



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

PEDRO HENRIQUE NERI DE MENEZES

ESTUDO DO DESEMPENHO DO SULFATO DE ALUMÍNIO NO
PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE UMA REFINARIA
DE PETRÓLEO E AVALIAÇÃO DO TANFLOC COMO AGENTE
COAGULANTE ALTERNATIVO



SALVADOR
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

PEDRO HENRIQUE NERI DE MENEZES

**ESTUDO DO DESEMPENHO DO SULFATO DE ALUMÍNIO NO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO E AVALIAÇÃO
DO TANFLOC COMO AGENTE COAGULANTE ALTERNATIVO**

Salvador
2018

PEDRO HENRIQUE NERI DE MENEZES

**ESTUDO DO DESEMPENHO DO SULFATO DE ALUMÍNIO NO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE UMA REFINARIA E AVALIAÇÃO DO TANFLOC
COMO AGENTE COAGULANTE ALTERNATIVO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Prof. Dr. Karla Patrícia Santos Oliveira Rodriguez Esquerre
Prof. Dr. Albérico Ricardo Passos da Motta

Salvador

2018

Menezes, Pedro Henrique Neri de

ESTUDO DO DESEMPENHO DO SULFATO DE ALUMÍNIO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE UMA REFINARIA E AVALIAÇÃO DO TANFLOC COMO AGENTE COAGULANTE ALTERNATIVO./

Pedro Henrique Neri de Menezes. – Salvador, 2018

115 p. : il.

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Karla Patrícia Santos Oliveira Rodriguez Esquerre

Coorientador: Prof. Dr. Albérico Ricardo Passos da Motta

Dissertação (Mestrado - Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica - Universidade Federal da Bahia, 2018.


1.Sulfato de alumínio. 2.Tanfloc. 3.Coagulação/Floculação. 4.Tratamento de água.
5.Planejamento de experimentos I. Esquerre, Karla Patrícia Santos Oliveira Rodriguez.
II.Motta, Albérico Ricardo Passos da. III.Título.

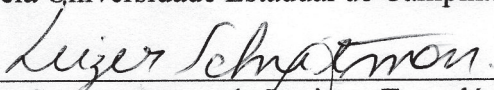
ESTUDO DO DESEMPENHO DO SULFATO DE ALUMÍNIO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO E AVALIAÇÃO DO TANFLOC COMO AGENTE COAGULANTE ALTERNATIVO

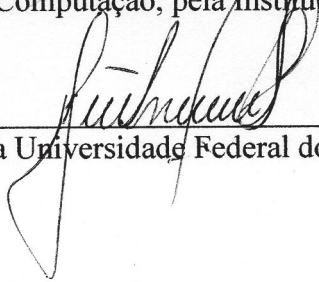
PEDRO HENRIQUE NERI DE MENEZES

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Dr. Cristiano Hora de Oliveira 
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Campinas, BRASIL, 2001.

Prof. Dr. Leizer Schnitman 
Doutor em Engenharia Eletrônica E Computação, pela Instituto Tecnológico de Aeronáutica, BRASIL, 2001.

Prof. Dr. João Inácio Soletti 
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, BRASIL, 1997.

Salvador, BA - BRASIL
março/2018

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pela família maravilhosa que me concedeu, as oportunidades e os desafios que me fizeram crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente. Gostaria de agradecer em especial a minha mãe Socorro, ao meu pai Francisco, aos meus irmãos João e José e a minha esposa Natalia por todo o carinho e apoio. Um agradecimento especial ao grupo Gamma da UFBA que me acolheu e me ajudou durante essa etapa. Em especial a professora Karla Esquerre e ao professor Albérico Ricardo que foram essenciais e excelentes como orientadores.

Não posso deixar de mencionar a ajuda dos colaboradores da RLAM/Petrobras Carla, Wesley, Rafael Pina por terem apoiado o trabalho e UP/Petrobras Dyego pelo apoio, parceria e estado presente em todo o desenvolvimento do trabalho.

Quero agradecer o PEI/UFBA por ter possibilitado a realização desse sonho, ao professor Luciano Queiroz por todo o apoio, a professora Louisa e a Ednilse pelo apoio com o laboratório.

RESUMO

O tratamento de água é um processo fundamental seja na produção de água potável ou industrial. Por isso, a busca por agentes coagulantes mais eficientes e que agredam menos o meio ambiente é imprescindível. O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o desempenho do agente coagulante sulfato de alumínio na etapa de coagulação/floculação do processo de clarificação de água de uma estação de tratamento de água (ETA) e avaliar o Tanfloc como agente coagulante alternativo. A unidade utilizada como estudo de caso para realização dessa pesquisa foi uma das três ETA de uma Refinarias. A primeira etapa da pesquisa consistiu no estudo dos mananciais de abastecimento da unidade: Catu (Rio Catu), Coreia (Rio São Paulo) e Pedra do Cavalo (Rio Paraguaçu), obtendo informações acerca do volume médio de captação da estação e das variações de sazonalidade dos parâmetros de qualidade dos mananciais. Dessa forma foram identificados os Cenários I e II para representar a qualidade da água, onde o primeiro apresentou turbidez 7,5 NTU, cor aparente 32 Hazem, pH 6,9 e matéria orgânica 9,1 mg/L e o segundo 129 NTU para turbidez, 372 Hazem para cor aparente, 7,8 para o pH e 30,8 mg/L matéria orgânica. A segunda etapa consistiu na realização de ensaios de bancada, utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante, para obter as melhores dosagens dos produtos químicos afim de produzir água clarificada nos padrões de especificação de qualidade para o seu uso, estabelecidos pela refinaria. As concentrações do sulfato de alumínio encontradas com esses ensaios, que geraram resultados satisfatórios foram de 40 mg/L no Cenário I e 70 mg/L para o Cenário II. A próxima etapa do trabalho consiste na análise dos parâmetros operacionais do processo de clarificação de água realizada através da técnica planejamento de experimentos (DOE – *design of experiments*). Os fatores analisados nos experimentos foram: pH de coagulação, dosagem de agente coagulante, dosagem de polímero auxiliar de coagulação e os gradientes de coagulação e floculação, analisando o percentual de remoção da turbidez e da cor aparente como variável resposta. Foram realizados dois DOE, um para o sulfato de alumínio e outro para o Tanfloc como agente coagulante. Para o sulfato de alumínio os parâmetros que exerceram maior grau de influência na remoção de turbidez e cor foram o pH de coagulação e a dosagem de agente coagulante, sendo o primeiro parâmetro inversamente e o segundo diretamente proporcional. Já para o Tanfloc, todos os parâmetros apresentaram certo grau de influência, porém o pH de coagulação e a dosagem de agente coagulante apresentaram maior grau de influencia. Para ambos os parâmetros o comportamento apresentado foi de diretamente proporcionais. Gráficos de superfície de resposta foram construídos através de modelos de regressão utilizando dados

obtidos com o DOE. Dessa forma, foi realizado um comparativo entre os agentes coagulantes estudados, sendo assim, foi possível verificar que o Tanfloc é uma boa alternativa ao sulfato de alumínio para o tratamento de água que apresentem a turbidez como parâmetro em que deseje-se promover uma maior redução de seu valor absoluto. Para a estação de tratamento em estudo, o Tanfloc seria uma alternativa viável. Uma análise econômica da utilização das melhores dosagens do Sulfato de alumínio como agente coagulante indicara uma redução no custo em R\$ 83.330,93 para o Cenário I e R\$ 75.943,73 para o Cenário II. Uma análise econômica da utilização das melhores dosagens do Tanfloc como agente coagulante indicara uma redução no custo em R\$ 78.406,13 para o Cenário I e R\$ 68.556,53 para o Cenário II.

Palavras-chave: Sulfato de alumínio, Tanfloc, Coagulação/Floculação, Tratamento de água, Planejamento de experimentos.

ABSTRACT

The water treatment is a fundamental process in the production of drinking or industrial water. Therefore, the search for more efficient and more environmentally friendly coagulating agents is imperative. The present work was developed with the objective of studying the performance of the aluminum sulfate coagulating agent in the coagulation/flocculation step of the water clarification process of a water treatment plant (WTP) and to evaluate Tanfloc as an alternative coagulating agent. The unit used as a study case to carry out this research was one of the three WTPs of Refinerie. The first stage of the research consisted of a study of the supply sources of the unit: Catu (River Catu), Coreia (River São Paulo) and Pedra do Cavalo (River Paraguaçu), obtaining information about the average catch volume of the station and seasonality of water quality parameters. In this way, scenarios I and II were identified to represent water quality, where the first presented turbidity 7,5 NTU, apparent color 32 Hazem, pH 6,9 and organic matter 9,1 mg/L and the second 129 NTU for turbidity, 372 Hazem for color apparent, 7,8 for pH and 30,8 mg/L organic matter. The second step consisted of bench tests using aluminum sulfate as a coagulating agent to obtain the best dosages of the chemical products in order to produce clarified water in the quality specification standards for its use established by the refinery. The concentrations of aluminum sulfate found in these trials, which yielded satisfactory results, were 40 mg/L in scenario I and 70 mg/L for scenario II. The next step of the work consists in the analysis of the operational parameters of the process of water clarification performed through the technique of Design of Experiments (DoE). The factors analyzed in the experiments were: pH of coagulation, dosage of coagulating agent, dosage of auxiliary coagulation polymer and coagulation and flocculation gradients, analyzing the percentage of removal of turbidity and apparent color as response variable. Two DoE were performed, one for aluminum sulfate and one for Tanfloc as a coagulant. For aluminum sulfate the parameters that exerted a greater degree of influence in the removal of turbidity and color were the pH of coagulation and the dosage of coagulating agent, the first parameter being inversely and the second directly proportional. However, for the Tanfloc, all parameters had a certain degree of influence, but the pH of coagulation and the dosage of coagulant had a greater degree of influence. For both parameters the behavior presented was directly proportional. Response surface graphs were constructed using regression models using the data obtained with the DoE. Thus, a comparison was made between the coagulant agents studied, so it was possible to verify that Tanfloc is a good alternative to aluminum sulfate for the treatment of water that presents turbidity as a parameter in which it is desired to promote a greater reduction of its

absolute value. For the treatment plant under study, Tanfloc would be a viable alternative. An economic analysis of the use of the best dosages of aluminum sulphate as a coagulant would indicate a cost reduction of R\$ 83.330,93 for Scenario I and R\$ 75.943,73for Scenario II. An economic analysis of the use of the best dosages of aluminum sulphate as a coagulant would indicate a cost reduction of R \$ 78,406.13 for Scenario I and R \$ 68,556.53 for Scenario II.

Keyword: aluminum sulfate, Tanfloc, coagulation/flocculation, water treatment, Design of Experiments

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura da argila.....	24
FIGURA 2 – Índice de floculação em função do tempo	28
FIGURA 3 – Mecanismo de coagulação para o sulfato de alumínio	30
FIGURA 4 – Estrutura provável do Tanfloc	32
FIGURA 5 – Tabela de resolução do planejamento de experimentos	38
FIGURA 6 – Experimentos fatoriais completos 22. (a) sem interação entre os fatores; (b) com interação entre os fatores.	41
FIGURA 7 – Padrões de comportamento para gráficos de resíduos. (a) satisfatório, (b) funil, (c) arco duplo, (d) não linear.	43
FIGURA 8 – Sistema de abastecimento de água da refinaria	45
FIGURA 9 – Estação de tratamento de água.....	47
FIGURA 10 – Agitador mecânico perpendicular ao eixo	48
FIGURA 11 – Equipamento de jar test utilizados nos ensaios de bancada.....	51
FIGURA 12 – Perfil de vazão de alimentação da ETA. Período: janeiro de 2015 até março de 2017.	56
FIGURA 13 – Perfil de qualidade para o pH. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.....	58
FIGURA 14 – Perfil de qualidade para alcalinidade. Período:16/11/2015 a27/04/2017.	59
FIGURA 15 – Perfil de qualidade para turbidez. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.	60
FIGURA 16 – Perfil de qualidade para cor aparente. Período:16/11/2015 a10/11/2017.....	61
FIGURA 17 – Perfil de qualidade para matéria orgânica. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.	62
FIGURA 18 – Aspecto visual da água bruta da mistura Catu/Coreia para os cenários I e II.	64
FIGURA 19 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada variando a dosagem de sulfato de alumínio como agente coagulante (a), (c) e (e) referem-se aos ensaios com água do cenário I, (b), (d) e (f) referem-se aos ensaios com água do cenário II.	66
FIGURA 20 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada utilizando sulfato de alumínio como agente coagulante e adição de polímero auxiliar de coagulação.	68
FIGURA 21 – Resultado do DOE para o sulfato de alumínio (a) valor de turbidez, (b) valor de cor aparente.....	70
FIGURA 22 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de turbidez utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.	73

FIGURA 23– Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.	76
FIGURA 24 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante.	77
FIGURA 25 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.	78
FIGURA 26 – Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.	81
FIGURA 27 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante.	82
FIGURA 28 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada variando a dosagem Tanfloc como agente coagulante.....	83
FIGURA 29 – Resultado do DOE para o Tanfloc (a) valor de turbidez, (b) valor de cor aparente	85
FIGURA 30 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.	88
FIGURA 31 – Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.	90
FIGURA 32 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante.	91
FIGURA 33 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.	92
FIGURA 34 – Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.	94
FIGURA 35 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante.	95

FIGURA 36 – Resumo dos gráficos de superfície de resposta para os agentes coagulantes	
Sulfato de alumínio e Tanfloc.....	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Caracterização do Sulfato de alumínio	16
TABELA 2 – Caracterização do Tanfloc SG	17
TABELA 3 – Caracterização do Polímero	17
TABELA 4 - Planejamento fatorial completo 23	39
TABELA 5 – Planejamento fatorial completo 22 sem interação entre os fatores	40
TABELA 6 – Planejamento fatorial completo 22 com interação entre os fatores.....	40
TABELA 7 – Parâmetros de especificação da água filtrada estipulado pela refinaria.....	46
TABELA 8 – Parâmetros do ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados.	50
TABELA 9 – Planejamento fatorial fracionário $2k - 1$ resolução V com Ponto Central.....	54
TABELA 10 – Caracterização da água bruta da mistura Catu/Coreia e Pedra do Cavalo para o período de 16 de novembro de 2015 à 10 de novembro de 2017.....	57
TABELA 11 – Parâmetros de qualidade da água bruta de Catu/Coreia conforme os cenários I e II.....	63
TABELA 12 – Modelo do ensaio de bancada.....	64
TABELA 13 – Ensaio de bancada utilizando o Sulfato de alumínio para os Cenários I e II...	67
TABELA 14 – Ensaio de bancada utilizando o Sulfato de alumínio e Polímero auxiliar para os Cenários I.....	68
TABELA 15 – Resultado do DOE para o Sulfato de alumínio analisando a remoção da turbidez	71
TABELA 16 – Resultado do DOE para o Sulfato de alumínio analisando a remoção da cor aparente.....	72
TABELA 17 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante.....	75
TABELA 18 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante.....	75
TABELA 19 – Regressão não linear para o percentual de remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante.....	75
TABELA 20 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante.....	79
TABELA 21 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante	79

TABELA 22 – Regressão não linear para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio	80
TABELA 23 – Ensaio de bancada utilizando o Tanfloc para os Cenários I e II.....	84
TABELA 24 - Resultado do DOE para o Tanfloc analisando a remoção da turbidez.....	86
TABELA 25 - Resultado do DOE para o Tanfloc analisando a remoção da cor aparente	87
TABELA 26 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante	89
TABELA 27 – Efeito Principal dos fatores e interação mais relevante ao processo para remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante	89
TABELA 28 – Regressão não linear para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante	90
TABELA 29 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante	93
TABELA 30 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante.....	93
TABELA 31 – Regressão não linear para o percentual de remoção de cor utilizando o Tanfloc como agente coagulante.....	94
TABELA 32 – Vazões médias das duas captações. Período: 01/01/2016 a 13/03/2017.	98
TABELA 33 – Custos de captação baseados em vazões médias. Período: 01/01/2016 a 13/03/2017.....	99
TABELA 34 – Concentração e custo dos produtos químicos utilizados na ETA aplicando o Sulfato de alumínio.....	100
TABELA 35 – Custos com o processo de clarificação de água para os cenários identificados aplicando o Sulfato de alumínio	100
TABELA 36 – Concentração e custo dos produtos químicos utilizados na ETA em estudo aplicando o Tanfloc	101
TABELA 37 – Custos com o processo de clarificação de água para os cenários identificados aplicando o Tanfloc	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	18
2.1 GERAL.....	18
2.2 ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
3.1 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA	19
3.1.1 Turbidez	20
3.1.2 Cor	20
3.1.3 Alcalinidade.....	21
3.1.4 Potencial hidrogeniônico.....	22
3.1.5 Matéria orgânica.....	22
3.2 PRINCÍPIOS DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DA ÁGUA	23
3.2.1 Impurezas presentes na água e suas propriedades.....	23
3.2.2 Mecanismo de coagulação/floculação	25
3.2.3 Gradiente de velocidade e tempo de detenção	27
3.3 AGENTES COAGULANTES E AUXILIARES ESTUDADOS	28
3.3.1 Sulfato de alumínio.....	28
3.3.2 Tanfloc	31
3.3.3 Polímeros auxiliares de coagulação/floculação	33
3.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	34
3.4.1 Planejamento Fatorial 2k.....	36
3.4.2 Análise estatística.....	38
4 METODOLOGIA	44
4.1 DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO ESTUDADA.....	45
4.2 AVALIAÇÃO DOS CENÁRIOS OPERACIONAIS	49
4.2.1 Perfis de vazão e qualidade da água bruta.....	49
4.2.2 Ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados	50
4.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 PERFIS DE VAZÃO E QUALIDADE DE ÁGUA BRUTA	55
5.1.1 Perfil de vazão.....	55

5.1.2 Perfil de qualidade da água bruta.....	56
5.2 ESTUDO DE TRATABILIDADE DA ÁGUA.....	62
5.2.1 Identificação dos cenários operacionais	62
5.2.2 Ensaio de bancada para os cenários I e II.....	63
5.2.3 Ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados	65
5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA OS AGENTES COAGULANTES ESTUDADOS.....	69
5.3.1 Planejamento de experimentos para o Sulfato de alumínio	69
5.3.2 Planejamento de experimentos para o Tanfloc.....	83
5.4 COMPARATIVO ENTRE OS AGENTES COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E TANFLOC	96
5.5 ANÁLISE ECONÔMICA.....	98
5.5.1 Custo com a captação	98
5.5.2 Custo com produtos químicos aplicando o Sulfato de alumínio	99
5.5.3 Redução de custo total aplicando o Sulfato de alumínio.....	100
5.5.4 Custo com produtos químicos aplicando o Tanfloc.....	101
5.5.5 Redução de custo total aplicando o Tanfloc.....	102
6 CONCLUSÕES.....	103
RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

A água possui inúmeras utilidades na indústria. Em alguns processos a água é utilizada como meio de troca térmica, como solvente para substâncias, etc. Para cada finalidade, uma qualidade específica da água é requerida. Para fins industriais a água deve atender à qualidade requerida para um determinado uso. Portanto, geralmente é requerido algum tratamento a depender das substâncias nela dissolvidas e da sua finalidade.

A depender da qualidade da água captada, diversos tipos de tratamento podem ser selecionados. O tratamento de ciclo completo corresponde as etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração, sendo esse o mais utilizado para fins industriais. No caso de uma refinaria de petróleo, o tratamento da água é particularmente importante, quando se considera os elevados volumes consumidos e a qualidade requerida para esse recurso (MARIANO, J.B., 2001).

Para que o tratamento de água superficial, proveniente de rios, riachos, lagos, etc., resulte em maior remoção das impurezas, as etapas de coagulação e floculação devem ser bastantes eficientes. Os sais de alumínio e ferro são os agentes coagulantes mais utilizados nas Estações de Tratamento de Água (ETA) devido ao seu baixo custo e facilidade de uso. Entretanto, elevadas dosagens desses sais podem gerar residual de metais na água clarificada. Os agentes coagulantes baseados em biopolímeros, tais como: chitosan, tanino, celulose, etc., têm ganhado mercado devido a sua eficiência e vantagens ambientais, tais como a biodegradabilidade (LEE, 2014).

O objetivo desta dissertação foi estudar a aplicação do agente coagulante sulfato de alumínio no processo de clarificação de água superficial e o Tanfloc, agente coagulante com base no biopolímero tanino, como um agente coagulante alternativo. Para tanto, foi estudado o processo de clarificação de uma das três estações de tratamento de água de uma determinada refinaria de petróleo.

