na Figura 5, na qual observa-se que o coagulante SA apresentou menor remoção de turbidez, quando comparado com o PAC-BB e o PAC-AB. A análise de *one-way* ANOVA e Tukey revelou diferença significativa ($p < 0,05$) entre o SA** e os coagulantes PAC-AB* e PAC-BB*, porém nenhuma diferença significativa entre o PAC-BB* e o PAC-AB*. A maior remoção de turbidez pode estar associada ao aumento do tamanho do floco, que resulta em maior velocidade de sedimentação das partículas.

A Figura 6 apresenta a morfologia dos flocos formados após a sedimentação, que evidencia os flocos de $Al(OH)_3$ com partículas aprisionadas em seu interior (indicados pelas setas) após a sedimentação, característico de coagulação por varredura (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Porém, qualitativamente, observa-se que os flocos formados por PAC-BB e PAC-AB são maiores que os flocos formados por SA. Para quantificar essa diferença, foi avaliada a área dos flocos formados após a sedimentação, conforme apresentado na Figura 7, na qual observa-se que a área média dos flocos formados por PAC-BB e PAC-AB após a sedimentação é

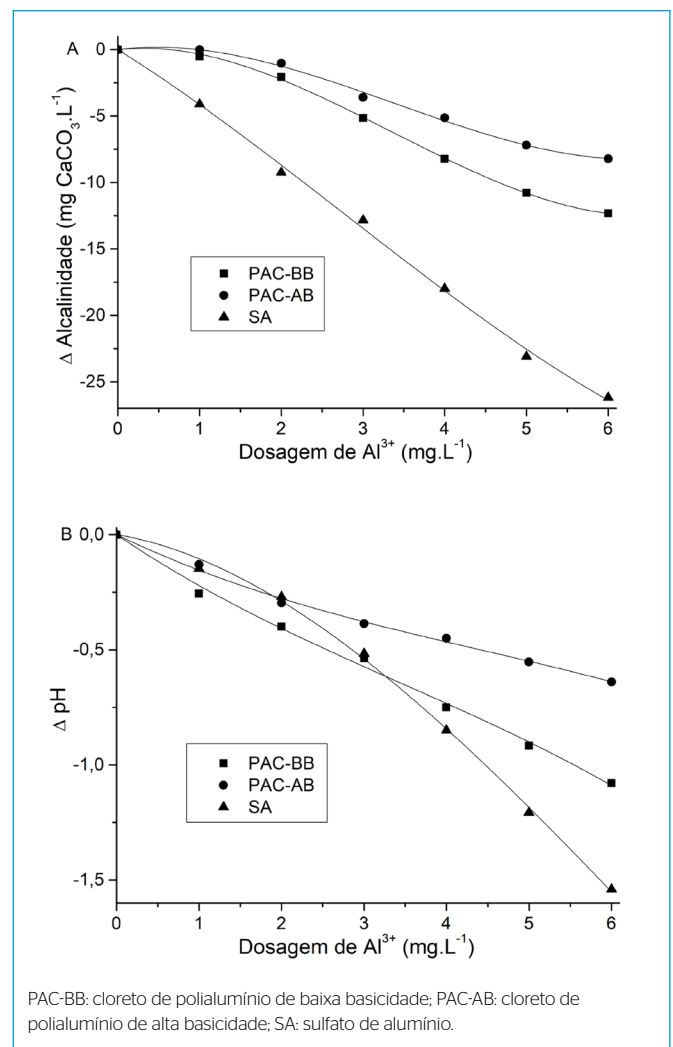


Figura 4 - Efeito na (A) alcalinidade e no (B) pH em função da dosagem de Al^{3+} com o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio.