A primeira etapa compreendeu na realização de um diagnóstico operacional realizado em parceria com um grupo formado por dois estagiários e um engenheiro da Universidade Petrobras, onde o objetivo foi o entendimento do processo de clarificação utilizado na ETA. A segunda etapa foi a análise dos perfis de vazão de captação e qualidade da água superficial de alimentação ao longo do tempo. Na terceira etapa foram realizados ensaios de bancada para obter as melhores dosagens de produtos químicos para a unidade em estudo. Por fim, foram realizados ensaios de bancada utilizando a técnica planejamento de experimentos para obter uma análise qualitativa e quantitativa quanto ao grau de influência dos parâmetros operacionais

de uma ETA do tipo convencional acerca do percentual de remoção de turbidez e cor aparente na água superficial

Na ETA em estudo, a água bruta é oriunda de três captações: Catu (Rio Catu), Coreia (Rio São Paulo) e Pedra do Cavalo (Rio Paraguaçu). As captações de Catu e Coreia chegam a unidade através de adutora única. Já Pedra do Cavalo além de alimentar a ETA, também abastece a cidade de Salvador-BA. Essas captações possuem qualidades diferentes, sendo a mistura Catu/Coreia uma água que apresenta maiores valores médios de turbidez e cor em relação a Pedra do Cavalo, e têm variações sazonais durante o ano.

O custo com a captação de Catu/Coreia é mais baixo do que Pedra do Cavalo, uma vez que utilizar água oriunda das captações de Catu e Coreia envolve apenas o custo com energia elétrica devido ao bombeamento, a medida que Pedra do Cavalo é operada pela Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A. - EMBASA o que acrescentaria um custo maior devido as taxas de operação. Dessa forma o desafio proposto é utilizar uma água de qualidade inferior para a produção de água clarificada especificada nos parâmetros de qualidade desejados pela refinaria.

Para adequação da água captada aos parâmetros de qualidade especificados pela refinaria, são utilizados produtos químicos em seu processo de clarificação. Com o objetivo de redução das dosagens dos produtos químicos utilizados no tratamento, análise da qualidade da água captada e ensaios de bancada são realizados periodicamente na unidade em estudo, dosagens excessivas de produtos no tratamento acarretará no aumento do custo do tratamento, elevando assim o custo do produto final após a sua utilização. Entretanto, dosagens insuficientes dos mesmos, provocará a produção de água industrial fora das especificações, o que diminuiria a eficiência dos processos que são alimentados por esta água.

A busca para encontrar o ponto ideal entre a dosagem dos produtos químicos e a qualidade mínima requerida para a água é o grande desafio das unidades industriais. Dessa forma há uma busca para obter a melhor relação entre custo e qualidade do produto final.

A realização de ensaios de bancada é uma prática necessária, porém demanda tempo e possui custo. Por isso, realizar a menor quantidade de experimentos para se obter o resultado desejado é crucial em um processo. Portanto, a utilização de técnicas matemáticas é uma grande aliada ao pesquisador quando deseja-se realizar uma avaliação e/ou estudo de um processo. Muitas pesquisas utilizaram técnicas matemáticas para modelagem e otimização para uma grande variedade de processos de tratamento de água, tais como coagulação/floculação, adsorção e biosorção, oxidação de matéria orgânica, processos eletroquímicos, etc. Em especial a técnica de superfície de resposta e planejamento de experimentos vem ganhando destaque na

avaliação de processo de coagulação/floculação, conforme será visto posteriormente (NAIR, 2014).

Este trabalho utilizou a técnica estatística de planejamento de experimentos para obter qualitativamente e quantitativamente o grau de influencia dos seguintes parâmetros através de ensaios de bancada realizados em laboratório:

- pH de coagulação;
- dosagem de agente coagulante;
- dosagem de polímero auxiliar de coagulação, cuja a base é um polímero não-iônico;
- gradiente de velocidade da etapa de coagulação;
- gradiente de velocidade da etapa de floculação.

Esses parâmetros foram obtidos utilizando apenas água superficial oriunda das captações de Catu e Coreia. Essas amostras apresentaram turbidez média de 9 NTU e cor aparente média de 189 Hazen. Os agentes coagulantes testados foram Sulfato de alumínio hidratado 46,6% (v/v) fornecido pela BAUMINAS e Tanfloc SG (Tanato Quaternário de Amônio) 30% (v/v) fornecido pela TANAC, enquanto que o polímero auxiliar de coagulação foi o Superfloc 1849 RS 1% (v/v) fornecido pela empresa KURITA. As especificações dos agentes coagulantes utilizados estão ilustradas nas tabelas 1 e 2 respectivamente.

TABELA 1 – Caracterização do Sulfato de alumínio

Parâmetro	Especificação	Unidade	Resultado
Fe ₂ O ₃	≤ 0,02	%	0,005
Al ₂ O ₃	≥ 8,00	%	8,15
Acidez	≤ 0,50	%	0,00
Basicidade	≤ 0,40	%	0,10
Insolúveis	≤ 0,10	%	0,01
Densidade	≥ 1,32	g/cm ³	1,3349

FONTE: FISPQ/ Refinaria.

TABELA 2 – Caracterização do Tanfloc SG

Parâmetro	Especificação	Unidade
pH	1,3 – 2,3	-
Densidade	1,10	g/cm ³
Teor de sólidos	30 - 34	%
Característica Iônica	Catiônico	-

FONTE: FISPQ/ Refinaria.

O polímero auxiliar é não-iônico de característica químicas não fornecidas pela empresa. Suas propriedades físicas e químicas estão ilustradas na tabela 3.

TABELA 3 – Caracterização do Polímero

Parâmetro	Valor	Unidade
pH	4,0 – 6,0	-
Densidade	1,00 ± 0,05	g/cm ³
Viscosidade	20,5	mm ² /s

FONTE: FISPQ/ Refinaria.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar do desempenho do agente coagulante Sulfato de alumínio no processo de clarificação de água superficial de uma ETA do tipo convencional e avaliar o Tanfloc como agente coagulante alternativo.

2.2 ESPECÍFICOS

- Analisar o perfil de vazão de captação de água superficial da ETA;
- Avaliar o comportamento sazonal dos parâmetros de qualidade dos mananciais utilizados para captação da água de origem superficial;
- Analisar o comportamento do Sulfato de alumínio e Tanfloc com a variação dos parâmetros operacionais e avaliar o percentual de remoção da cor aparente e turbidez na água bruta de origem superficial;
- Redução das dosagens de produtos químicos no processo de clarificação da ETA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Serão abordados nesse tópico os parâmetros de qualidade da água, parâmetros operacionais de uma estação de tratamento de água, produtos químicos utilizados no processo de clarificação da água, a técnica matemática planejamento de experimentos e a descrição da ETA utilizada como estudo de caso para o trabalho.

3.1 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

A água, normalmente encontrada nos mananciais, é caracterizada pela quantidade e qualidade de substâncias dissolvidas e suspensas. Para água de origem superficial é comum encontrar algas, areia, argila em estado coloidal, silte, argila, microrganismos em geral, resíduos sólidos industriais e domésticos em suspensão e grande gama de substâncias de origem mineral, principalmente sais, dissolvidas (NALCO, 1985). Dessa forma, a quantidade e qualidade de substâncias dissolvidas e em suspensão na água varia de região para região, podendo haver até mesmo variações sazonais para a mesma região, o que constitui um desafio o tratamento da água.

Diante da grande variabilidade na qualidade e concentrações diferentes de substâncias presentes na água dos mananciais foram criadas classes diferentes para caracteriza-las. A Resolução CONAMA 357 (2005) estabelece condições e padrões limites para o seu uso. Águas doces de classe I, por exemplo, podem ser destinadas para o consumo humano, com desinfecção ou após tratamento simplificado. Classe II podem ser destinadas para o consumo humano, após tratamento convencional e classe III após tratamento convencional ou avançado.

De uma forma resumida, para águas doces de classe I devem apresentar demanda bioquímica de oxigênio (DBO) até 3 mg/L O₂, turbidez até 40 NTU e pH na faixa de 6,0 a 9,0. Para águas doces de classe II a turbidez deve apresentar valores até 100 NTU e a DBO até 5 mg/L O₂ (BRASIL, 2005).

A classificação da água dos mananciais é um importante direcionamento para a escolha do tipo de tratamento o qual se deve utilizar para obter qualidade mínima necessária para o seu uso, seja para consumo humano ou industrial. Alguns dos parâmetros mais relevantes ao processo de clarificação da água serão descritos mais sucintamente posteriormente.

3.1.1 Turbidez

A turbidez é uma característica da água devido à presença de partículas suspensas na água com tamanho variando desde suspensões grosseiras aos coloides, dependendo do grau de turbulência. Indica a clareza relativa da água, através da medição da quantidade de luz dispersa pelas partículas presentes na água. Esse resultado é quantificado em unidade de turbidez nefelométrica (NTU). Areia, argila, lodo e microrganismos em geral, são os provocadores de turbidez na água (RICHTER E NETTO, 2015; AWWA, 2011). Dessa forma, é importante salientar que águas que apresentem mesmos valores de turbidez, podem conter partículas de tamanhos diferentes, por isso deve-se ter cuidado ao comparar águas de diferentes mananciais.

A elevada turbidez da água pode causar depósito de seus constituintes em linhas de água, equipamentos de processo, caldeiras, etc., diminuindo assim a eficiência dos processos e a vida útil dos equipamentos. Esse parâmetro tem sido bastante utilizado para avaliar a eficiência de remoção de partículas e micróbios em processos de tratamento (AWWA, 2011; NALCO, 1985). Por isso, a turbidez é adotada como um parâmetro para avaliação da eficiência dos agentes coagulantes estudados.

3.1.2 Cor

A cor da água é produzida pela reflexão da luz em partículas minúsculas, denominadas coloides. Os coloides são partículas finamente dispersas, de origem predominantemente orgânica e de dimensão inferior a 1 μm (LIBÂNIO, 2005). As partículas causadoras da cor são provenientes de duas fontes, basicamente da decomposição e metabolismo de matéria orgânica (complexos de sílica coloidal, ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânicos) e ações antrópicas, tais como contaminação por efluentes domésticos e industriais, lixiviação dos solos, etc. Esse parâmetro é classificado em cor verdadeira e cor aparente, onde o primeiro referem-se apenas as substâncias dissolvidas e o segundo aos materiais dissolvidos e em suspensão. Sendo assim, a cor aparente está relacionada com a turbidez (DI BERNARDO, 2005). Nesse trabalho utilizaremos a cor aparente nas análises, uma vez que é a utilizada no banco de dados da refinaria.

Devido a grande quantidade de substâncias que conferem cor a água, foi adotada um padrão de análise de medição desse parâmetro. O padrão utilizado é baseado em soluções de platina e cobalto que produzem uma coloração marrom amarelada semelhante à das substâncias húmicas (HACH, 1977 apud BRATBLY 2006, p.90). A leitura desse parâmetro é feita através

do espectrofotômetro onde se compara a quantidade de luz (radiação eletromagnética) absorvida pelo corpo d'água e um padrão pré-estabelecido. Essa unidade é medida em mg/L de Pt-Co, mais conhecida como unidade Hazen.

A elevada concentração de substâncias que conferem cor na água pode causar diversos problemas em processos industriais: geram espuma em caldeiras, floração de algas em tubulações, câmaras de coagulação, floculação e decantação, dificulta o processo de clarificação devido a formação de flocos com baixa velocidade de sedimentação e baixa densidade. As substâncias que conferem cor a água, sofrem influência com o pH da mesma, sendo mais fáceis de serem removidas por meio do processo de coagulação/floculação a pH ácido (DI BERNARDO, 2005; CUNHA, 2012). Diante disso, a cor aparente foi utilizada como um dos parâmetros de avaliação do desempenho dos agentes coagulantes no processo de clarificação de água.

3.1.3 Alcalinidade

Segundo Libânio (2005) a alcalinidade das águas naturais traduz a capacidade de neutralizar ácidos (os íons H^+) ou a capacidade de minimizar variações significativas de pH (tamponamento), constituindo-se principalmente de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}), e hidróxidos (OH^-). Os carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, apresentam-se geralmente, em sais de magnésio e sódio. A elevada concentração pode provocar depósitos sobre superfícies de troca de calor, como em tubos de caldeiras e resfriadores podendo causar ruptura destes tubos ou bloqueio além da concentração de produtos altamente corrosivos debaixo deles (NALCO, 1985).

No processo de coagulação, a alcalinidade é um fator importante, pois como mencionado anteriormente, auxilia na manutenção do pH da água, ou seja, auxilia mantendo a faixa de atuação do agente coagulante empregado. Outra função da alcalinidade é a sua reação com agentes coagulantes, geralmente sais de alumínio e ferro, em especial o sulfato de alumínio reage com a alcalinidade presente na água, produzindo o polímero insolúvel que irá neutralizar assim as cargas das impurezas incorporando-a a sua superfície formando flocos densos que irão decantar. A interação dos sais que conferem alcalinidade na água com os agentes coagulantes será discutida posteriormente (DI BERNARDO, 2005).

“Se a alcalinidade da água for baixa, a coagulação poderá exigir a adição de alcalinizante para ajuste do pH, mas se a alcalinidade e o pH forem relativamente altos, é provável que a coagulação com sulfato de alumínio apresente problemas.” (DI BERNARDO, 2005).

3.1.4 Potencial hidrogeniônico

O pH da água é um importante parâmetro a ser analisado no tratamento de água. Esse fator tem influência direta na eficiência da coagulação/floculação das impurezas presentes na água. Elmaleh et al. (1996) afirmou que a depender das concentrações das partículas dissolvidas na água, uma simples elevação do pH, na faixa de 9,5 a 12, de um corpo d'água poderá promover a remoção de impurezas pela precipitação de substâncias em especial carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio. Dessa forma, não necessitaria da etapa de coagulação e floculação, as espécies químicas iriam cristalizar e aprisionar as partículas de impureza pelo mecanismo de varredura, esse mecanismo será discutido posteriormente.

Em um estudo Yan et al. (2008) demonstraram que para sais de alumínio o maior percentual de remoção de turbidez acontece para valores de pH na faixa de 4,0 até 6,0 ou 9,0 até 10,0, a medida que para remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) a amplitude foi de 5,0 a 6,0. Para isso, foi utilizada água bruta de origem superficial com qualidade 8,4 NTU de turbidez, 8,32 para o pH, 156,9 mg CaCO₃/L de alcalinidade e 4,80 mg/L de COD. Os ensaios de bancada foram realizados utilizando 300 RPM ($G = 172,1 \text{ s}^{-1}$) durante 30 segundos para misturar a amostra de um litro de água bruta, 250 RPM ($G = 134,3 \text{ s}^{-1}$) por 2 minutos na etapa de mistura rápida com adição de agente coagulante (Coagulação), 40 RPM ($G = 11,3 \text{ s}^{-1}$) durante 10 minutos para etapa de mistura lenta (floculação), por fim 20 minutos de decantação.

3.1.5 Matéria orgânica

A matéria orgânica é uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição. Os compostos podem ser classificados em substâncias húmicas e não húmicas. Essas substâncias podem ter origens diferentes: naturais, antrópicas ou de reações no processo de tratamento. A primeira é composta por substâncias húmicas, hidrocarbonetos aromáticos e microrganismos. A eliminação desses compostos é importante tanto para o consumo humano, pois podem acarretar doenças, quanto para uso industrial, uma vez que a não eliminação pode gerar a proliferação de microrganismos nos equipamentos, conduzindo assim redução na vida útil dos equipamentos e diminuição da eficiência de troca térmica nas torres de resfriamento e trocadores de calor, perda de carga nas tubulações e proliferação de compostos orgânicos nas membranas de osmose reversa (biofouling) (KHAYET, 2016; AMJAD, 2010; DI BERNARDO, 2005).

O cloro é bastante utilizado para a remoção de matéria orgânica e desinfecção da água. Entretanto, aplicação de cloro em excesso pode gerar subprodutos devido a reação do cloro livre com os compostos orgânicos naturais, tais como trihalometanos (THM). Ferreira Filho (2008) em seus experimentos aplicou dosagens de cloro gasoso em duas amostras distintas de água: em uma aplicou na água bruta (pré-cloração) antes do tratamento e na outra, foi aplicada na água filtrada (pós-cloração). O pesquisador observou que não houve diferenças significativas na demanda de cloro requerida comparando os resultados das duas amostras fazendo uma pré-cloração e uma pós-cloração. Dessa forma, a cloração da água pode ser realizada na água bruta, ou na água após o processo de coagulação/floculação sem que haja diferenças significativas na quantidade de cloro utilizada.

Diante disso, partindo da premissa de Ferreira Filho (2008), os ensaios de bancada utilizados nesse trabalho foram realizados sem adição de cloro. Dessa forma, a água clarificada após os ensaios de bancada poderia receber dosagem de cloro com finalidade de desinfecção ou de eliminação de matéria orgânica sem que houvesse grandes mudanças significativas em sua dosagem requerida antes do processo de tratamento.

3.2 PRINCÍPIOS DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DA ÁGUA

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos de interação entre as impurezas presentes na água e os produtos químicos utilizados para removê-las. Basicamente ocorre a neutralização de cargas entre os compostos, o que permitirá a aglomeração entre as substâncias gerando assim, um corpo mais denso, que por sua vez irá decantar mais rapidamente. Existem muitos processos de separação sólido-líquido. Industrialmente, o mais utilizado para remover suspensões, coloides e sólidos dissolvidos é a coagulação/floculação. Para isso, há de uma gama de substâncias orgânicas e inorgânicas que podem ser utilizadas individualmente ou em conjunto, tanto como agentes coagulantes quanto como auxiliares de coagulação.

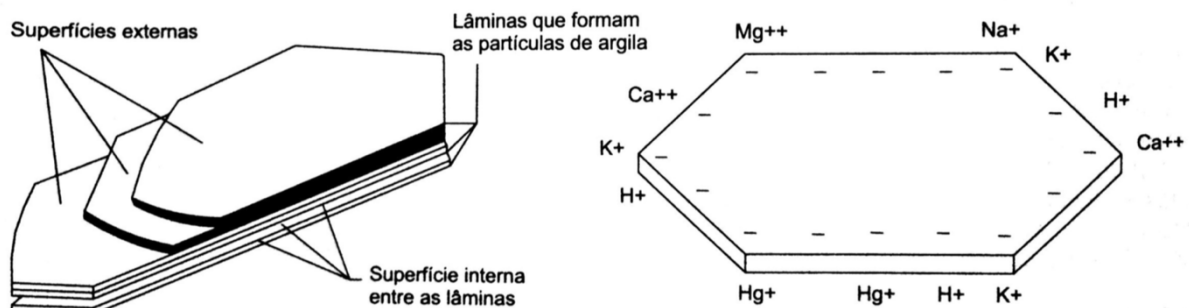
3.2.1 Impurezas presentes na água e suas propriedades

Conforme citado previamente, as impurezas presentes na água são compostas de partículas coloidais, sais dissolvidos, espécies químicas orgânicas e microrganismos. Em geral, as duas espécies que conferem os parâmetros de cor, turbidez e matéria orgânica na água são as argilas e as substâncias húmicas. Essas espécies possuem carga superficial negativa, o que

as impedem de se aglomerarem, formando corpos maiores e mais densos, que seriam removidos facilmente por sedimentação, flotação ou filtração (AWWA, 2011; DI BERNARDO, 2005).

Os principais constituintes das argilas são os silicatos hidratados de metais, principalmente alcalinos, alcalinos terrosos, alumínio e ferro, que apresentam morfologia de lâminas sobrepostas formando uma estrutura de cristal, conforme ilustrado na figura 1 (DIBERNARDO, 2005).

FIGURA 1 – Estrutura da argila.



FONTE: Di Bernardo (2005).

A maioria das partículas coloidais apresentam carga superficial negativa devido as interações entre a água e outras substâncias dissolvidas na água. A maioria dos coloides apresentam carga superficial líquida negativa devido, principalmente, aos seguintes mecanismos:

- **Imperfeições na estrutura ou substituição isomórfica.** Essas imperfeições são devido a substituição de átomos na estrutura cristalina por átomos com valências diferentes. A argila, por exemplo, apresenta uma estrutura cristalina de camadas de sílica (SiO_2). Durante a sua formação se um íon de alumínio (Al^{+3}), ferro (Fe^{+3}) ou magnésio (Mg^{+2}) substituir um íon de Si^{+4} , haverá uma carga líquida negativa na estrutura;
- **Ionização de grupos funcionais.** As partículas podem apresentar grupos funcionais que ionizem ao reagirem com a água. Por exemplo, partículas de óxidos minerais que possuem grupamento hidroxílico e biológicas que possuam grupos carboxílicos e amino. Esses grupos, em contanto com a água podem doar ou receber prótons (H^+), dependendo, principalmente, do pH da água. Em geral, para pH ácido, as partículas adquirem carga positiva, a medida que para pH alcalino predominam cargas negativas;

- **Adsorção de espécies iônicas ou polímeros.** Substâncias que adsorvem na superfície dos coloides, ionizam devido a presença de grupos funcionais, como descrito anteriormente, ao reagirem com a água (AWWA, 2011; AMJAD, 2010).

Devido as cargas negativas presentes nas superfícies dos coloides e do movimento Browniano, há formação de uma camada composta pelas cargas superficiais e os íons de cargas opostas presentes na água adsorvidos na partícula, denominada Dupla Camada Elétrica (DCE). Essa por sua vez, é composta pela Camada Compacta (CC), região onde há a interação sólido-líquido, onde os íons positivos presentes na água são atraídos pela carga superficial negativa dos coloides, e a Camada Difusa (CD), região onde os íons de cargas opostas adsorvidos nos coloides atraem íons de cargas negativas. Dessa forma, há uma grande concentração de cátions próximos a superfície do coloide, formando a Camada de Stern (EDZWALD, 2010; DI BERNARDO, 2005).

Os coloides ao se aproximarem sofrem ação de dois tipos de forças: eletrostática e van der Waals. Quando dois coloides de cargas semelhantes se aproximam, há uma repulsão devido as cargas presentes na CD. As forças de van der Waals promovem efeito contrário, gerando atração entre as espécies. Entretanto, as forças repulsivas possuem uma magnitude superior as atrativas, o que impede as partículas de se agruparem (EDZWALD, 2010; DI BERNARDO, 2005).

3.2.2 Mecanismo de coagulação/floculação

O desafio da coagulação é neutralizar as cargas dos coloides, de forma que as forças iônicas de repulsão entre eles seja minimizada. Assim, poderão se aglomerar devido as forças de atração de van der Waals. A coagulação ocorre devido a ação conjunta ou individual de quatro mecanismos: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes (EDZWALD, 2010; AMJAD, 2010; DI BERNARDO, 2005).

A adição de um eletrólito indiferente, substâncias as quais não alteram o pH de uma solução devido o aumento de sua concentração, irá produzir cátions e ânions na água. Dessa forma, os íons de cargas opostas aos coloides serão atraídos e os íons de cargas iguais, repelidos. Esse aumento na quantidade de íons na água, provoca um aumento na quantidade de cargas na camada difusa, que, para se manter neutra, diminui a sua espessura, provocando assim a predominância das forças de van der Waals sobre as partículas. Esse fenômeno ficou conhecido

como compressão da dupla camada elétrica. Quanto maior a carga do cátion, menor quantidade dessa partícula será requerida para a coagulação (EDZWALD, 2010; AMJAD, 2010; DIBERNARDO, 2005).

A adsorção é a adição de um eletrólito de carga positiva, o qual não possui forte interação com a água, que se adsorve na superfície dos colóides. A adição excessiva desses compostos pode gerar o fenômeno de reversão das cargas, que irá modificar a carga superficial dos colóides tornando-os eletricamente positivos. A adsorção é bastante utilizada para sistemas de filtração direta, pois a simples adsorção-neutralização de carga já permite a retirada das partículas pelo meio granular. O mecanismo de adsorção por pontes implica na adição de polímeros de grande cadeia molecular que irão servir de ponte entre a superfície dos colóides e as outras partículas (AWWA, 2011; DIBERNARDO, 2005).

Alguns agentes coagulantes tais como sais de alumínio e ferro, a depender da quantidade adicionada à água e o pH, podem formar substâncias insolúveis, de elevada carga positiva, que irão aglomerar-se junto aos colóides formando partículas maiores (flocos), mais densas e de fácil remoção por sedimentação ou flotação. Ao aplicar grandes quantidades de agente coagulante na água, serão gerados hidróxidos insolúveis que ao precipitarem irão capturar os colóides formando os flocos. Esse mecanismo é conhecido como varredura, sendo bastante utilizado nas estações de tratamento de água convencionais. Possui as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, pois geram flocos de maior tamanho e apresentam sedimentação relativamente alta comparado com os flocos gerados pelos outros mecanismos de coagulação/floculação (AMJAD, 2010; DIBERNARDO, 2005).

Não existe um mecanismo ou um conjunto de mecanismos ideal. É necessário fazer uma análise dos parâmetros físico-químicos do corpo d'água que deseja tratar e realizar ensaios de bancada para identificar quais os melhores agentes coagulantes e mecanismos de remoção de impurezas.

O processo de floculação se dá logo após a coagulação das partículas de impurezas, onde há aglomeração dessas partículas formando corpos maiores e mais densos, que serão facilmente separados da água por sedimentação e filtração. Em geral, uma grande quantidade de partículas pequenas (colóides neutralizados) é transformada em pequena quantidade de partículas maiores (flocos) (AWWA, 2011).

3.2.3 Gradiente de velocidade e tempo de detenção

Para que haja uma boa eficiência na remoção de substâncias coloidais, a formação de flocos densos é de suma importância, pois irão promover uma separação mais rápida entre as partículas sólidas e o corpo líquido. Caracterizar a estrutura do floco é indispensável para se obter melhores rendimentos dos processos de separação sólido-líquido, pois é o resultado dos mecanismos físico-químicos envolvidos no processo de floculação (FRANCESCHI et al., 1990).

As forças cisalhantes presentes na massa líquida irão promover a formação e agregação dos flocos. Entretanto, a depender do gradiente de velocidade (intensidade de agitação do fluido) e do tempo em que os flocos estão sendo submetidos a essa agitação, os flocos gerados podem sofrer ruptura. Flocos que sofrem a ação das forças cisalhantes por mais tempo, após a sua ruptura, apresentam menor capacidade de alcançar o tamanho semelhante ao inicial (BARTIKI e DE JULIO, 2014).

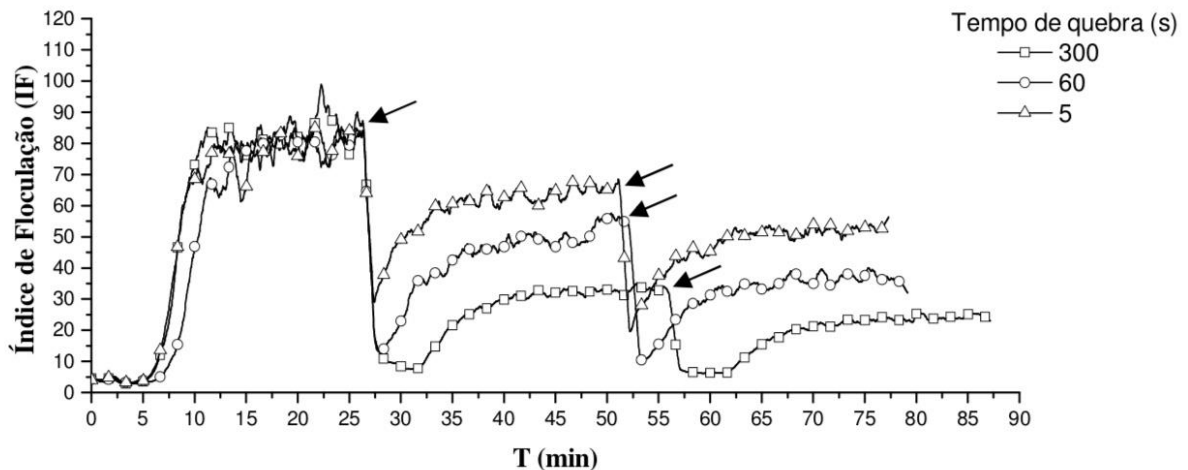
Bubakova e Pivokonsky (2012) e Zhan et al. (2011) mostraram através de experimentos que quanto maior o gradiente de velocidade (intensidade de agitação do fluido) menores serão as dimensões dos flocos gerados.

Quanto maior o floco formado, mais propenso a quebra será, porém, flocos menores podem apresentar maiores dificuldade em serem removidos. Flocos grandes se quebram facilmente em elevadas turbulências, pois eles são mais frágeis. Por isso, flocos menores e mais compactados são geralmente mais resistentes. Sendo assim, o gradiente de velocidade aplicado ao corpo d'água é um fator de extrema importância para ser analisado e controlado (BOLLER e BLASER, 1998; JARVIS et al., 2005, SHARP et al., 2006).

O tempo em que a massa de água permanece em cada etapa do processo de clarificação é de extrema importância no tratamento. Unidades mal dimensionadas podem ocasionar pouco tempo para homogeneização do corpo d'água com os produtos químicos na etapa de coagulação. Outra implicação negativa é o tempo em que os flocos formados na etapa de floculação sofrem ação de forças cisalhantes podendo ocorrer a ruptura do mesmo. Bartiko e De Julio (2015) em seus experimentos observaram o comportamento dos flocos, durante o processo de floculação promovendo diferentes gradientes de velocidade e tempos de detenção, utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. Dessa forma, constatou que uma vez rompido, o floco não apresenta capacidade de voltar ao tamanho observado antes da ruptura. A figura 2 ilustra o resultado obtido para o gradiente de velocidade 543 s^{-1} e tempos de quebra de 5, 60 e 300s. O índice de floculação (IF) é uma indicação do tamanho do floco em determinada

suspensão. Quanto maior é o valor correspondente do IF, maior será o tamanho do floco formado (BARTIKO E DE JULIO, p.78, 2015 apud GREGORY E CHUNG, 1995).

FIGURA 2 – Índice de floculação em função do tempo



FONTE: Bartiko e de Julio (2015)

3.3 AGENTES COAGULANTES E AUXILIARES ESTUDADOS

Nesse tópico será discutido um pouco sobre os agentes coagulantes estudados no trabalho. O sulfato de alumínio foi escolhido por ser o produto aplicado na unidade em questão e o Tanfloc devido ao seu grande emprego em trabalho científicos e eficiência comprovada. Além disso, o Tanfloc não gera residual de alumínio na água tratada o que o torna um agente coagulante bastante atrativo.

3.3.1 Sulfato de alumínio

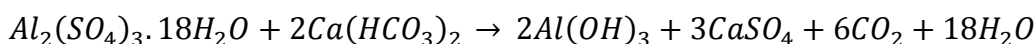
Segundo Santos Filho (1985) existem inúmeros agentes coagulantes que podem ser utilizados para neutralizar as cargas, porém os mais utilizados são sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), sulfato ferroso ($FeSO_4$), Cloreto férrico ($FeCl_3$), Tanfloc (coagulante orgânico a base do tanino), Policloreto de Alumínio (PAC), entre outros.

Dentre os agentes coagulantes citados, o sulfato de alumínio é o mais utilizado nas ETAs do mundo (LEE, 2014).

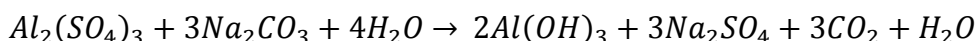
O sulfato de alumínio reage com a alcalinidade natural ou adicionada a água, produzindo o polímero insolúvel hidróxido de alumínio que possui carga positiva, neutralizando assim as cargas das impurezas incorporando-a a sua superfície formando flocos densos que irão decantar.

As reações do sulfato de alumínio com a alcalinidade natural e adicionada podem ser observadas abaixo:

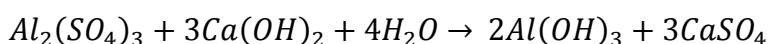
1. Reação com a alcalinidade natural



2. Reação com a alcalinidade adicionada (Carbonato de sódio)



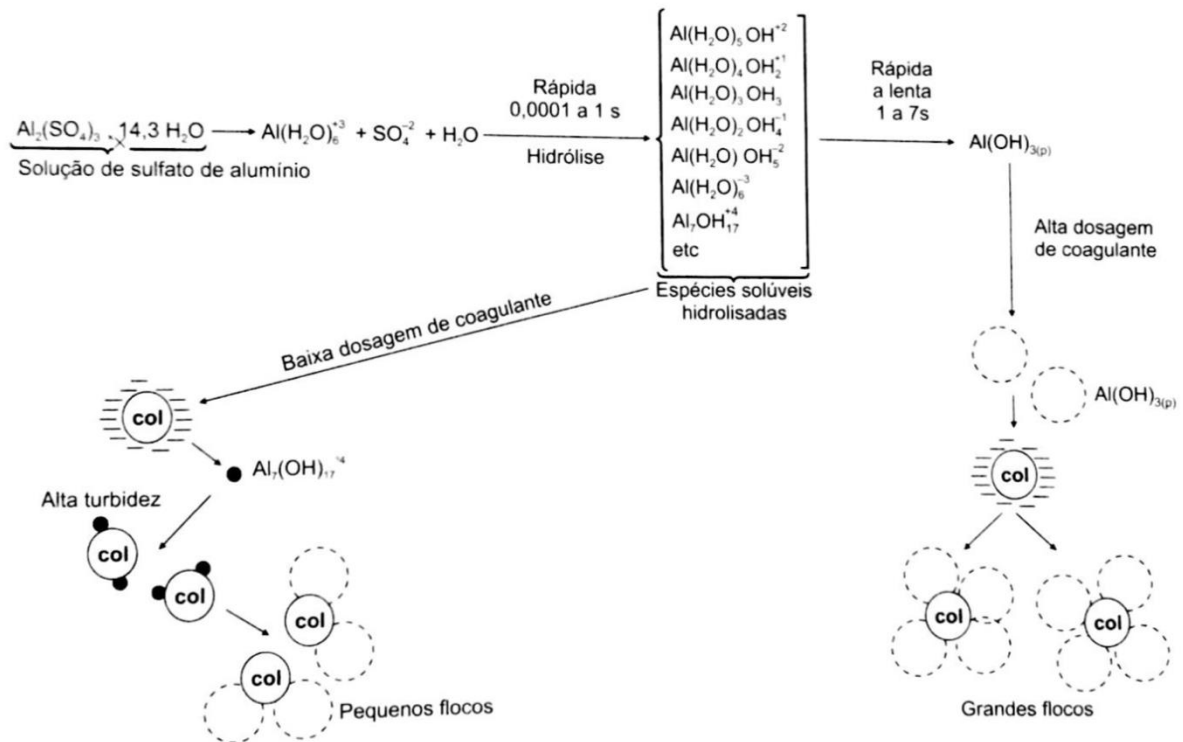
3. Reação com a alcalinidade adicionada (Cal Hidratada)



A relação estequiométrica das reações citadas acima fornecem as relações de alcalinizante para cada 10 mg/L de sulfato de alumínio. Dessa forma, são necessários 3,69 mg/L de $Ca(OH)_2$, 4,8 mg/L de Na_2CO_3 , ou 5 mg/L de $CaCO_3$ (que em contato com a água irá reagir em forma de $Ca(HCO_3)_2$) (CUNHA, 1990; DI BERNARDO, 2005).

Para o mecanismo de varredura a adição de sulfato de alumínio na água poderá gerar uma grande quantidade de espécies solúveis hidrolisadas ou insolúveis ($Al(OH)_3$). As substâncias que serão formadas dependem da dosagem do coagulante e do pH da água. Pequenas dosagens, geralmente inferiores a 30 mg/L, irão formar substâncias solúveis que irão formar pequenos flocos juntos aos coloides, a medida que elevadas dosagens irão acarretar na formação de $Al(OH)_3$ que irão gerar flocos grandes. O sulfato de alumínio possui uma faixa de atuação para o pH de 4,5 a 9,0, o que confere ao agente coagulante uma vasta amplitude de atuação. A figura 3 ilustra os mecanismos discutidos acima (DI BERNARDO, 2005).

FIGURA 3 – Mecanismo de coagulação para o sulfato de alumínio



FONTE: Di Bernardo (2005)

O sulfato de alumínio é um agente coagulante bastante eficiente no tratamento de água, para a maioria dos processos que envolvam o mecanismo de coagulação/floculação. Ferrari (2012) aplicou o coagulante para o tratamento de água superficial de rio para os períodos de sazonalidade diferentes: chuvoso, caracterizado com 102 NTU de turbidez, 846 Hazen de cor aparente, 6,9 o pH, e seca, caracterizado com 20 NTU de turbidez, 226 Hazen para cor e pH 6,43. O autor construiu diagramas de coagulação, para obter a melhor relação entre pH de coagulação, dosagem de sulfato de alumínio e remoção de turbidez. Para ambas as amostras de água obteve resultados de turbidez abaixo de 3 NTU, que é o valor máximo para que as carreiras de filtração aumentem a sua duração. As dosagens ótimas para o sulfato de alumínio obtidos para foram 45 mg/L para a água oriunda do período chuvoso e 30 mg/L para o período de estiagem, com adição de polímero auxiliar de coagulação catiônico da ordem de 0,6 mg/L para a primeira e 0,2 mg/L para a segunda, sem ajuste de pH. Foram utilizados o gradiente de velocidade 1000 s^{-1} durante 10 segundos na etapa de mistura rápida e 30 s^{-1} por 20 minutos na etapa de floculação para a realização dos ensaios de bancada. Dessa forma, dosagens diferentes de produtos químicos são requeridas para variações sazonais da mesma fonte de água bruta. É importante fazer o acompanhamento dessas possíveis mudanças na qualidade da água.

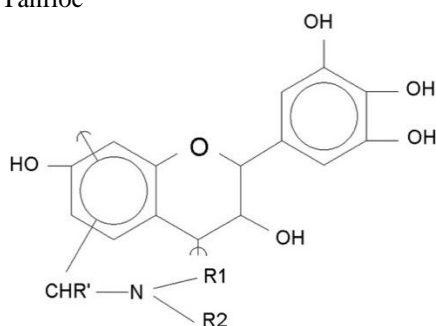
3.3.2 Tanfloc

Coagulantes orgânicos vem se tornando uma alternativa aos coagulantes inorgânicos, geralmente de alumínio e ferro, pois os mesmos são biodegradáveis e não geram residuais de metais na água tratada. A fabricação de coagulante orgânico a base do tanino vem sendo objeto de estudo de pesquisas sobre a eficiência na remoção impurezas presentes na água. O Tanfloc é o agente coagulante orgânico mais utilizado em processos de coagulação/floculação, tem gerado excelentes resultados na remoção de substâncias que conferem turbidez e cor à água (RÔLA et. al., 2016; SÁNCHEZ-MARTÍN et. al., 2010; BELTRÁN HEREDIA e MARTÍN, 2009). As principais vantagens da utilização do Tanfloc como agente coagulante são:

- Substância biodegradável;
- Não conferem residual de alumínio ou ferro na água;
- A sua produção gera pouco resíduo;
- Ampla faixa de pH de atuação;
- Eficiência comprovada;
- Não consome alcalinidade da água.

A matéria prima do Tanfloc, o tanino, é uma substância química composta por vários anéis aromáticos com alta solubilidade em água e massa molar da ordem de 500 a milhares g/mol. O tanino pode ser extraído de diversas árvores, tais como *Acacia mearnsii* de wild, *Schinopsis balancae*, e *Castania sativa*. O tanino pode apresentar várias formas estruturais moleculares diferentes, devido a isso, a sua estrutura química é de difícil precisão (HAMEED et. al., 2016). O grupo funcional do coagulante é o tanato quaternário de amônio (TANAC, 2017). A figura 4 representa a sua provável estrutura. A empresa TANAC S.A., maior fabricante do agente coagulante Tanfloc no Brasil, dispõem de mais de 30 mil hectares de cultivo da acácia negra (TANAC, 2017), conferindo assim uma grande oferta de matéria prima para produção em grande escala desse produto. Na extração do tanino, cerca de 20 a 30% da casca, é para a produção do coagulante, uma parte do residual da casca é destinado para compostagem e outra para ser utilizada como fonte de energia para produção de vapor na própria fábrica (MANGRICH et. al., 2014). Sendo assim, o coagulante orgânico possui um ciclo completo de sua utilização, gerando pouco resíduo em sua fabricação e um produto bastante eficiente.

FIGURA 4 – Estrutura provável do Tanfloc



FONTE: Sánchez-Martín (2010)

O Tanfloc vem sendo bastante utilizado nos processos de tratamento de água e efluentes em geral, seja por ser um agente coagulante de eficiência comprovada, seja pela sua produção gerar poucos resíduos devido ao aproveitamento máximo dos resíduos no processo de fabricação do coagulante (MANGRICH et. al, 2014). Recentemente Hameed et. al. (2016), utilizou o agente coagulante Tanfloc, na clarificação de água e obteve uma eficiência na ordem de 95% de remoção de turbidez de água bruta com 76 NTU e 90 % para água bruta com 46 NTU, utilizando dosagem de 35 mg/L para ambas as amostras e um pH 7,2 e 7,87, respectivamente. O Tanfloc é um coagulante/floculante que não causa alterações significativas no pH da água, pois não consome alcalinidade. A sua faixa de atuação de pH é, aproximadamente, de 4 a 8 (RADER, 2009).