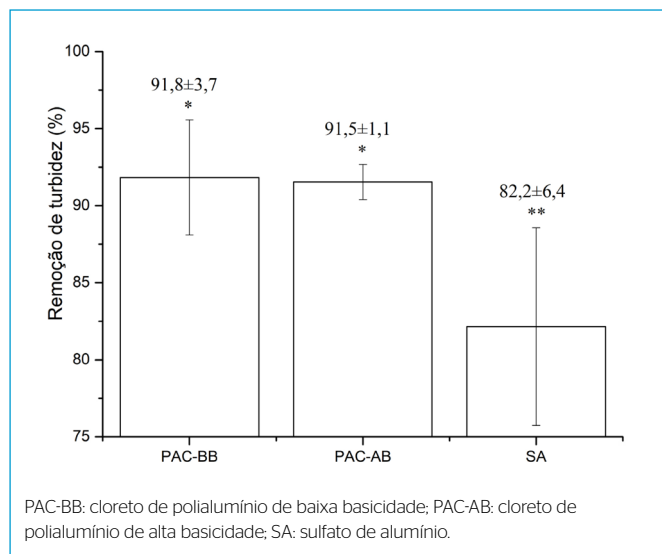


Figura 5 – Remoção de turbidez após o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+}). Com diferença significativa em (** $p < 0,05$) e sem diferença significativa em (* $p > 0,05$).

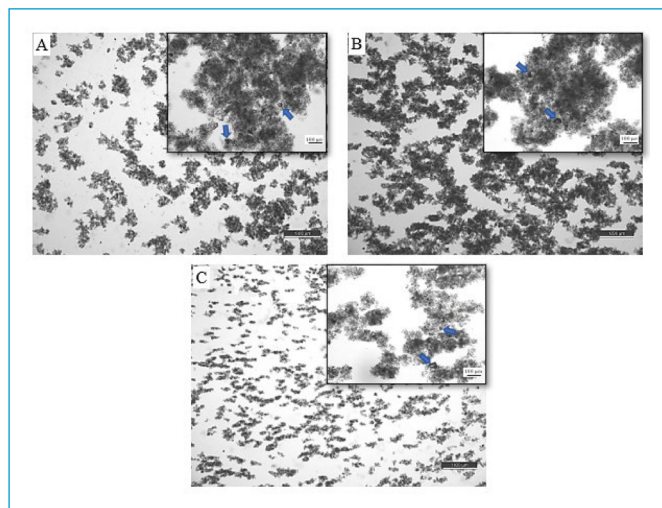


Figura 6 – Imagem de estereoscópio dos flocos após a sedimentação com os coagulantes ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+}) (A) cloreto de polialumínio de baixa basicidade, (B) cloreto de polialumínio de alta basicidade e (C) sulfato de alumínio. Imagem maior com aumento de 20 X e imagem menor inserida com aumento de 160 X, evidenciando partículas envoltas pelo precipitado amorfo de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

maior que a área formada pelo SA. Além disso, a área dos flocos apresenta desvio padrão alto, apontando que os flocos apresentam grande variação em suas dimensões. A análise *one-way* ANOVA e Tukey mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) entre o SA** e os PACs (BB* e AB*), porém nenhuma diferença significativa entre os PACs (BB* e AB*), confirmando que estes apresentaram área de flocos maior que o SA. Essa comparação do tamanho dos flocos formados justifica, portanto, a maior remoção de turbidez do PAC-BB e do PAC-AB, quando comparados com o SA após sedimentação. Esse efeito na remoção de turbidez é fortemente afetado com a velocidade crítica de sedimentação.