Em outro trabalho Rader (2009) observou que os flocos formados ao utilizar coagulantes orgânicos a base de tanino apresenta a morfologia irregular, o que conferem aos mesmos uma maior superfície de contato comparado com flocos produzidos utilizando-se outros coagulantes que de geram flocos regulares (esféricos). Essa morfologia confere uma maior eficiência quanto a agregação de pequenos flocos, gerando assim um corpo mais denso, o que facilita o processo de separação sólido-líquido. Diante das informações apresentadas e discutidas anteriormente, é possível fazer um comparativo entre os agentes coagulantes orgânicos e inorgânicos para uma melhor avaliação das vantagens de desvantagens de cada produto. Em relação ao Tanfloc e ao Sulfato de alumínio, podemos inferir que:

- O Tanfloc e o Sulfato de alumínio promovem resultados semelhantes quanto ao percentual de remoção de turbidez no processo de coagulação/floculação da água;
- O Tanfloc apresenta uma faixa de atuação do pH de 4,0 a 8,0, a medida que o Sulfato de alumínio apresenta uma faixa de atuação de 4,0 a 9,0;

3.3.3 Polímeros auxiliares de coagulação/floculação

Os polímeros são substâncias sintéticas ou naturais de grande peso molecular que auxiliam no processo de coagulação, floculação ou filtração. Podem ser classificados em catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfotéricos. Sendo o catiônico composto por sítos ionizáveis positivamente, o aniônico negativamente, o anfotérico contém ambos os sítos e não iônico não apresenta sítos ionizáveis. Por conta da carga iônica que contém os polieletrólitos, seu comportamento depende muito do pH do meio em que se opera. Polímeros catiônicos são mais eficientes em pH ácido, a medida que os aniônicos, atuam em pH alcalino, devido ao equilíbrio químico da quantidade dos íons hidrônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) fazendo com que os polímeros catiônicos se convertam em não-iônicos em pH elevado e o aniônico em não-iônico em pH baixo, a medida que os não-iônicos possuem uma amplitude de atuação maior (NALCO, 1985).

Os polímeros auxiliares de coagulação, de uma forma geral, atuam adsorvendo as pequenas partículas geradas pela coagulação dos coloides formando compostos maiores e mais densos, que por sua vez, decantam mais rapidamente e são mais facilmente separados nos filtros (NALCO, 1985).

A aplicação de polímero auxiliar junto com um agente coagulante poderá promover uma coagulação/floculação mais eficiente. Em ensaios de bancada Guo et. al (2015) utilizou o polímero catiônico como auxiliar do agente coagulante sulfato de alumínio, obtendo um maior percentual de remoção de turbidez. O pesquisador utilizou uma amostra de água com turbidez 14,5 a 15,5 NTU e pH na faixa de 8,18 a 8,45. Foram utilizadas dosagens de sulfato de alumínio de 2 a 12 mg/L variando em uma unidade. Para cada dosagem de agente coagulante foram testadas dosagens de polímero auxiliar na faixa de 0,0 a 1,0 mg/L, variando em 0,2. Foi observado que os flocos formados aumentaram o seu tamanho e a densidade consideravelmente quando comparado a utilização do sulfato de alumínio e a utilização do agente coagulante em conjunto com o polímero auxiliar. Comprovando assim a eficiência desse auxiliar de coagulação.

As ETAs vem utilizando o polímero auxiliar, pois o seu uso junto ao agente coagulante, torna o processo mais eficiente utilizando menor quantidade de produtos, principalmente para os cationicos, já que as cargas positivas presentes em sua superfície ajudam a neutralização das cargas dos coloides. (AWWA, 2011).

Os polímeros interagem com as partículas de impureza por meio de adsorção, promovendo a neutralização de cargas caso seja um eletrólito, ou simplesmente formando um

corpo maior. Em seguida, esses novos corpos interagem entre si, formando corpos maiores denominados flocos (NALCO, 1985).

3.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos (DOE – *design of experiments*) é uma técnica matemática que tem sido utilizada em inúmeras pesquisas de cunho experimental, pois na grande maioria dos processos, sejam eles químicos ou físicos, as variáveis raramente são independentes entre si, ou seja, a combinação de duas ou mais variáveis afeta o resultado final do processo, ao passo que alterar uma variável por vez reproduziria apenas o efeito individual de cada fator na variável resposta (ANDERSON, 2010).

A razão principal da utilização do planejamento de experimentos é alcançar um determinado objetivo para o mínimo de custo experimental (ANDERSON, 2010). Um planejamento de experimentos eficiente nos fornece muita informação com pouco trabalho (MAC BERTHOUEX, 2002). Segundo Montgomery (2011), “Através do uso de experimentos planejados, os engenheiros podem determinar que subconjunto de variáveis tem maior influência no desempenho do processo”.

Cada planejamento de experimento deve ser concebido para um objetivo. Alguns dos propósitos para utilizar o DOE podem ser observados a seguir:

- Otimizar processo;
- Identificar quais variáveis exercem maior grau de influência em um determinado processo;
- Estimar a probabilidade de um componente funcionar adequadamente sobre determinado stress;
- Maximizar a robustez de uma formulação química;
- Determinação de um novo medicamento;
- Determinação de um novo tratamento médico (ANDERSON, 2010).

A seguir serão apresentados alguns trabalhos que foram realizados utilizando a técnica DOE como ferramenta matemática em aplicações de tratamento de água.

- Clark e Stephenson (1999) utilizaram o planejamento de experimentos para selecionar os fatores mais relevantes para modelagem de um ensaio jar test (ensaio de bancada simulando o processo de coagulação/floculação) com foco

na remoção de fósforo em lodo ativado, a partir dos fatores: pH, agitação da amostra, tipo de substância química para o tratamento, dosagem do químico, tipo de solução de lodo ativado, tempo de coleta da solução de lodo e duração da mistura do lodo com a substância química;

- Vanloot et al. (2007) aplicaram o DOE para otimizar o processo de extração em fase sólida do alumínio residual, pós coagulação com sulfato de alumínio, em água clarificada, variando a taxa de fluxo de cloração da amostra, quantidade de metal dosado, concentração e volume de ácido clorídrico usado para eluição de alumínio;
- Heiderscheidt et al. (2015) estudou a influência da qualidade da água sobre o tratamento químico, utilizando os parâmetros carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos, pH inicial da água e dosagem de sulfeto férrico como agente coagulante, chegando a conclusão que a concentração de COD e o efeito da interação entre ele e a dosagem de agente coagulante são os fatores que mais influenciam no processo de tratamento da água;
- Jiang et al. (2017) investigaram o impacto substâncias geradas pela degradação anaeróbica de ácidos graxos através do verificação da influência da concentração de Co, Ni, Mo, Se, Fe e W;
- Khayet et al. (2011) utilizou DOE para otimizar a remoção de substâncias que conferem cor a água oriundas do couro utilizando sulfato de alumínio como agente coagulante, variando a temperatura e o pH de coagulação através de ensaios de bancada simulando os processos de coagulação, floculação e sedimentação.

A escolha das variáveis controladas ou independentes (fatores) é muito importante na construção do planejamento. O planejamento, também conhecido como *design*, é um conjunto com todas as combinações de experimentos os quais devem ser realizados. Para a construção de um *design* eficiente, é importante conhecer profundamente o processo, e ter ciência de quais fatores influenciam no resultado (variável resposta). O diagrama espinha de peixe e *brainstorming* são duas técnicas bastante utilizadas para selecionar as variáveis, essas técnicas não serão abordadas nesse trabalho. Algumas vezes, os fatores são escolhidos levando em consideração a facilidade de coleta de informação, o custo e o tempo. O *design* é apenas um escopo dos experimentos, por isso, esta susceptível ao erro experimental e ao erro sistemático, onde o primeiro corresponde a fatores imprevisíveis ou de difícil controle, tais como

temperatura, pressão, etc., o segundo refere-se a realização do experimento em si, seja pela metodologia utilizada, equipamento defeituoso ou mal calibrado, etc (MONTGOMERY, 2011; ANDERSON, 2010).

Realizar os experimentos em blocos, ou seja, dividir o *design* em grupos menores, é uma alternativa para verificação da influência das variáveis externas como: temperatura, pressão, tempo de preparo e armazenamento de amostra, etc., que não fazem parte dos fatores escolhidos, mas que de forma indireta afetam a variável resposta. A blocagem, é uma forma de realizar os experimentos planejados sob condições diferentes, de forma a tornar a influência externa aleatória (ANDERSON, 2010).

Repetir os experimentos é uma outra forma de verificar e validar os resultados obtidos. A repetitividade pode ser obtida de três formas: repetir os experimentos de forma similar ou repeti-los de forma aleatória. A repetição dos fornece uma estimativa do erro aleatório do experimento. A influência do erro no efeito de um determinado fator é estimada através do cálculo do erro padrão dessa variável. Quanto maior a quantidade de execuções do experimento, maior a precisão, que por sua vez leva a maior probabilidade de detectar pequenas diferenças entre os resultados (ANDERSON, 2010; MAC BERTHOUEX, 2002).

3.4.1 Planejamento Fatorial 2^k

O *design* fatorial completo e fatorial fracionário são os mais aplicados quando deseja-se estudar duas ou mais variáveis independentes. Os fatores são variados simultaneamente, de modo a obter informações sobre o grau influência individuais das variáveis independentes (efeito principal) e as interações entre elas na variável resposta. O planejamento fatorial completo consiste na realização de todos os experimentos planejados, a medida que no fracionário são realizados apenas uma parte dos experimentos. Supondo que haja um determinado processo que possua quatro fatores, onde deseja-se varia-los em nível alto e nível baixo, nesse caso, seriam necessários dois experimentos para cada fator, o que totalizaria em 2^k experimentos. Já o planejamento fatorial fracionário é utilizado quando existe uma grande quantidade de combinações possíveis, decorrentes de muitas variáveis, muitas condições por variável ou por ambas. Dessa forma, é inviável, em termos práticos, a realização de todas as combinações, por isso, é realizada apenas uma fração especialmente selecionada do planejamento (MONTGOMERY, 2011; ANDERSON, 2010). O planejamento fracionário ainda é utilizado quando se deseja obter informações acerca dos efeitos principais ou interações de ordens baixas.

Para a seleção de uma fração do planejamento é utilizada a técnica do confundimento, onde um experimento fatorial completo é organizado em blocos, no qual o tamanho do bloco é menor do que a quantidade de combinações do design completo. Dessa forma, as informações sobre certos efeitos, geralmente de interações de maior ordem, sejam indistinguíveis ou confundidas com o bloco (ANDERSON, 2010).

A seleção dos experimentos a serem realizados em um planejamento fatorial fracionário depende da informação que se deseja obter com o experimento. A depender do grau de interação desejado entre os fatores, um tipo de resolução é selecionado. A seguir, as definições dessas resoluções:

- **Resolução V:** estima-se o impacto independente de todos os efeitos principais e interações de dois fatores, mas assume-se que as interações de ordem superior sejam insignificantes. Os efeitos principais são confundidos com interações de quatro variáveis e os efeitos de interação de duas variáveis são confundidos com efeitos de interação de três variáveis;
- **Resolução IV:** quando o foco do planejamento fatorial for as variáveis que têm o maior impacto (sobre a região experimental especificada), a resolução IV fornece informação dos efeitos principais e apenas as interações de três ou mais fatores. Os efeitos principais são confundidos com os efeitos de interação de três variáveis e os efeitos de interação de duas variáveis são confundidos entre si;
- **Resolução III:** o foco principal são os efeitos principais. Os efeitos principais são confundidos com os efeitos interações de duas variáveis.

De forma geral, as resoluções III e IV são utilizadas em experimentos de seleção de fatores. Um planejamento de resolução IV fornece boas informações sobre os efeitos principais e fornecerá alguma informação sobre as interações de segunda ordem. A medida que a resolução V irá proporcionar boas informações dos efeitos principais de interações de segunda ordem. (MONTGOMERY, 2011; ANDERSON, 2010). A figura 5 é uma representação das resoluções levando em consideração a quantidade de fatores.

FIGURA 5 – Tabela de resolução do planejamento de experimentos

Runs	Factors									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
4	Full	III								
8		Full	IV	III	III	III				
16			Full	V	IV	IV	IV	III	III	
32				Full	VI	IV	IV	IV	IV	
64					Full	VII	V	IV	IV	
128						Full	VIII	VI	V	

FONTE: Aguiar Filho (2017).

Ao aplicarmos o planejamento fatorial com dois níveis, estamos supondo a linearidade nos efeitos dos fatores, o que poderá gerar erros ao resultado final. Entretanto, o método de Ponto Central, permite adicionar um experimento utilizando os valores médios dos níveis dos fatores, ao design de experimentos, o que indicará o afastamento da linearidade dos fatores (MONTGOMERY, 2011).

3.4.2 Análise estatística

A análise estatística consiste na estimativa dos efeitos dos fatores, ou seja, o grau de influência das variáveis independentes exercem sobre a variável dependente, e técnicas para verificação da significância dos efeitos dos fatores sobre a variável resposta. Os métodos abordados serão: análise do erro-padrão estimado, modelagem através de regressão e análise de gráfico de probabilidade normal (MAC BERTHOUEX, 2002).

Para um planejamento fatorial 2^k , onde k é a quantidade de fatores, o efeito principal de um fator pode ser calculado pela diferença entre a resposta média no nível alto e a resposta média no nível baixo. Esse parâmetro mede a variação média na variável resposta causada pela mudança quantitativa e/ou qualitativa do nível baixo para o nível alto para determinado fator. Caso o efeito principal resulte em um valor positivo, a variação no fator do nível baixo para o nível alto irá provocar um aumento na variável resposta proporcional a grandeza desse efeito. A equação (1) descreve o cálculo do efeito principal para um fator, onde X_{alto} e X_{baixo} referênciam aos valores de nível alto e baixo para a variável independente, respectivamente e n é a quantidade de dados coletados para cada nível.

$$Efeito\ Principal_x = \frac{\sum_1^n X_{alto}}{n} - \frac{\sum_1^n X_{baixo}}{n} \quad (1)$$

A tabela 4 representa o design para um planejamento fatorial completo 2^3 , para os fatores A, B e C. É possível verificar que no planejamento fatorial completo todas as possibilidades de variações nos níveis dos fatores serão analisadas. A interação entre os fatores corresponde a análise de sinal dos níveis dos fatores individualmente.

TABELA 4 - Planejamento fatorial completo 2^3

Experimento	Fator	Fator	Fator	Interação	Interação	Interação	Interação	Variável
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Resposta
1	-	-	-	+	+	+	-	y_1
2	+	-	-	-	-	+	+	y_2
3	-	+	-	-	+	-	+	y_3
4	+	+	-	+	-	-	-	y_4
5	-	-	+	+	-	-	+	y_5
6	+	-	+	-	+	-	-	y_6
7	-	+	+	-	-	+	-	y_7
8	+	+	+	+	+	+	+	y_8

FONTE: Autor (2017).

Para o exemplo ilustrado na tabela 1, o cálculo do efeito principal do fator A, segundo a equação (1) pode ser visto na equação (2).

$$Efeito\ Principal_A = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4} \quad (2)$$

Para alguns experimentos, a diferença na variável resposta entre os níveis de um fator não é a mesma para todos os níveis dos outros fatores. Se esse fenômeno acontecer, é possível inferir que há interação entre as variáveis independentes analisadas. A interação entre os fatores não é a medida dos efeitos de dois ou mais fatores, e sim uma indicação de antagonismo ou sinergismo entre dois fatores. O efeito não é a soma dos efeitos principais individuais dos fatores, mas sim a diferença média entre o efeito de um fator A no nível alto do fator B e o efeito do fator A no nível baixo do fator B. O cálculo do efeito de interação entre as variáveis é feito através da diferença nas médias da diagonal do design, o que representa a metade da diferença entre os efeitos do fator nos dois níveis. Em alguns casos, quando a interação entre

as variáveis é grande, os efeitos principais correspondentes podem ter pouca influência na variável resposta (MONTGOMERY, 2011; MAC BERTHOUEX, 2002). Para o exemplo ilustrado na tabela 1, o cálculo do efeito de interação dos fatores A e B, segundo a equação (1) pode ser observado na equação (3).

$$Efeito\ de\ Interação_{AB} = \frac{y_1 + y_4 + y_5 + y_8}{4} - \frac{y_2 + y_3 + y_6 + y_7}{4} \quad (3)$$

É importante observar que o Ponto Central adicionado ao experimento não influenciará no cálculo do efeito principal dos fatores, pois o valor utilizado para execução desse experimento não representa os níveis alto e baixo para o fator.

É possível verificar graficamente se um determinado experimento fatorial apresenta interação ou não entre os fatores estudados. As tabelas 5 e 6 representam experimentos fatoriais com dois fatores sem interação e com interação entre as variáveis, respectivamente.

TABELA 5 – Planejamento fatorial completo 2² sem interação entre os fatores

Experimento	Fator A	Fator B	Interação AB	Variável resposta
1	+	+	+	40
2	+	-	-	30
3	-	+	-	20
4	-	-	+	10

FONTE: Montgomery (2011).

TABELA 6 – Planejamento fatorial completo 2² com interação entre os fatores

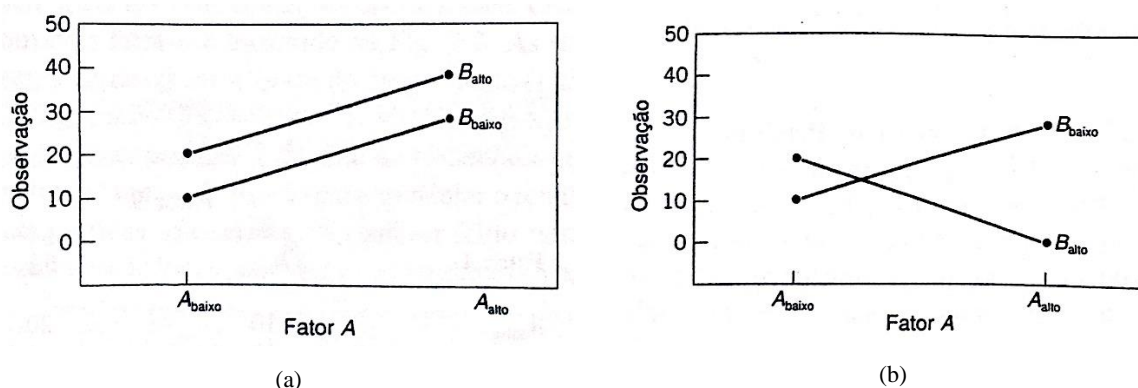
Experimento	Fator A	Fator B	Interação AB	Variável resposta
1	+	+	+	0
2	+	-	-	30
3	-	+	-	20
4	-	-	+	10

FONTE: Montgomery (2011).

A figura 6(a) ilustra o exemplo da tabela 2, em que não há interação entre os fatores, a medida que a figura 6(b) ilustra o exemplo da tabela 3 em que há interação entre os

fatores. É possível verificar que quando há interação entre dois fatores, as curvas são concorrentes, assim, curvas paralelas é um indicativo de não interação entre as variáveis independentes (MONTGOMERY, 2011).

FIGURA 6 – Experimentos fatoriais completos 2^2 . (a) sem interação entre os fatores; (b) com interação entre os fatores.



FONTE: Montgomery (2011).

Como citado anteriormente, o primeiro método é a análise do erro-padrão dos efeitos. A estimativa dos efeitos de cada fator é obtida a partir da diferença entre duas médias e cada média é calculada a partir da metade das medidas. Sendo assim, a variância de uma estimativa do efeito em um planejamento 2^k com n réplicas pode ser calculada com a equação (4).

$$V(\text{Efeito}) = \frac{\sigma^2}{N/2} + \frac{\sigma^2}{N/2} = \frac{2\sigma^2}{N/2} = \frac{\sigma^2}{n2^{k-2}} \quad (4)$$

De modo a obter o valor estimado, o σ^2 deve ser substituído por $\hat{\sigma}^2$ e extraída a raiz quadrada. Caso haja n réplicas de cada uma das corridas 2^k do planejamento, e $y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{in}$ forem os resultados obtidos com a i -ésima corrida, então a estimativa da variância na i -ésima corrida pode ser calculado com a equação (5).

$$\hat{\sigma}_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - y_j)^2}{(n - 1)} \quad i = 1, 2, \dots, 2^k \quad (5)$$

Cada estimativa da variância na i -ésima corrida está associada com $n - 1$ graus de liberdade, dessa forma $\hat{\sigma}^2$ está associado com $2^k(n - 1)$ graus de liberdade. Sendo assim, uma

estimativa global pode ser calculada a partir de uma média das variâncias, segundo a equação (6).

$$\hat{\sigma}_i^2 = \sum_{i=1}^{2^k} \frac{\hat{\sigma}_i^2}{2^k} \quad (6)$$

A análise *t*-student, que consiste em formular uma hipótese nula e conseqüentemente uma hipótese alternativa, para verificação da probabilidade de ocorrência do resultado utilizando uma função densidade de probabilidade, deve ser realizada com o intuito de verificar se o efeito calculado é significativamente diferente de zero. A probabilidade calculada através desse método também é conhecida como *p-valor*. Caso a probabilidade do evento ter ocorrido seja muito pequena, pode-se concluir que o resultado analisado é estatisticamente relevante (MONTGOMERY, 2011).

O segundo método de análise do a modelagem através de regressão. Após a realização dos experimentos, é possível obter um modelo do sistema estudado. Uma regressão pode ser obtida relacionando os efeitos principais e de interação das variáveis independentes utilizadas no planejamento. O modelo de regressão através de mínimos quadrados para um DOE 2^k com duas variáveis independentes pode ser observado na equação (7) abaixo:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{12} x_1 x_2 + \epsilon \quad (7)$$

onde β_0 é a interseção, e pode ser calculada como a média global de todas os resultados obtidos. A variável \hat{y} é o valor previsto para a variável resposta. O coeficiente estimado de x_n a metade da estimativa do efeito, pois o coeficiente de um regressão medem o efeito de uma variação de x_n exerce na média da variável resposta levando em consideração os valores x_{alto} e x_{baixo} , escolhidos para o planejamento. O coeficiente estimado para o produto das variáveis é calculado de forma análoga, a partir dos efeitos de interação. O parâmetro ϵ refere-se ao erro inerente ao modelo de regressão.

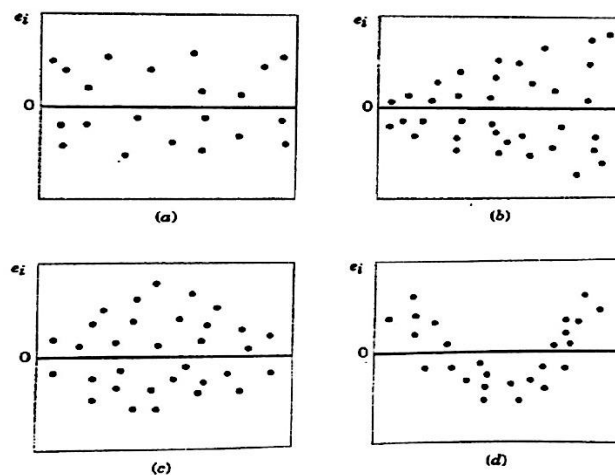
Uma análise da regressão pode ser feita após a construção do modelo utilizando o cálculo da correlação entre duas variáveis aleatórias que pode ser calculada utilizando a equação (8):

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$

onde o valor de r_{xy} varie de -1 até 1 que expressa a relação linear entre um par de variáveis (MONTGOMERY, 2011; ANDERSON, 2010).

O terceiro método é a análise do residual para verificação do modelo de regressão. Um resíduo é definido como a diferença entre uma observação e o seu valor estimado através de um modelo de regressão. É útil plotar um gráfico de dispersão dos resíduos com uma sequência temporal dos resultados (se conhecida) ou contra valores de \hat{y} , a fim de verificar o comportamento dos resíduos. O gráfico de dispersão deve apresentar quantidades de pontos positivos relativamente semelhantes a quantidade de pontos negativos, sem que haja uma tendência crescente ou decrescente dos valores. Os resultados dos gráficos de dispersão para análise residual podem adquirir os padrões observados na figura 7, sendo o padrão (a) a situação ideal e as demais anomalias. A suposição da normalidade desse parâmetro pode ser verificada através da construção de um histograma de frequência ou um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Uma outra forma de verificar se os resíduos possuem uma distribuição normal é utilizar testes de normalidade (MONTGOMERY, 2011; ANDERSON, 2010).

FIGURA 7 – Padrões de comportamento para gráficos de resíduos. (a) satisfatório, (b) funil, (c) arco duplo, (d) não linear.



Fonte: Montgomery (2011).

4 METODOLOGIA

O primeiro passo foi a realização de um diagnóstico da ETA em estudo. Esse relatório foi realizado em conjunto com uma equipe de um engenheiro e dois estagiários da Universidade Petrobras (UP). O diagnóstico foi feito com o objetivo de obter conhecimento aprofundado da unidade em estudo e a sua rotina operacional. Para isso, foram feitas visitas a ETA com o intuito de entender melhor a rotina de operação e assim identificadas possíveis oportunidades de melhoria no processo tais como: pontos de coleta de água, rotação dos equipamentos de mistura rápida e lenta, diluição do coagulante antes da sua aplicação, etc. O produto final foi um relatório acerca da estação de tratamento foi elaborado e foram propostas algumas ações para obter um melhor resultado do processo, tais modificações nos locais de aplicação de produtos, novos locais de coleta de amostras para acompanhamento do processo, modificações na rotação de equipamentos, etc. Esse relatório não será apresentado nesse trabalho, pois se trata de um documento interno.

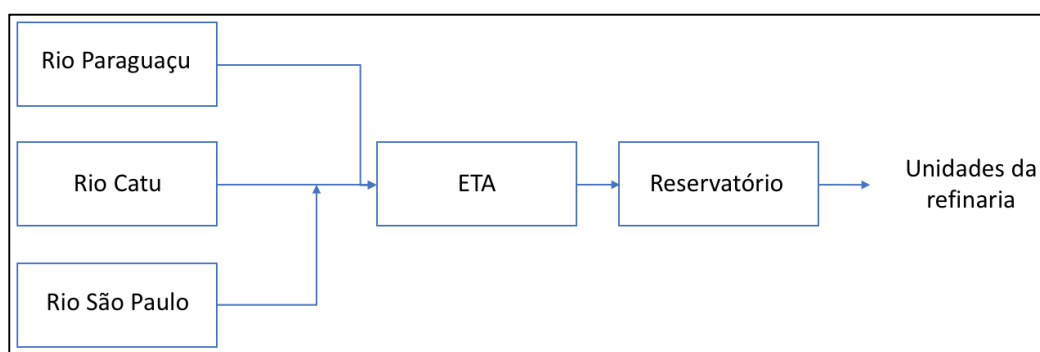
Como segundo passo foi realizada uma análise crítica sobre a vazão e a qualidade da água de captação oriunda do manancial de Pedra do Cavalo e da mistura Catu/Coreia. Sendo cerca de, aproximadamente, 96% da mistura composta por água oriunda de Catu. A análise foi realizada com base nos dados de acompanhamento da vazão e da qualidade da água fornecido pela refinaria.

O terceiro passo foi a realização de ensaios de bancada utilizando apenas água oriundas da captação Catu/Coreia no Laboratório do Departamento de Engenharia Ambiental (LABDEA) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) com o intuito de obter um melhor plano de tratamento, ou seja, o melhor conjunto de parâmetros (pH de coagulação, dosagem de coagulante e polímero auxiliar de coagulação e gradiente de velocidade). A técnica estatística planejamento de experimentos foi utilizada para obter quais os parâmetros que possuem um maior grau de influência na remoção de turbidez e cor aparente da água no processo de clarificação.

4.1 DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO ESTUDADA

O Sistema de Abastecimento de Água da refinaria está apresentado na figura 8. A água bruta utilizada pelas estações de tratamento de água são oriundas dos mananciais: Catu (Rio Catu), Coreia (Rio São Paulo) e Pedra do Cavalo (Rio Paraguaçu). As adutoras dos dois primeiros mananciais se unem e chegam na ETA através de uma adutora única, o que confere a formação da mistura Catu/Coreia

FIGURA 8 – Sistema de abastecimento de água da refinaria



FONTE: Autor (2017).

A qualidade da água oriunda da mistura é inferior a qualidade da água oriunda da captação de Pedra do Cavalo, como será discutido mais a frente. Devido a isso, o tratamento para atingir os parâmetros de qualidade mínimos requeridos para a água tratada, é mais difícil comparada com a água oriunda da captação de Pedra do Cavalo. Além disso, para tratar a água da mistura Catu/Coreia utiliza-se maior quantidade de substâncias químicas no tratamento, onerando assim o valor do produto final.

Entretanto, utilizar água oriunda dos mananciais de Catu e Coreia reduz o custo da refinaria quanto a captação de água bruta, pois haverá apenas o custo com o bombeamento, a medida que a água oriunda da represa de Pedra do Cavalo, que é operada pela Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A. - EMBASA, possui um custo maior devido as taxas de operação. Dessa forma o desafio proposto é utilizar uma água de qualidade inferior para a produção de água clarificada especificada nos parâmetros de qualidade desejados pela refinaria.

As estações de tratamento têm por objetivo adequar a água superficial dos mananciais aos limites de especificações necessários para obter o melhor rendimento dos processos ao utilizá-la. A tabela 7 indica os parâmetros e os seus respectivos limites estabelecidos pela refinaria para a água clarificada.

TABELA 7 – Parâmetros de especificação da água filtrada estipulado pela refinaria

Parâmetros	Limite Superior	Limite Inferior
pH	6,0	6,5
Turbidez	2 NTU	-
Cor	10 Hazen	-
Cloro residual	2 mg/L	1 mg/L

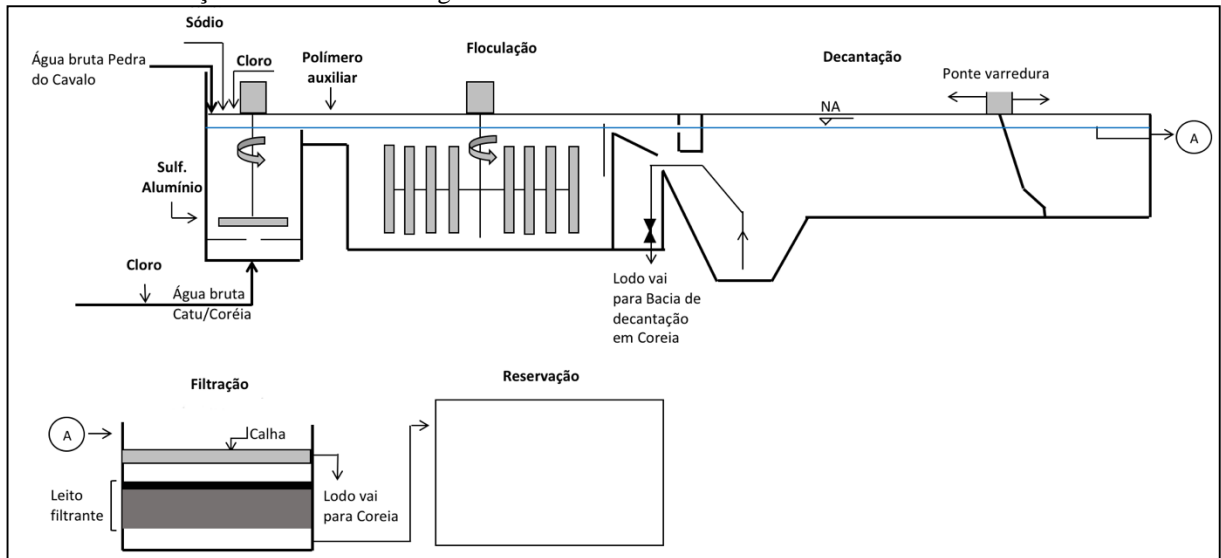
FONTE: Adaptado de planilha de acompanhamento refinaria (2017)

A ETA que foi utilizada como estudo de caso é do tipo convencional, ou seja, possui as etapas bem definidas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Essa unidade opera com uma vazão média de 850 m³/h de água, possui duas câmaras de coagulação, três tanques de floculação e três decantadores. Os processos utilizados são:

- **Pré-cloração:** consiste na dosagem de solução de água clorada, formada a partir de cloro gás armazenados em tambores e aplicada na tubulação de entrada da estação, que opera em conduto forçado;
- **Correção de pH:** através da dosagem de carbonato de sódio (barrilha);
- **Coagulação:** do tipo mecanizada, consistindo de duas câmaras operando em paralelo com agitadores do tipo de turbinas. O coagulante utilizado é o sulfato de alumínio hidratado 46,6% (v/v) dosado sem diluição prévia;
- **Floculação:** do tipo mecanizada, consistindo de três câmaras operando em paralelo com agitadores do tipo de paletas verticais. Nessa etapa é dosagem um polímero auxiliar de floculação não-iônico;
- **Decantação:** consiste de tres unidades de sedimentadores do tipo convencional, operando em paralelo, com fundo inclinado, pontes raspadoras de lodo e poço de lodo;
- **Filtração:** consiste de quatro unidades de filtros rápidos operando em paralelo, com leito filtrante de camada dupla (areia e antracito).

Esse processo está ilustrado pela Figura 9. A água filtrada irá alimentar várias unidades da refinaria, em especial torres de resfriamento e sistema de osmose reversa.

FIGURA 9 – Estação de tratamento de água



FONTE: Refinaria (2017).

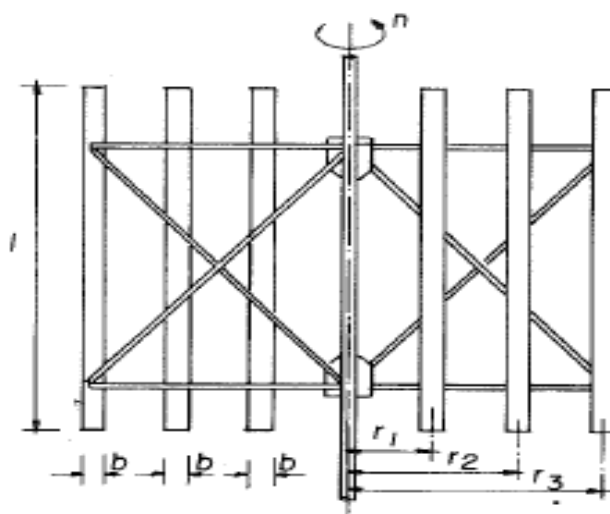
Entre as informações obtidas no diagnóstico operacional, citado previamente, está a verificação dos parâmetros operacionais da unidade. Foram realizadas medições diretas das vazões de aplicação dos produtos químicos dosados e da rotação dos agitadores. Para a coagulação não foi possível realizar a medição direta, devido a dificuldade da medição visual do agitador. O cálculo do gradiente de velocidade (G) da floculação, foi medido através da contagem das revoluções dos agitadores por minuto.

Utilizando a equação (9) foi possível calcular o gradiente de velocidade para floculadores com agitadores mecânicos perpendiculares ao eixo, referente a figura 11. Para números de Reynolds maiores que 1000 e paletas planas, o coeficiente de arraste (C_d) assume os valores de 1,6, 1,20, 1,50 e 1,9 para l/b iguais a 1,0, 5,0, 20 e infinito, respectivamente. K igual a 0,25 é o valor normalmente adotado em projetos (RICHTER E NETTO, 2015).

$$G = 112 \sqrt{\frac{C_D (1 - k)^3 n^3 b \cdot l (N_1 r_1^3 + N_2 r_2^3 + N_3 r_3^3 + \dots)}{\mu V}} \quad (9)$$

Onde G é o gradiente de velocidade; C_D representa o coeficiente de arraste que depende da relação l/b das paletas; k é relação entre a velocidade da água e das paletas; n é a velocidade da rotação das paletas (em revoluções por segundo); r , l e b são os elementos geométricos do agitador instalado em uma câmara de volume V e podem ser observados na figura 9 e N_1, N_2, \dots consistem no número de paletas na posição.

FIGURA 10 – Agitador mecânico perpendicular ao eixo



FONTE: Richter e Netto (2015).

A verificação da dosagem de produto químico na ETA foi feita através de medição direta, apesar de não haver muita confiabilidade na medição por esse método, o rotâmetro acoplado a bomba dosadora dos químicos não estava calibrado, sendo assim, essa medida foi realizada com o intuito de verificar a ordem de grandeza das dosagens dos produtos que estavam sendo aplicados a unidade, em termos de histórico de acompanhamento e verificação de dosagem aplicada a unidade em questão. Para verificação dessas dosagens foram coletados em um béquer uma alíquota do produto e medido o tempo. Dessa forma foi possível calcular a vazão de aplicação do produto. De posse desta informação foi possível calcular a concentração dos produtos na água a ser tratada. A dosagem foi então estimada utilizando-se a concentração do mesmo e a vazão da unidade, segundo a equação (10).

$$D = \frac{V}{t} * C * Q \quad (10)$$

Onde, D é a dosagem do produto em mg/L, V é o volume do béquer que foi coletado, t é o tempo medido durante a coleta, C é a concentração do produto e Q é a vazão da unidade.

4.2 AVALIAÇÃO DOS CENÁRIOS OPERACIONAIS

Nesse tópico serão abordados os procedimentos utilizados para identificar os cenários operacionais da ETA e os experimentos realizados para obter o melhor tratamento para cada cenário.

4.2.1 Perfis de vazão e qualidade da água bruta

Foi realizado um levantamento das vazões de captação de água bruta da ETA com o intuito de avaliar a demanda de água requerida pela unidade e o perfil de captação. Os parâmetros de qualidade tanto da água oriunda da captação de Pedra do Cavalo quanto da mistura Catu/Coreia foram obtidos a fim de avaliar e identificar as variações sazonais. Com base nas análises desses parâmetros de qualidade e nas variações apresentadas foi possível identificar dois cenários operacionais. Essa informação é muito importante para planejamentos de possíveis modificações operacionais nas dosagens dos produtos químicos.

A avaliação do perfil de vazão e de parâmetros de qualidade da água através de gráficos que foram elaboradas com base em dados de qualidade fornecidos pela Refinaria. Os dados de vazão de captação são medidos de hora em hora e armazenados por um software da empresa, enquanto as análises de qualidade da água bruta são realizadas com a frequência de duas vezes ao dia, a primeira no período da manhã e a outra no período da tarde.

A análise de matéria orgânica é realizada utilizando o método do Permanganato de potássio (KMnO_4), segundo o procedimento da NBR-10739 (1989). Dessa forma foi considerada a nomenclatura utilizada pela Refinaria como Matéria Orgânica (MO) medida em miligrama de oxigênio consumido na oxidação de matéria orgânica carbonácea por litro da amostra. Destaca-se que essa análise só é realizada para a água oriunda da captação Catu/Coreia. Foram utilizados dados do período janeiro de 2015 a março de 2017 para avaliação do perfil de captação de água e novembro de 2015 a outubro de 2017 para análise da qualidade da água.

4.2.2 Ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados

Com o intuito de obter resultados mais expressivos, os parâmetros de aplicação do ensaio de bancada foram calculados junto a unidade em estudo. Admitindo-se que a vazão média da unidade é de 850 m³/h e de posse do volume útil de cada tanque, é possível calcular o tempo de residência do corpo d'água em cada uma das etapas do processo.

Os gradientes de velocidade utilizado nos ensaios de bancada (jar test) foram os recomendados segundo a NBR-12216 (1992), onde na etapa de mistura rápida (coagulação) a amplitude é de 700 a 1100s⁻¹ e 10 a 70s⁻¹ para a etapa de mistura lenta (floculação). O gradiente de velocidade calculado por medição direta na unidade estava muito abaixo das recomendações, chegando ao máximo de 1,40 rotações por minuto, além disso, os agitadores mecânicos do equipamento de jar test apresentam 10 rotações por minuto como valor mínimo.

O volume útil das câmaras dos coaguladores é 4,5 m³, assim o tempo de residência para a etapa de coagulação será de 37,9 segundos. Realizando da mesma forma o cálculo para a câmara de floculação, que possui o volume útil de 160 m³, o tempo de residência será 33,7 minutos. Já para a última etapa do processo, a sedimentação, o volume do tanque é 1179 m³ o que corresponde a 4,1 horas de decantação. A tabela 8 abaixo informa o tempo de residência que foi aproximado com base na vazão da unidade e o volume útil dos tanques que foi utilizado nos ensaios de bancada.

TABELA 8 – Parâmetros do ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados

Etapa	Tempo de residência (min)	Gradiente de velocidade (s⁻¹)
Coagulação	0,5	1100
Floculação	30	70
Decantação	60	0

FONTE: Autor (2017).

Os ensaios de bancada foram realizados no Laboratório do Departamento de Engenharia Ambiental (LABDEA) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). O equipamento de jar test da marca Nova Ética modelo 21B-3LDB utilizado para a realização do ensaio consta de três cubetas quadradas com capacidade para armazenamento de dois litros de amostra. As cubetas possuem um coletor a sete centímetros da superfície, o que permite a realização da coleta no mesmo ponto para todos os ensaios realizados, minimizando assim, erros inerentes a coleta da

amostra. A figura 11 ilustra o equipamento. A agitação que simula o gradiente de velocidade das etapas do processo é mensurada em rotações por minuto (RPM). As análises de pH, cor e turbidez foram realizadas no pHmetro digital PG1800 da GEHAKA, espectrofotômetro DR 6000 da HACH e turbidímetro digital DL 350 da DEL LAB, respectivamente.