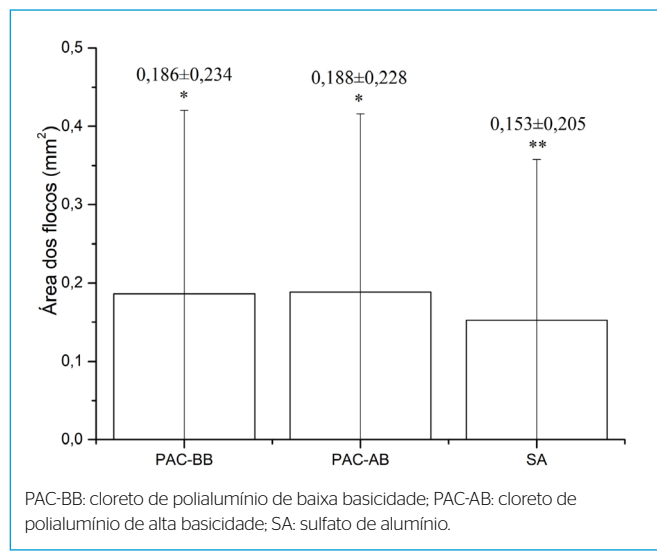


Figura 7 – Área dos flocos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ formados após sedimentação após o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+}). Com diferença significativa em (** $p < 0,05$) e sem diferença significativa em (* $p > 0,05$).

A Figura 8 apresenta o efeito da velocidade crítica de sedimentação (v_{cs}) nos coagulantes em estudo, na qual é possível constatar que, ao longo de toda faixa de avaliação de v_{cs} , o PAC-BB e o PAC-AB mantiveram resultados próximos de remoção de turbidez, uma vez que formam flocos de dimensões semelhantes, como foi evidenciado na Figura 7. Por outro lado, quanto maior a velocidade crítica de sedimentação, a diferença de eficiência de remoção de turbidez dos PACs em relação ao SA torna-se mais evidente, dado que o SA forma flocos menores. A v_{cs} usualmente aplicada em sedimentadores de baixa taxa para tratamento de água em ciclo completo é de 2 a 4 cm.min^{-1} (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Na v_{cs} de 4,0 cm.min^{-1} (1 min e 45 s), a remoção de turbidez usando o PAC-BB ou o PAC-AB é 94% maior do que com o uso do SA. Sendo assim, a superioridade de remoção de turbidez do PAC-BB e do PAC-AB em relação ao SA fica evidente, dentro das condições de estudo, e o motivo dessa superioridade será avaliado pela cinética de floculação.

Cinética de floculação

A tendência de equilíbrio dinâmico a partir dos primeiros minutos de floculação pôde ser observada em todos os G_j estudados (20, 40, 60 e 80 s^{-1}). A Figura 9 ilustra a tendência de estabilização da floculação para o G_j de 60 s^{-1} . O equilíbrio dinâmico, representado pelas forças promotoras da agregação e da ruptura dos flocos, foi bem definido pelos experimentos e os valores das constantes cinéticas correspondentes (K_A e K_B) puderam ser determinadas com base nas Equações 2 e 3. Os valores de K_A calculados foram de $4,60 \times 10^{-4}$ (PAC-BB), $4,47 \times 10^{-4}$ (PAC-AB) e $4,55 \times 10^{-4}$ (SA). Análise de *one-way* ANOVA e Tukey dos resultados encontrados de K_A não revelou diferença significativa ($p < 0,05$) entre o PAC-AB*, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ * e o PAC-BB*. Pode-se afirmar, portanto, que a força de agregação dos flocos é similar entre os coagulantes estudados. Para Bratby, Miller e Marais (1977), o valor de K_A encontrado foi de $2,5 \times 10^{-4}$ para água sintética (caulim) com o uso do SA como coagulante; porém, para água natural de lago coagulada com 15 mg.L^{-1} de SA, o valor de K_A foi de $1,28 \times 10^{-4}$. Moruzzi *et al.* (2016) reportaram K_A de $2,74 \times 10^{-4}$ para água sintética (caulim) com turbidez de 25 uT e com o coagulante SA na dosagem de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+} . Di Bernardo, Botari e Sabogal-Paz (2005) afirmam