FIGURA 11 – Equipamento de jar test utilizados nos ensaios de bancada



FONTE: Autor (2017).

O primeiro passo para a realização do ensaio é o preparo das soluções. Foi utilizado o sulfato de alumínio hidratado 46,6 % (volume/volume) para preparar a solução a 1 %, (massa/volume) através da diluição. A massa específica para a solução de sulfato de alumínio utilizada foi 1,30 Kg/L.

De forma similar foi realizada a diluição do Tanfloc com 30 % (volume/volume) de ativo e massa específica 1,10 Kg/L e polímero auxiliar de coagulação a 1 % (volume/volume) com massa específica 1,00 Kg/L.

O segundo passo é adicionar dois litros de água bruta às cubetas e promover agitação elevada para homogeneização da amostra, sob a agitação de 300 RPM por 10 segundos. Adiciona-se a quantidade de coagulante pré-estabelecida para cada recipiente e mantém-se a agitação por 30 segundos (etapa de coagulação). Posteriormente, diminui-se essa agitação até o valor desejado durante 30 minutos (etapa de floculação). Após esse tempo, desliga-se o agitador e deixa a cubeta em repouso por 1 hora (etapa de sedimentação). Por fim, coleta-se uma alíquota de cada um dos recipientes através do coletor à sete centímetros da superfície, e analisa a amostra de água coletada.

4.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos foi escolhido para avaliar quais os parâmetros operacionais exercem maior influência na remoção de turbidez e cor da água, bem como o grau de influência das interações entre essas grandezas. Devido a isso, o planejamento fatorial foi o escolhido para a realização do trabalho. Os trabalhos mencionados anteriormente nos direcionam que os fatores que exerceram uma grande influência nos resultados para a remoção de impurezas presentes na água foram: pH de coagulação, dosagem de agente coagulante e polímero auxiliar de coagulação, gradiente de velocidade das etapas de coagulação e floculação e o tempo de residência do corpo d'água em cada etapa do processo. Para a ETA, utilizada como estudo de caso, o tempo de residência é uma variável dependente da vazão de captação. Assim, essa variável foi calculada com a vazão média da unidade e o tempo foi fixado para os ensaios de bancada, como discutido anteriormente.

O *design* escolhido para a realização desse trabalho foi o fatorial fracionário 2^{k-1} com resolução V, Ponto Central e realizado em duplicata. A escolha por essa estrutura teve o intuito de obter o comportamento dos parâmetros em relação a eficiência do processo e a grandeza da interação de dois fatores, assumindo-se que a interação de ordem superiores causam impacto pouco significativo no resultado final. A resolução V escolhida devido a grande quantidade de ensaios que deveriam ser realizados para que fossem realizadas todas as combinações possíveis, gerando assim uma economia de recursos e tempo.

Os valores de nível alto e baixo escolhidos para os agentes coagulantes e para o polímero auxiliar foram baseados nos ensaios de bancada para os cenários operacionais identificados, que foram comentados no tópico anterior e serão discutidos posteriormente. Para o sulfato de alumínio as dosagens utilizadas foram 30 e 70 mg/L, a medida que para o Tanfloc foram utilizados 30 e 50 mg/L.

O pH de coagulação escolhido para aplicação do DOE foi uma unidade acima e abaixo dos valores limites para o sulfato de alumínio, o que englobaria a amplitude de atuação para ambos os coagulantes utilizados. O objetivo foi garantir que alterações no pH durante aplicação dos produtos não venham a resultar em valores fora da faixa de aplicação. Foram utilizadas solução de hidróxido de sódio 1 mol/L e ácido sulfúrico a 1 mol/L para a correção do pH da amostra antes da realização dos experimentos.

Para o polímero auxiliar de coagulação foi escolhida a dosagem de 0,5 mg/L, que é utilizada na unidade em estudo. Entretanto será testado com e sem adição de polímero auxiliar de coagulação.

Os gradientes de velocidade tanto para a coagulação quanto para floculação foram escolhidos baseados na NBR-12216 (1992), com a ressalva de que o range de agitação do equipamento de jar test utilizado é de 10 a 1000 RPM. A tabela 9 representa o *design* do planejamento.

Após realizado os experimentos segundo o DOE, uma análise de regressão foi feita com o intuito de modelar o processo de clarificação de água bruta da mistura Catu/Coreia para o percentual de remoção de turbidez/cor. Para a regressão foi utilizado o modelo da equação (11):

$$\text{Remoção(\%)} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \beta_5 E + \beta_6 AB \quad (11)$$

onde A é o *pH de coagulação*, B é a *dosagem de sulfato de alumínio*, C é a *dosagem de polímero auxiliar*, D é o *gradiente de velocidade para a coagulação* e E é o *gradiente de velocidade para a floculação*. Esse modelo foi escolhido com base nas análises de correlação, efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis independentes.

Em seguida foram construídos gráficos de superfície para melhor visualização do comportamento do fenômeno baseado no modelo de regressão obtido.

TABELA 9 – Planejamento fatorial fracionário 2^{k-1} resolução V com Ponto Central

Ensaio	pH de coagulação	Coagulante (mg/L)	Polieletrólito Auxiliar (mg/L)	Gradiente de velocidade (coagulação)(s^{-1})	Gradiente de velocidade (floculação)(s^{-1})
1	8	Nível Alto	0,50	1000	10
2	5	Nível Alto	0,50	1000	70
3	8	Nível Baixo	0,00	1000	70
4	5	Nível Baixo	0,00	1000	10
5	8	Nível Alto	0,00	1000	10
6	5	Nível Alto	0,00	1000	70
7	8	Nível Baixo	0,00	1000	70
8	5	Nível Baixo	0,00	1000	10
9	8	Nível Alto	0,50	700	10
10	5	Nível Alto	0,50	700	70
11	8	Nível Baixo	0,50	700	70
12	5	Nível Baixo	0,50	700	10
13	8	Nível Alto	0,00	700	10
14	5	Nível Alto	0,00	700	70
15	8	Nível Baixo	0,00	700	70
16	5	Nível Baixo	0,00	700	10
17	6,5	Nível Médio	0,25	850	40

FONTE: Autor (2017).

Para cada um dos agentes coagulantes, Sulfato de alumínio e Tanfloc, foram realizadas análises do percentual de remoção da turbidez e cor aparente como variável resposta, com o intuito de melhor entender o comportamento dos coagulantes diante do processo de clarificação da água oriunda da mistura Catu/Coreia. As tabelas completas com os resultados poderão ser apresentadas e discutidas no tópico 5.4.

Para a realização do DOE e de todos os cálculos de análise estatística dos dados foi utilizado o software *open source* RStudio versão 1.1.383, devido a sua facilidade de uso e por ser um programa que vem ganhando bastante destaque em pesquisas mais recentes. Para a realização das análises estatísticas e aplicação do DOE foi utilizado o pacote FrF2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico serão abordados e discutidos os resultados obtidos com aplicação da metodologia descrita anteriormente. É importante salientar que para a análise dos perfis de vazão e de qualidade os dados utilizados foram os dados de acompanhamento fornecidos pela Refinaria e as análises experimentais de ensaio de bancada foram realizadas em laboratório, como dito anteriormente.

O desafio desse trabalho foi propor o tratamento da água dos mananciais de Catu e Coreia utilizando o próprio sulfato de alumínio como agente coagulante, e estudar o Tanfloc como agente coagulante alternativo, visando utilizar água oriunda da mistura Catu/Coreia independente das suas variações sazonais de qualidade

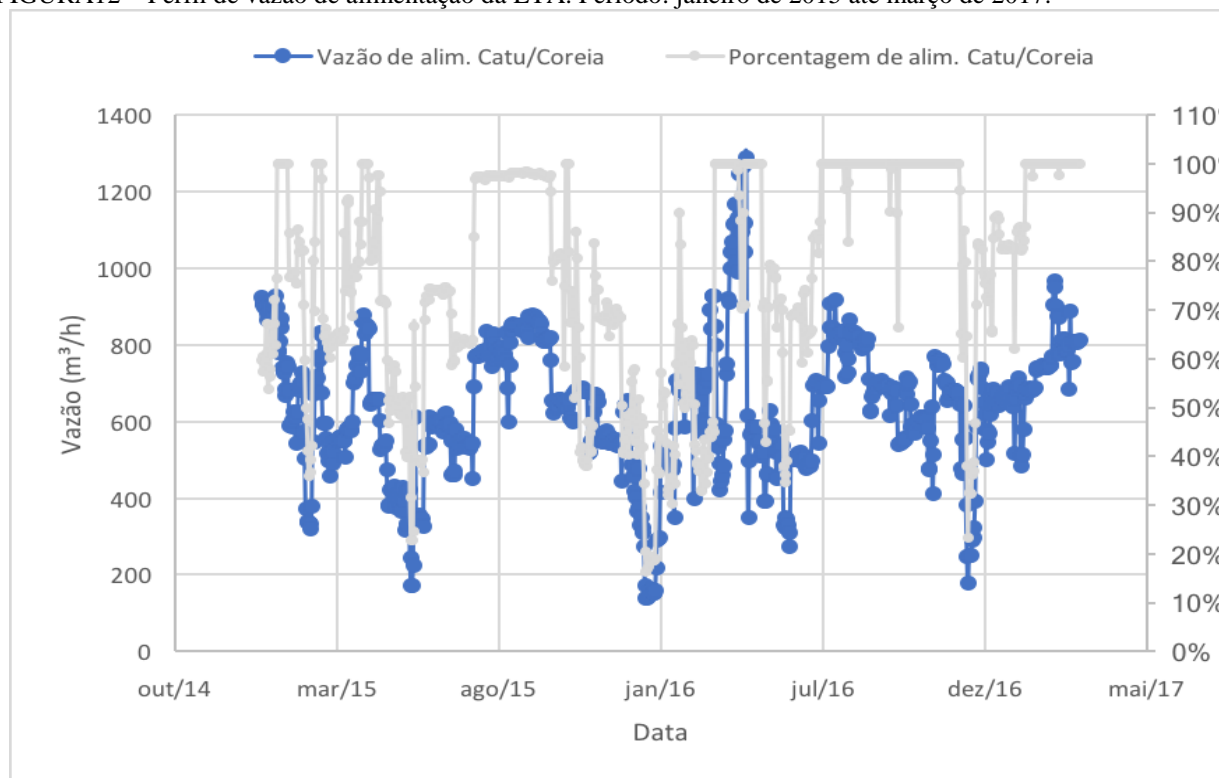
5.1 PERFIS DE VAZÃO E QUALIDADE DE ÁGUA BRUTA

A análise do histórico de vazão de captação de água é muito importante pois nos fornece informações acerca do comportamento e perfil de captação de água pela unidade industrial. Além disso, é possível calcular a vazão média de captação e estimar o tempo médio de detenção do corpo d'água em cada etapa do processo de clarificação da ETA. As variações sazonais na qualidade da água é uma informação imprescindível pois, as dosagens dos produtos químicos variam de acordo com a qualidade da água bruta a ser tratada.

5.1.1 Perfil de vazão

A figura 12 ilustra os resultados obtidos com o acompanhamento dos dados de vazão de alimentação dos mananciais de Catu e Coreia e a porcentagem dessa fonte na vazão total de captação desde janeiro de 2015 até março de 2017. É possível verificar, através da análise da figura 13(a), que a unidade utilizou por algum período apenas água oriunda da mistura Catu/Coreia, que seria o cenário mais favorável ao processo, levando-se em conta o parâmetro de custo de captação da água. Nos outros períodos em que foi utilizada água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo, segundo a operação, foi devido, na maioria das vezes, a qualidade da água da mistura apresentarem valores elevados de cor e turbidez, o que dificultaria o seu tratamento.

FIGURA12 – Perfil de vazão de alimentação da ETA. Período: janeiro de 2015 até março de 2017.



FONTE: Refinaria (2017).

5.1.2 Perfil de qualidade da água bruta

Gráficos de dispersão foram construídos utilizando os dados das análises da água bruta oriundas das captações de Pedra do Cavalo e da mistura Catu/Coreia, com finalidade de observar possíveis variações sazonais na qualidade da água. A tabela 10 indica os valores médios dos dados diários dos parâmetros de qualidade para as fontes de captação de água utilizadas pela Refinaria. O período analisado foi de 16 de novembro de 2015 até 10 de novembro de 2017, exceto para alcalinidade que foi até 27 de abril de 2017.

TABELA 10 – Caracterização da água bruta da mistura Catu/Coreia e Pedra do Cavalo para o período de 16 de novembro de 2015 à 10 de novembro de 2017.

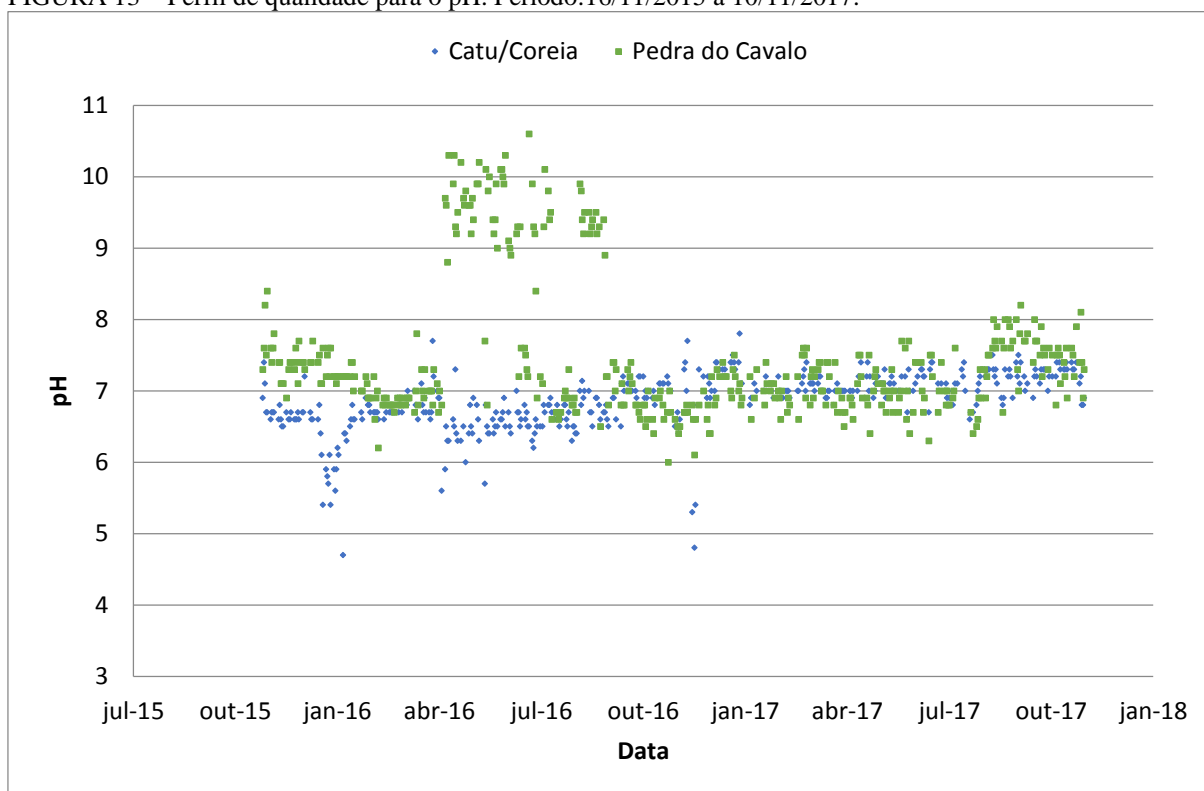
Parâmetro	Catu/Coreia		Pedra do Cavalo		Unidade
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão	
pH	6,9	0,4	7,5	1,0	-
Condutividade	458,4	166,3	327,2	50,3	µS/cm
Alcalinidade total	64,7	28,4	39,6	21,1	mg/L
Dureza total	65,0	27,0	75,7	16,7	mg/L
Cloreto	71,4	25,0	65,3	12,8	mg/L
Turbidez	7,5	10,5	1,6	0,9	NTU
Matéria orgânica	9,1	5,3	-	-	mg/L
Cor	32,0	38,2	7,6	3,9	Hazen

FONTE: Autor (2017).

A figura 13 ilustra o comportamento do pH para a água da mistura Catu/Coreia e Pedra do Cavalo. Conforme pode ser observado, ambas as captações apresentaram valor médio de pH próximos ao neutro. A mistura apresentou uma redução desse parâmetro para valores abaixo de 6, gerando um caráter levemente ácido a água no mês de janeiro para os anos de 2016 e 2017, o que permite inferir, com base no período analisado, que há indícios de uma variação sazonal. A água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo apresentou um pH alcalino nos períodos de abril à setembro de 2016, entretanto esse comportamento não se repetiu no ano subsequente, o que permite inferir que para o período analisado, esse comportamento não se configura como uma sazonalidade e sim como um comportamento pontual, cuja a(s) causa(s) são irrelevantes para o estudo em questão.

De qualquer forma, um aspecto importante é que as variações da faixa de pH para a mistura não representam problema ao utilizar os agentes coagulantes Sulfato de alumínio e Tanfloc, pois durante todo o período estudado, não apresentou valores fora da faixa de atuação destes dois produtos estudados. Entretanto, para o período de abril à setembro de 2016, a água oriunda da captação de Pedra do Cavalo apresentou valores de pH acima da faixa tanto do Sulfato de alumínio (4,5 até 9), quanto do Tanfloc (5 até 8).

FIGURA 13 – Perfil de qualidade para o pH. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.



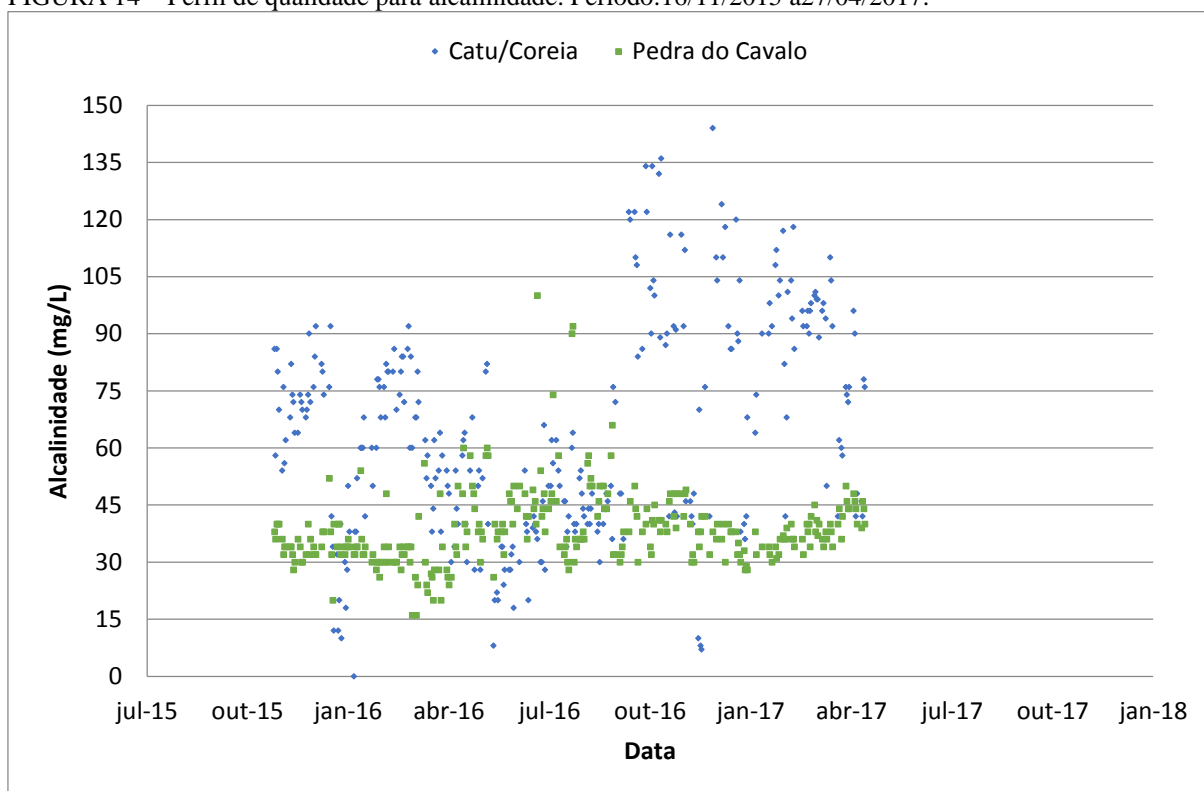
FONTE: Refinaria (2017).

Para o parâmetro de alcalinidade foram fornecidos dados do período de 16 de novembro de 2015 até 27 de abril de 2017, conforme ilustrado na figura 14. É possível verificar que a água oriunda da captação de Pedra do Cavalo apresentou valores mais constantes de alcalinidade. Entretanto a água da mistura Catu/Coreia, apesar de apresentar valores mais dispersos, em sua maioria apresentou alcalinidade mais elevada.

Conforme citado previamente na revisão bibliográfica, a alcalinidade é um parâmetro muito importante para que o agente coagulante Sulfato de alumínio possa reagir produzindo o hidróxido de alumínio, principal composto químico responsável pelo processo de coagulação/floculação. Para dosagens de 70 mg/L de Sulfato de alumínio, dosagem aplicada na ETA em estudo, promova a coagulação/floculação de forma eficiente serão necessários 35 mg/L de alcalinidade natural $CaCO_3$, uma vez que para cada 10 mg/L de sulfato são necessários 5 mg/L de carbonato de cálcio, conforme discutido anteriormente. Assim, para alguns períodos é necessária a aplicação de alcalinizante na água para que o agente coagulante possa atuar de forma eficiente e que não haja grandes alterações no pH da amostra.

Destaca-se que a alcalinidade da água não possui muita relevância para a atuação do Tanfloc, pois não consome alcalinidade no seu processo de coagulação/floculação de impurezas, dessa forma não altera significativamente o pH da solução.

FIGURA 14 – Perfil de qualidade para alcalinidade. Período:16/11/2015 a27/04/2017.



FONTE: Refinaria (2017).

Nota: Foi obtido valor de pico para a alcalinidade no dia: 15 de dezembro de 2015 resultando em 362 mg/L para a mistura Catu/Coreia. Esses dados não foram apresentados no gráfico para dar maior ênfase na maioria dos pontos.

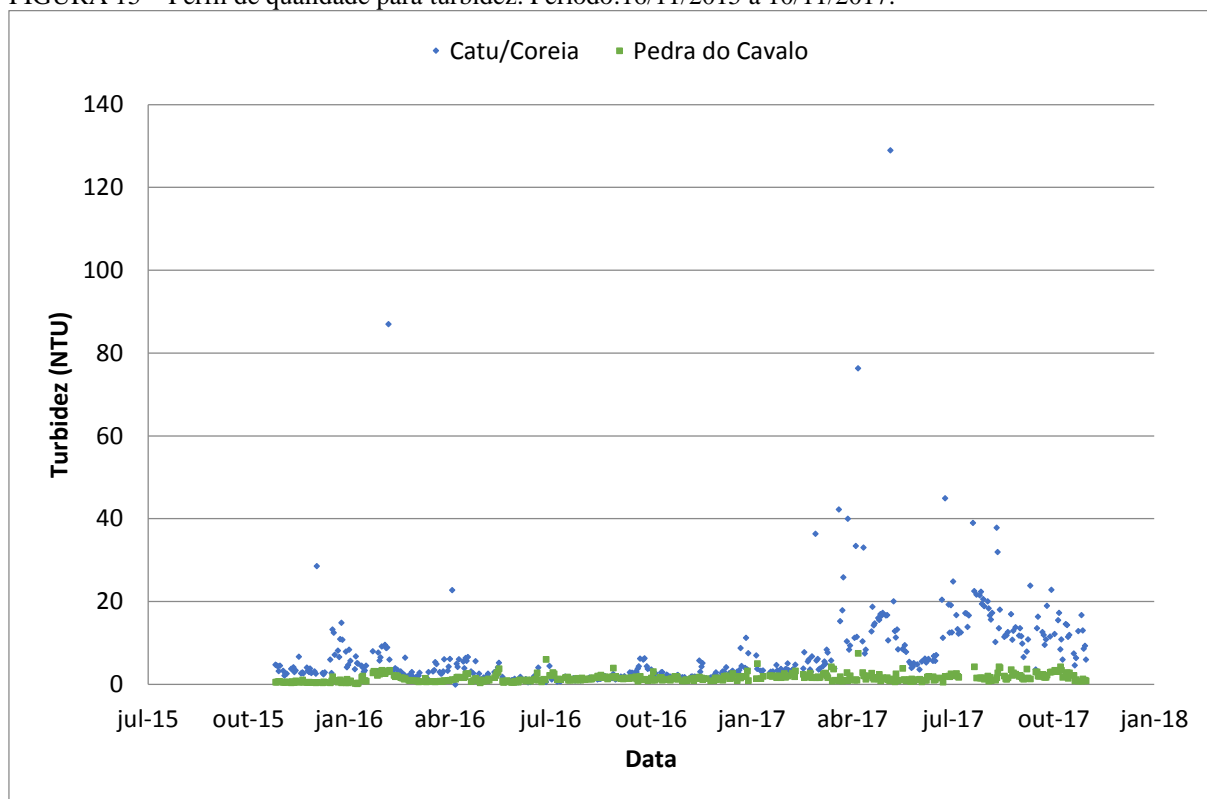
A figura 15 ilustra a variação da turbidez dos mananciais estudados. A água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo apresentou um comportamento relativamente constante, com desvio padrão e valor médio relativamente baixos, conforme ilustrado na tabela 7.

Por outro lado, a água oriunda da mistura Catu/Coreia apresentou grandes variações nos valores desse parâmetro. É possível verificar que no mês de janeiro, tanto para o ano de 2016, quanto 2017, houver valores elevados. O mesmo comportamento se repete no mês de abril, porém no ano de 2017 houve valores mais elevados.

É importante destacar a existência de dois valores de muito altos para esse parâmetro, entretanto esses dados não foram apresentados no gráfico para dar maior ênfase na maioria dos pontos. Com a média dos valores diários em torno de 1,6 NTU, a água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo apresenta valores de turbidez abaixo do limite de especificação estabelecido pela Refinaria. Entretanto, a mistura Catu/Coreia, onde a média dos valores diários apresentou valores em torno de 7,5 com grandes variações durante o ano, conforme pode ser visto na tabela 7.

Essas variações na ordem de 10 NTU nos valores diários para a turbidez constitui em um desafio ao tratamento da água, uma vez que essas mudanças podem provocar alterações nas dosagens necessárias de agentes coagulantes e auxiliares. Dessa forma, se faz necessário o acompanhando a qualidade da água de alimentação e verificação das dosagens ótimas dos produtos químicos utilizados no tratamento constantemente.

FIGURA 15 – Perfil de qualidade para turbidez. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.



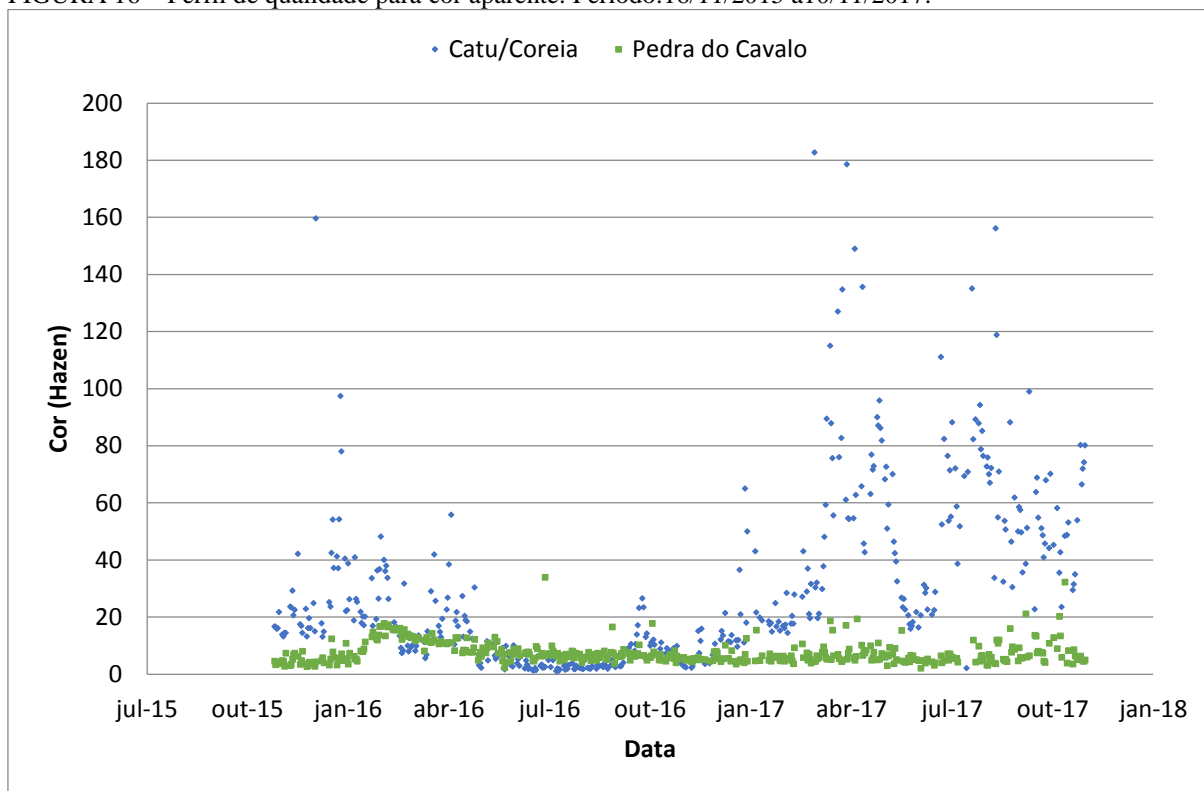
FONTE: Refinaria (2017).

Nota: Foram obtidos valores de pico para a turbidez nos dias: 25 de fevereiro de 2016 resultando em 87 NTU e 20 de abril de 2017, ambos para a mistura Catu/Coreia. Esses dados não foram apresentados no gráfico para dar maior ênfase na maioria dos pontos.

O parâmetro de cor apresentou comportamento semelhante ao parâmetro turbidez. A água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo apresentou valores relativamente constantes em torno de 7,6 Hazen, constituindo valores inferiores aos limites de especificação estabelecidos pela refinaria, citados anteriormente. Por outro lado, a água oriunda da mistura, apresentou grandes variações para o período analisado, conforme ilustrado na figura 16. Houve valores mais elevados para o período de outubro de 2015 à março de 2016 e janeiro de 2017 à abril de 2017 e de julho de 2017 à novembro de 2017. Porém para o período de abril de 2016 à outubro de 2016 apresentou valores abaixo do limite de especificação. Assim como discutido para o

parâmetro de turbidez, a água da mistura Catu/Coreia consiste em um desafio o seu tratamento para produção de água clarificada nos padrões de qualidade especificados pela refinaria devido as suas grandes variações ao longo do tempo e da grandeza dos valores pontuais.

FIGURA 16 – Perfil de qualidade para cor aparente. Período:16/11/2015 a10/11/2017.

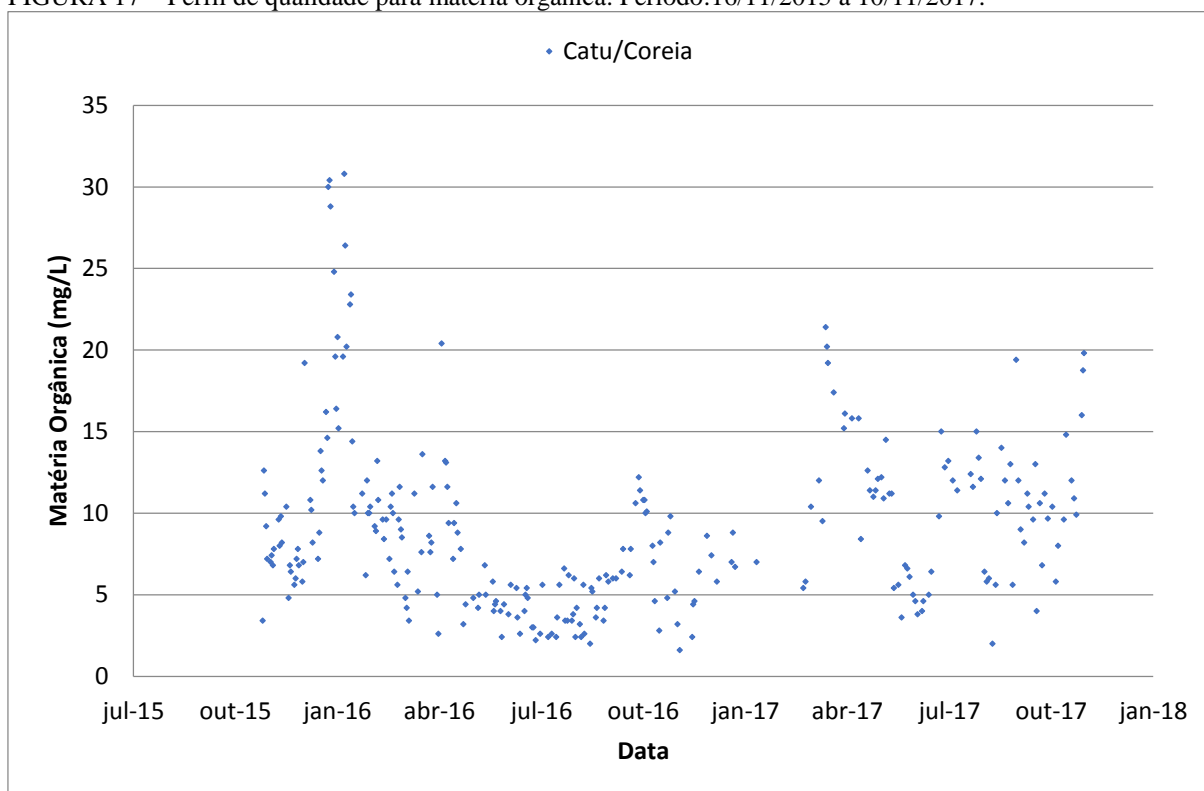


FONTE: Refinaria (2017).

Nota: Foram obtidos valores de pico para a turbidez nos dias: 20 de abril de 2017 resultando em 345,2 Hazen e 372,0 Hazen para 19 de maio de 2017, ambos para a mistura Catu/Coreia. Esses dados não foram apresentados no gráfico para dar maior ênfase na maioria dos pontos.

A análise das impurezas que conferem matéria orgânica presentes na água são analisados através do método do Permanganato de potássio (KMnO₄), conforme citado na metodologia. Esse parâmetro não é analisado na água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo. Com base na figura 17, para a mistura Catu/Coreia, houve uma grande variação para esse parâmetro, as variações dos valores apresentaram comportamento semelhante as variações de cor. Dessa forma é possível inferir, com base no período analisado que as partículas que conferem cor a água da mistura Catu/Coreia possivelmente são de origem orgânica.

FIGURA 17 – Perfil de qualidade para matéria orgânica. Período:16/11/2015 a 10/11/2017.



FONTE: Refinaria (2017).

Os parâmetros de cor, turbidez e matéria orgânica apresentaram comportamento semelhante durante o período analisado. Tal fato pode ser um indício de que as partículas que conferem turbidez, cor aparente e matéria orgânica a água podem ser de mesma natureza, de forma que a eliminação delas possivelmente acarretará na redução dos três parâmetros.

5.2 ESTUDO DE TRATABILIDADE DA ÁGUA

5.2.1 Identificação dos cenários operacionais

Com base na análise dos perfis de qualidade da água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia foi possível identificar dois cenários operacionais, os quais foram divididos da seguinte forma:

- **Cenário I:** os parâmetros de qualidade abordados apresentaram resultados relativamente baixos e constantes ao longo da maior parte do período analisado.
- **Cenário II:** os parâmetros de qualidade abordados apresentaram resultados relativamente altos e grandes variações. Para cada um dos parâmetros analisados esse cenário apresentou tempos de duração diferenciados.

Dessa forma, o Cenário I seria uma realidade mais favorável ao tratamento, pois teoricamente necessitaria de uma quantidade menor de produtos químicos dosados para adequar a água aos limites de especificação estabelecido pela refinaria.

5.2.2 Ensaio de bancada para os cenários I e II

Ensaio de bancada utilizando água bruta para ambos os cenários foram realizados com o intuito de obter as melhores dosagens dos agentes coagulantes para a produção de água clarificada dentro dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela refinaria.

As amostras utilizadas nos testes para o Cenário II tiveram valores dos parâmetros de cor e turbidez muito acima dos valores observados no tópico anterior. A média dos valores tanto dos dados de acompanhamento fornecidos pela refinaria, quanto das amostras de água coletadas para os ensaios de bancada podem ser observados na tabela 11. Entretanto, apesar disso, considerou-se a equivalência das duas amostras para os Cenários Identificados, já que ao se conseguir tratar uma água com qualidade inferior, assume-se que se trabalhou a favor da segurança, em termos de resultados positivos.

TABELA 11 – Parâmetros de qualidade da água bruta de Catu/Coreia conforme os cenários I e II

Parâmetro	Água dos Cenários identificados ^{*(1)}		Água das amostras dos Testes de Jarro ^{*(2)}	
	I	II	I	II
Turbidez (NTU)	7,5	129	8,3	160
Cor (Hazen)	32	372	195	1100
pH	6,9	7,8	7,4	7,1
Matéria orgânica (mg/L)	9,1	30,8	73	56

FONTE: Autor (2017)

Obs.:

^{*(1)} São os valores dos parâmetros da água bruta nos cenários I e II. Foram obtidos a partir das seguintes informações:

Cenário I – média dos valores das análises realizadas no período de 16/11/2015 a 10/11/2017.

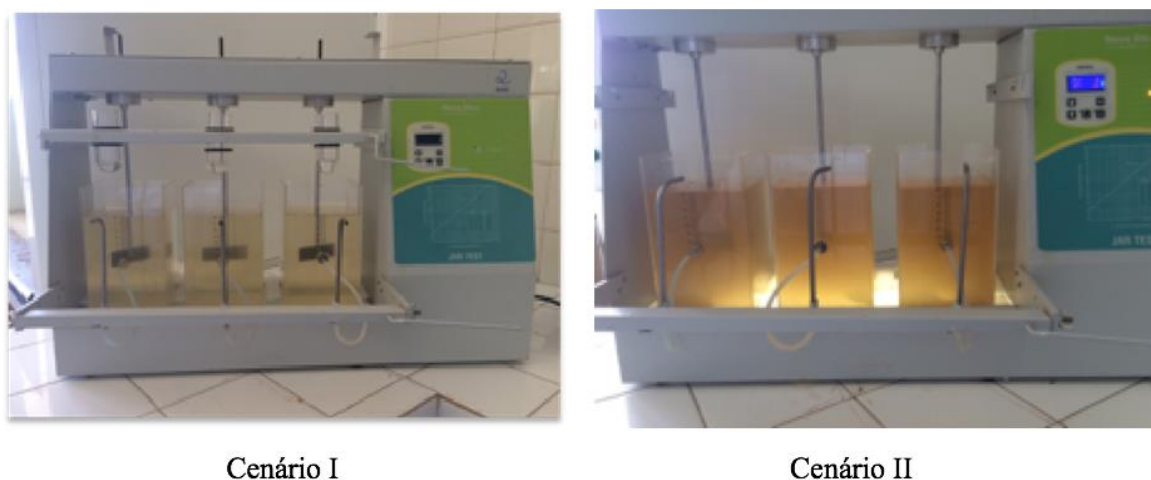
Cenário II – valores máximos das análises realizadas no período de 16/11/2015 a 10/05/2017.

^{*(2)} Representam os valores médios das amostras de água bruta utilizadas nos ensaios de bancada.

Um aspecto importante a ser destacado é que, para ambos os cenários abordados anteriormente, apesar da qualidade da água da mistura Catu/Coreia ser inferior a água oriunda do manancial de Pedra do Cavalo, foi possível tratá-la obtendo a qualidade mínima exigida para a sua destinação, conforme critérios estabelecidos na tabela 4.

A Figura 18 ilustra o aspecto visual da água bruta conforme os Cenários I e II, antes do início dos testes de bancada.

FIGURA 18 – Aspecto visual da água bruta da mistura Catu/Coreia para os cenários I e II.



FONTE: Autor (2017).

O ensaio de bancada foi planejado para que se aproximasse o máximo possível da realidade da unidade estudada. Para isso foram calculados os tempos de residência de cada etapa e os gradientes de velocidade ideais (segundo a NBR-12216), como fora discutido no tópico 4.2.2. A tabela 12 indica os gradientes de velocidade utilizados e o tempo de residência das etapas de coagulação, floculação e sedimentação (decantação).

TABELA 12 – Modelo do ensaio de bancada.

Parâmetro	Coagulação (Mistura rápida)	Floculação (Mistura lenta)	Decantação
Agitação mecânica (RPM)	500	20	0
Gradiente de velocidade (s^{-1})	1000	10	0
Tempo de residência (min)	0,5	30	60

FONTE: Autor (2017).