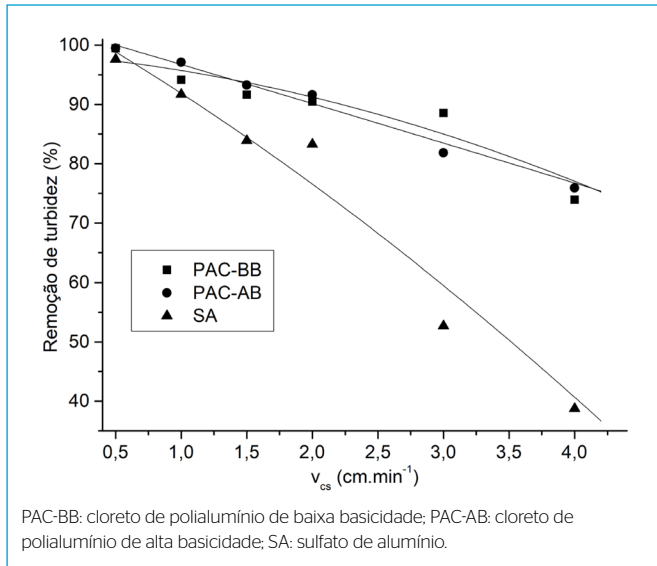


Figura 8 - Remoção de turbidez em função da v_{cs} com o uso do cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al^{3+}).

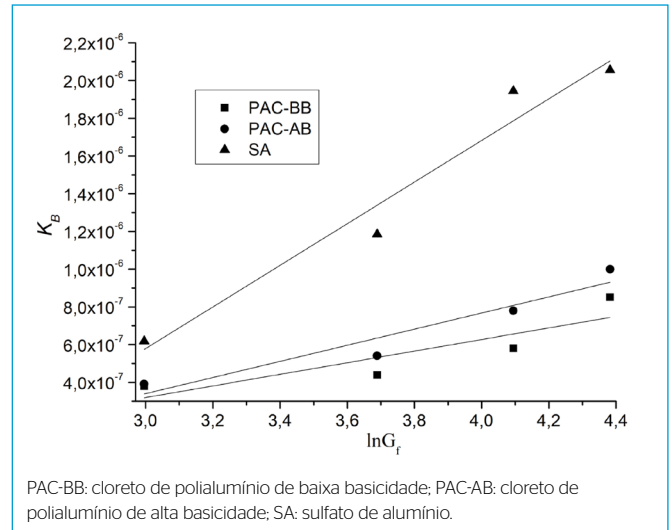


Figura 10 - K_b em função do G_f com o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al^{3+}).

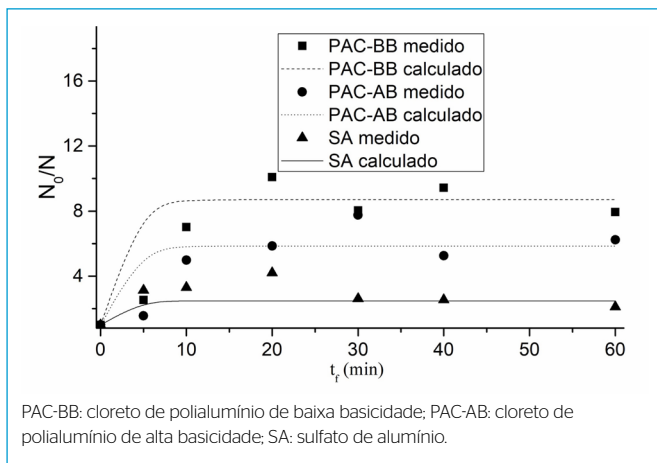


Figura 9 - Remoção de turbidez (N_0/N) em função do t_f para o G_f de 60 s^{-1} com o uso de cloreto de polialumínio de baixa basicidade, cloreto de polialumínio de alta basicidade e sulfato de alumínio ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al^{3+}).

que cada sistema apresenta características distintas; assim, os valores de K_A e K_B não devem ser comparados, mesmo em casos semelhantes, explicando, assim, os resultados tão diferenciados. A comparação só deve ser feita quando a água e as condições de processo forem as mesmas. De acordo com Richter (2009), o processo de sedimentação é adequado quando o valor de K_A é superior a $1,0 \times 10^{-4}$, pois apresenta maior facilidade de agregação dos flocos.

K_b assume valor constante em função do G_f aplicado, de acordo com a Equação 4. Essa relação é apresentada na Figura 10. Os valores de K_b encontrados foram de $3,8 \times 10^{-7} \text{ s}$ a $8,5 \times 10^{-7} \text{ s}$ (PAC-BB), de $3,9 \times 10^{-7} \text{ s}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ s}$ (PAC-AB) e de $6,2 \times 10^{-7} \text{ s}$ a $2,0 \times 10^{-6} \text{ s}$ (SA), e estatisticamente revelaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^{**}$ e os PACs (BB* e AB*), porém nenhuma diferença significativa entre os PACs (BB* e AB*). Moruzzi *et al.* (2016) reportaram K_b de $1,41 \times 10^{-6} \text{ s}$ para água sintética (caulim) com turbidez de 25 uT e com o coagulante SA na dosagem de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al^{3+} .

Os valores de k_1 e k_2 para PAC-BB, PAC-AB e SA são apresentados nas Equações 5, 6 e 7:

$$K_{B(\text{PAC-BB})} = (3,08 \ln G_f - 6,03) \times 10^{-7} \quad (5)$$

$$K_{B(\text{PAC-AB})} = (4,28 \ln G_f - 9,42) \times 10^{-7} \quad (6)$$

$$K_{B(\text{SA})} = (1,10 \ln G_f - 2,73) \times 10^{-6} \quad (7)$$

Conforme esperado, quanto maior o G_f , maior o valor de K_b , ou seja, maior o efeito na ruptura do floco. O coeficiente angular (k_1) da Equação 7 (SA) apresenta cerca de uma ordem de grandeza superior em relação aos PACs. Esses resultados sugerem que o SA é mais suscetível à ruptura do floco à medida que se aumenta o gradiente de velocidade, quando comparado com o PAC-BB e o PAC-AB. Para confirmar essa inferência, novos estudos devem ser feitos para o acompanhamento da evolução do tamanho médio dos flocos durante a floculação.

Observa-se, portanto, que a constante de agregação (K_A) apresenta resultados estatisticamente iguais e que o melhor desempenho de remoção de turbidez dos PACs em relação ao SA se deve, provavelmente, à menor constante de ruptura do floco (K_b), podendo-se inferir, portanto, que os flocos formados com o PAC-AB e o PAC-BB são mais fortes do que os formados com o SA. Parte da estrutura polimérica do PAC é mantida em seu precipitado e, por esse motivo, o precipitado formado pelo PAC é rígido e pesado (PERNITSKY; EDZWALD, 2003; 2006).

CONCLUSÕES

A partir do estudo comparativo entre o cloreto de polialumínio de alta (PAC-AB) e baixa (PAC-BB) basicidade com o sulfato de alumínio (SA), pode-se concluir que:

- A condutividade elétrica e a quantidade de lodo formado não apresentaram diferença significativa entre os três coagulantes;
- O SA apresentou maior consumo de alcalinidade e, conseqüentemente, maior redução no pH, seguido do PAC-BB e do PAC-AB. Sendo assim,

- recomenda-se o uso do PAC-AB para tratar águas com baixa alcalinidade, para evitar ou minimizar o uso de alcalinizante;
- PAC-AB e PAC-BB apresentaram maior remoção de turbidez, quando comparados com o SA, e essa diferença se deve ao floco maior formado nos PACs. Quanto maior a velocidade crítica de sedimentação, maior a eficiência de remoção dos PACs em relação ao SA;
 - Pela avaliação da cinética de floculação, conclui-se que a constante de agregação dos flocos (K_A) é estatisticamente igual entre os coagulantes, porém a constante de ruptura dos flocos (K_B) é cerca de uma ordem de grandeza maior no SA, quando comparada com a dos PACs. Esses resultados sugerem que os flocos formados nos PACs são mais fortes do que os formados com o SA, evitando que eles se quebrem e,

consequentemente, apresentem velocidade de sedimentação maior do que a apresentada no SA. Como consequência, a remoção de turbidez com o uso do PAC-AB e o PAC-BB é maior do que com o uso do SA. Para confirmar essa inferência, novos estudos devem ser feitos para o acompanhamento da evolução do tamanho médio dos flocos durante a floculação e em ensaios pilotos.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Seneda, R. M.: Curadoria de dados, Análise Formal, Escrita — Primeira Redação.
Garcia, G. F.: Análise Formal, Escrita — Revisão e Edição. Reis, A. G.: Supervisão, Escrita — Primeira Redação, Escrita — Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K.M. Rapid-mix design for mechanism of alum coagulation. *Journal of the American Water Works Association*, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982. <https://doi.org/10.1002/j1551-8833.1982.tb04890.x>
- ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W.J. Turbulence and flocculation. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 96, n. 2, p. 223-241, 1970.
- BRATBY, J.R. Interpreting Laboratory Results for the Design of Rapid Mixing and Flocculation Systems. *AWWA Journal*, v. 73, n. 6, p. 318-325, 1981. <https://doi.org/10.1002/j1551-8833.1981.tb04721.x>
- BRATBY, J.R.; MILLER, M.W.; MARAIS, G.V.R. Design of Flocculation Systems from Batch Test Data. *Water S.A.*, v. 3, n. 4, p. 173-178, 1977.
- CRITTENDEN, J.C. *et al. MHW'S Water Treatment: Principles and Design*. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.
- DI BERNARDO, L.; BOTARI, A.; SABOGAL-PAZ, L.P. Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 1, p. 82-90, 2005. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000100010>
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RIMA, 2005. v.1. 792 p.
- FERREIRA FILHO, S.S.; WAELKENS, B.E. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 3, p. 317-326, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000300005>
- KAMIWADA, W.Y.; ANDRADE, P.V.; REIS, A.G. Emprego do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 25, n. 5, p. 667-676, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1413-4152202020180005>
- LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. 4. ed. São Paulo: Átomo, 2016. 620 p.
- MORUZZI, R.B. *et al.* Floculação: considerações a partir da análise clássica e da avaliação direta da distribuição de tamanho de partículas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 4, p. 817-824, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016144959>
- PERNITSKY, D.; EDZWALD, J. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 55, n. 2, p. 121-141, 2006. <https://doi.org/10.2166/aqua.2006.062>
- PERNITSKY, D.; EDZWALD, J. Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 52, n. 6, p. 395-406, 2003. <https://doi.org/10.2166/aqua.2003.0036>
- RIBEIRO, J.V.M.; ANDRADE, P.V.; REIS, A.G. Moringa oleifera seed as a natural coagulant to treat low-turbidity water by in-line filtration. *Ambiente e Água*, v. 14, n. 6, e2442, 2019. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2442>
- RICHTER, C.A. *Água: Métodos e tecnologia de tratamento*. São Paulo: Blucher, 2009. 340 p.
- TASSINARI, B. *et al.* Application of turbidity meters for the quantitative analysis of flocculation in a Jar test apparatus. *Journal of Environmental Engineering*, v. 141, n. 9, p. 1-8, 2015. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000940](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000940)
- VEGA ANDRADE, P. *et al.* Use of Moringa oleifera seed as a natural coagulant in domestic wastewater tertiary treatment: Physicochemical, cytotoxicity and bacterial load evaluation. *Journal of Water Process Engineering*, 101859, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101859>
- WEI, N. *et al.* Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 6, p. 1041-1046, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.02.003>
- YUKSELEN, M.A.; GREGORY, J. The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, v. 73, n. 2-4, p. 251-259, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00077-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00077-2)
- ZHANG, Z. *et al.* Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: Effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, p. 162-169, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.014>