5.2.3 Ensaio de bancada para os cenários operacionais identificados

Os primeiros ensaios de bancada realizados utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante foi com o intuito de obter os melhores resultados para a sua dosagem.

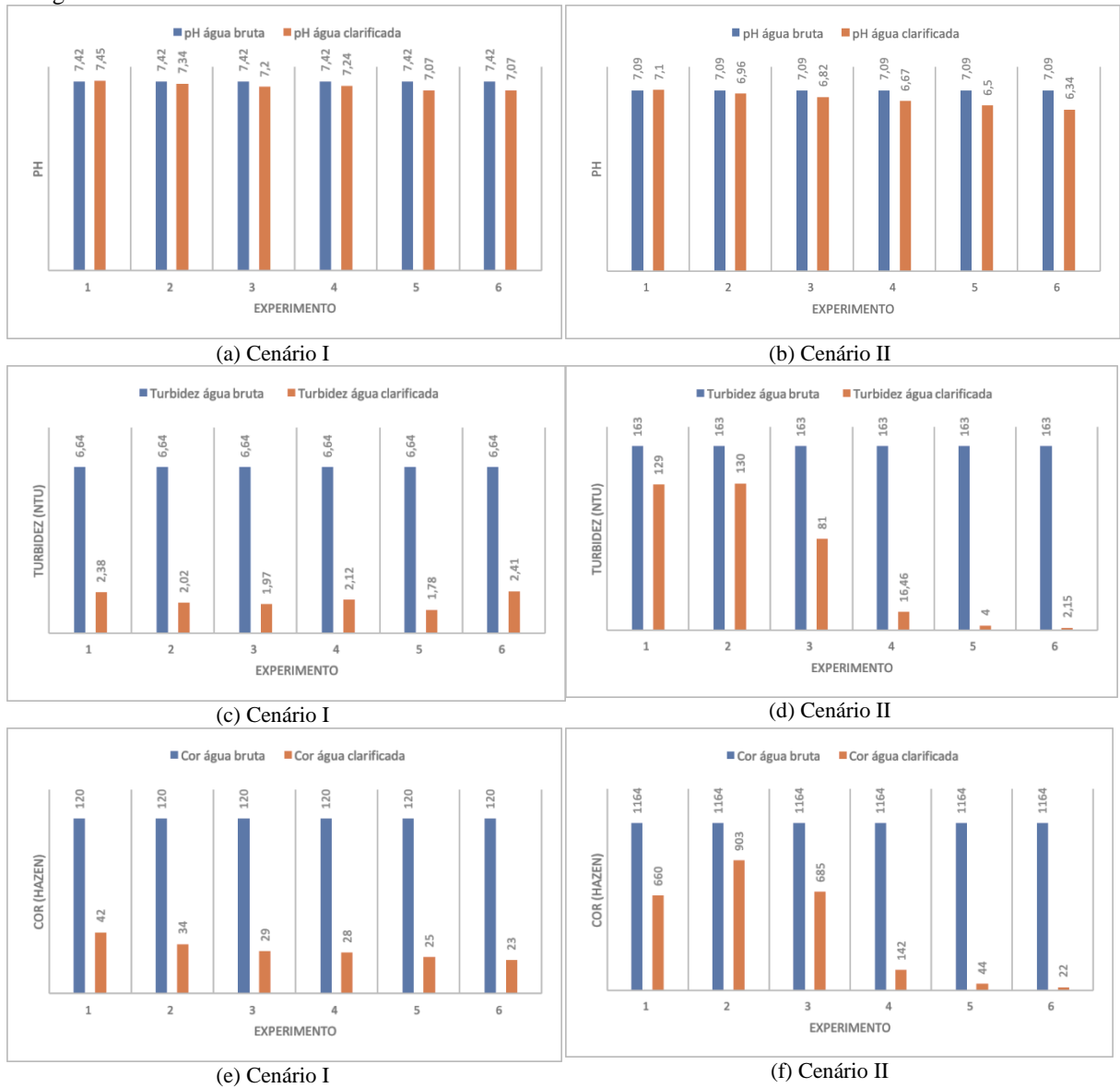
Para a realização desses ensaios foram escolhidos os gradientes de velocidade $1000s^{-1}$ para a coagulação e $10s^{-1}$ para a floculação, conforme ilustrado na tabela 9. Foram utilizadas apenas água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia. Os ensaios foram realizados utilizando apenas o sulfato de alumínio como agente coagulante, variando a sua dosagem de 20 até 70 mg/L, acrescentando de 10 mg/L para cada experimento.

A escolha dessa faixa de dosagem foi devido ao resultado de ensaios de bancada realizados no laboratório da refinaria em que a melhor dosagem encontrada foi de 30 mg/L. A dosagem atual aplicada na unidade é 70 mg/L dessa forma, o range escolhido foi de 20 até 70 mg/L.

Não houve correção de pH para os ensaios de bancada utilizando o sulfato de alumínio, pois o mesmo estava na faixa de atuação dos agentes coagulantes. Não houve adição de alcalinizante, pois a alcalinidade natural da água estava acima do necessário para a reação com o sulfato de alumínio, conforme discutido anteriormente. A alcalinidade da água bruta para os ensaios foi 160 mg/L.

A tabela 10 refere-se aos resultados obtidos com os ensaios de bancada utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante para água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia para ambos os cenários identificados. A figura 19 é uma representação gráfica dos resultados obtidos a partir da tabela 10.

FIGURA 19 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada variando a dosagem de sulfato de alumínio como agente coagulante (a), (c) e (e) referem-se aos ensaios com água do cenário I, (b), (d) e (f) referem-se aos ensaios com água do cenário II.



FONTE: Autor (2017).

TABELA 13 – Ensaio de bancada utilizando o Sulfato de alumínio para os Cenários I e II

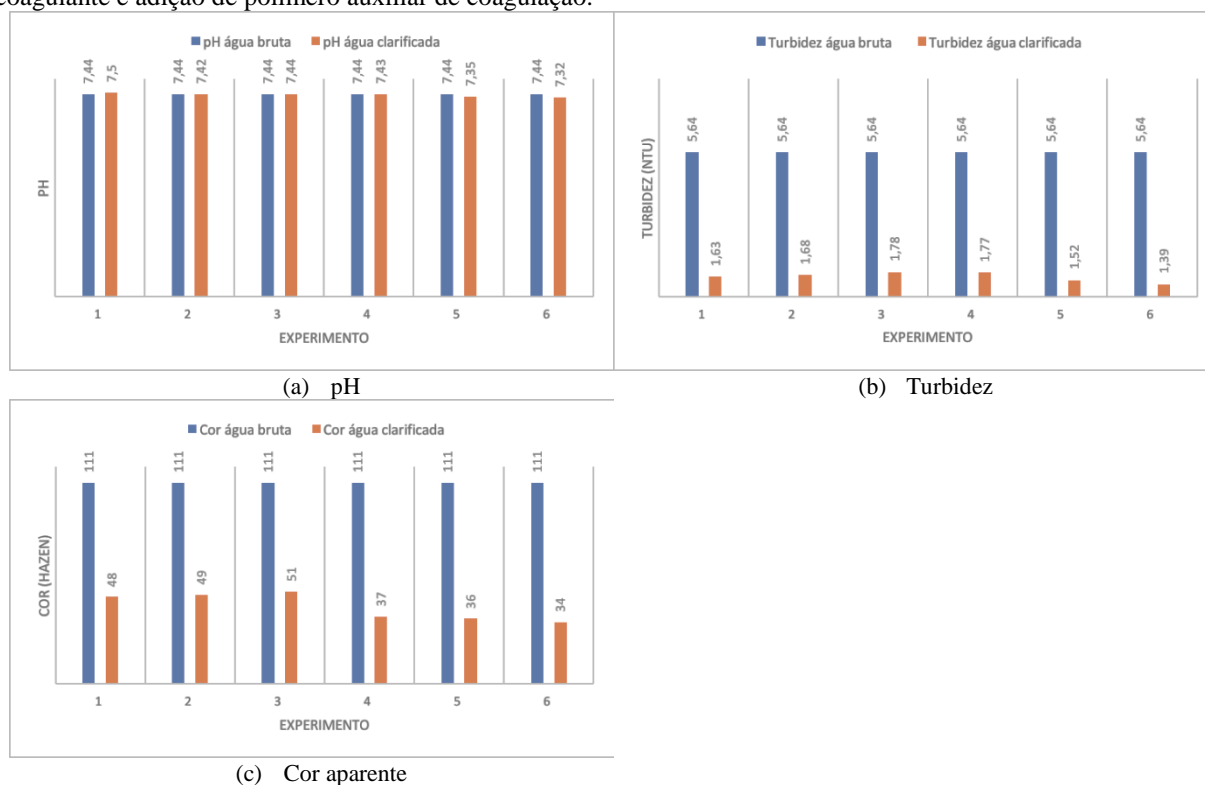
Experimento	Cenário	Água Bruta			Água Clarificada			Produtos Químicos	
		pH	Turbidez (NTU)	Cor (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (mg/L)	Sulfato de alumínio (mg/L)	Polímero auxiliar (mg/L)
1	I	7,42	6,64	120	7,45	2,38	42	20	-
2		7,42	6,64	120	7,34	2,02	34	30	-
3		7,42	6,64	120	7,2	1,97	29	40	-
4		7,42	6,64	120	7,24	2,12	28	50	-
5		7,42	6,64	120	7,07	1,78	25	60	-
6		7,42	6,64	120	7,07	2,41	23	70	-
1	II	7,09	163	1164	7,1	129,00	660	20	-
2		7,09	163	1164	6,96	130,00	903	30	-
3		7,09	163	1164	6,82	81,00	685	40	-
4		7,09	163	1164	6,67	16,46	142	50	-
5		7,09	163	1164	6,5	4,00	44	60	-
6		7,09	163	1164	6,34	2,15	22	70	-

FONTE: Autor (2017).

Com base nos resultados apresentados na tabela 13, é possível verificar que a utilização do agente coagulante Sulfato de alumínio reduziu a turbidez para valores abaixo de 2,50 NTU, em alguns experimentos. Quanto maior a dosagem de agente coagulante, maior será a remoção da cor, o que não se repete para a turbidez. Visando obter um balanço entre redução de custo com a dosagem do produto e especificação da água à qualidade desejada, foram escolhidas as dosagens de 30 e 40 mg/L para a água bruta do Cenário I como resultados satisfatórios em relação a quantidade dosada de produto e qualidade da água clarificada. Entretanto para o Cenário II, as dosagens de Sulfato de alumínio que promoveram a produção de água clarificada com os melhores resultados foram de 60 e 70 mg/L.

Diante dos resultados e das dosagem do Sulfato de alumínio que geraram a melhor relação entre qualidade da água clarificada e quantidade de produto utilizado, foram realizados ensaios de bancada fixando a dosagem de agente coagulante e variando a dosagem de polímero auxiliar de coagulação. Foram realizados ensaios utilizando 30 e 40 mg/L de sulfato de alumínio e amostra de água bruta para o Cenário I. A tabela 14 indica os ensaios e resultados obtidos para verificação da dosagem de polímero, a medida que a figura 20 é a representação gráfica dos resultados obtidos a partir da tabela 14.

FIGURA 20 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada utilizando sulfato de alumínio como agente coagulante e adição de polímero auxiliar de coagulação.



FONTE: Autor (2017).

TABELA 14 – Ensaio de bancada utilizando o Sulfato de alumínio e Polímero auxiliar para os Cenários I

Experimento	Água bruta			Água clarificada			Produtos químicos	
	pH	Turbidez (NTU)	Cor (Hazen)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (Hazen)	Sulfato de alumínio (mg/L)	Polímero auxiliar (mg/L)
1	7,44	5,64	111	7,50	1,63	48	30	0,1
2	7,44	5,64	111	7,42	1,68	49	30	0,3
3	7,44	5,64	111	7,44	1,78	51	30	0,5
4	7,44	5,64	111	7,43	1,77	37	40	0,1
5	7,44	5,64	111	7,35	1,52	36	40	0,3
6	7,44	5,64	111	7,32	1,39	34	40	0,5

FONTE: Autor (2017).

É possível verificar que para 30 mg/L, o aumento da dosagem de polímero auxiliar de coagulação gerou uma redução da eficiência quanto a remoção de cor e turbidez, ou seja, não houve aumento na remoção desses parâmetros. Entretanto, utilizando-se 40 mg/L, houve um pequeno aumento da eficiência de remoção. Diante disso, não é possível afirmar que a adição

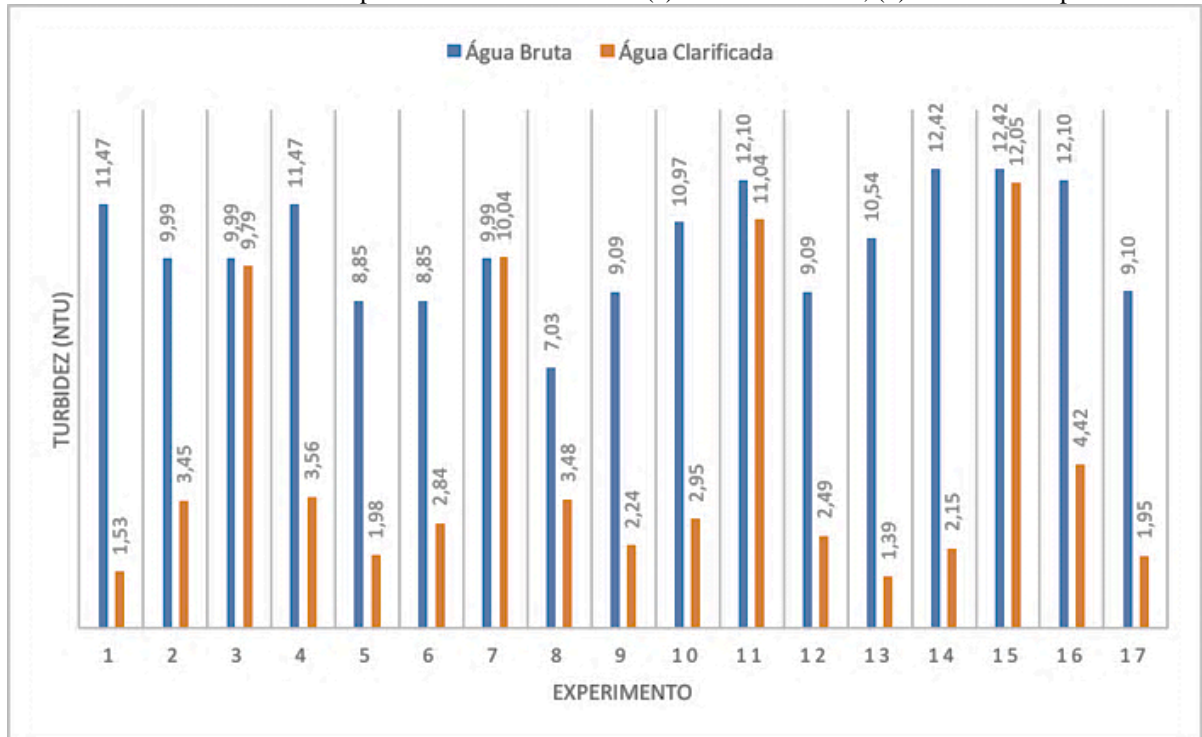
do polímero auxiliar irá provocar um aumento do percentual de remoção de impurezas presentes na água.

5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA OS AGENTES COAGULANTES ESTUDADOS

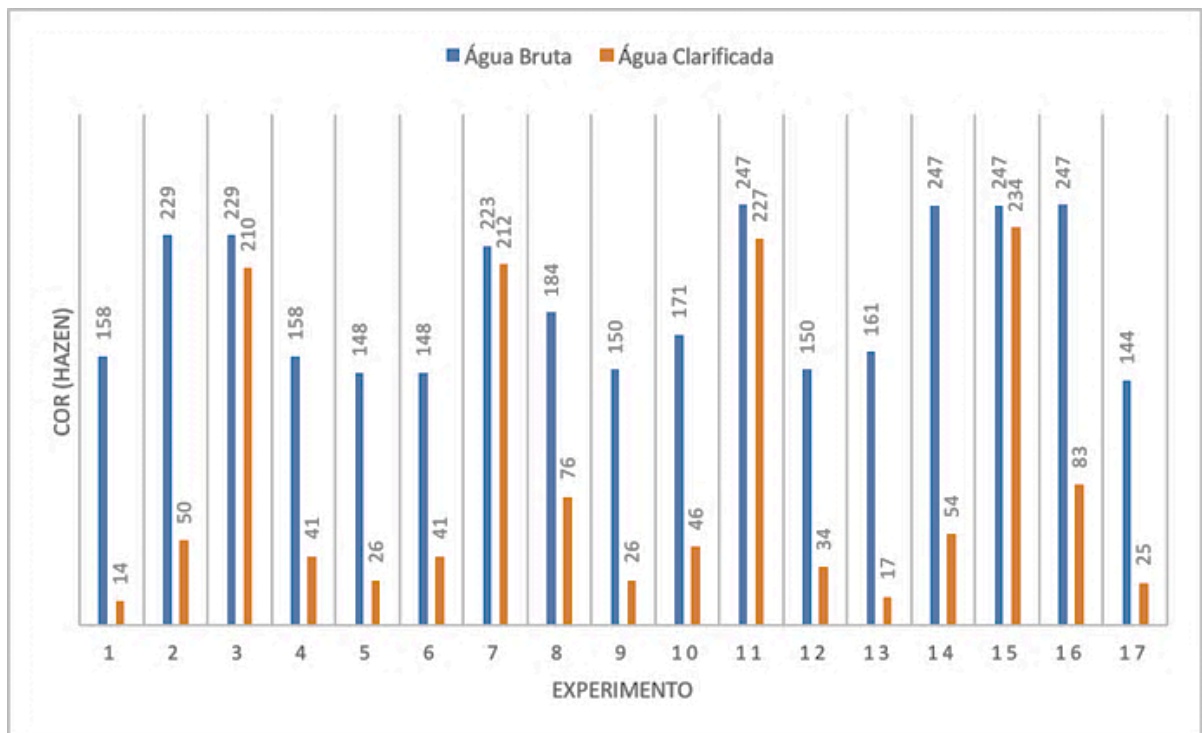
5.3.1 Planejamento de experimentos para o Sulfato de alumínio

A realização dos ensaios segundo o planejamento nos permitiu avaliar os efeitos dos parâmetros no rendimento do processo de clarificação da água. Os resultados da remoção de turbidez e cor aparente obtidos com o planejamento de experimentos utilizando o sulfato de alumínio como coagulante, podem ser observados na figura 21. Para a construção desses gráficos foram utilizadas as médias dos resultados das réplicas apresentados nas tabelas 15 e 16.

FIGURA 21 – Resultado do DOE para o sulfato de alumínio (a) valor de turbidez, (b) valor de cor aparente



(a)



(b)

FONTE: Autor (2017).

TABELA 15 – Resultado do DOE para o Sulfato de alumínio analisando a remoção da turbidez

Experimento	pH de coagulação	Sulfato de alumínio (mg/L)	Polímero Auxiliar (mg/L)	Gradiente de coagulação (s^{-1})	Gradiente de floculação (s^{-1})	Água Bruta (NTU)		Água Clarificada (NTU)		Percentual de Remoção	
						1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica
1	8	70	0,50	1000	10	11,13	11,80	1,72	1,34	84,55%	88,64%
2	5	70	0,50	1000	70	8,17	11,80	2,75	4,14	66,34%	64,92%
3	8	30	0,50	1000	70	8,17	11,80	8,25	11,32	-0,98%	4,07%
4	5	30	0,50	1000	10	11,13	11,80	3,43	3,68	69,18%	68,81%
5	8	70	0,00	1000	10	5,89	11,80	1,59	2,36	73,01%	80,00%
6	5	70	0,00	1000	70	5,89	11,80	2,09	3,58	64,52%	69,66%
7	8	30	0,00	1000	70	8,17	11,80	8,11	11,96	0,73%	-1,36%
8	5	30	0,00	1000	10	8,17	5,89	4,28	2,68	47,61%	54,50%
9	8	70	0,50	700	10	6,38	11,80	2,03	2,45	68,18%	79,24%
10	5	70	0,50	700	70	6,38	15,56	2,56	3,34	59,87%	78,53%
11	8	30	0,50	700	70	8,64	15,56	6,38	15,69	26,16%	-0,84%
12	5	30	0,50	700	10	6,38	11,80	1,75	3,23	72,57%	72,63%
13	8	70	0,00	700	10	5,52	15,56	1,21	1,56	78,08%	89,97%
14	5	70	0,00	700	70	9,28	15,56	2,43	1,87	73,81%	87,98%
15	8	30	0,00	700	70	9,28	15,56	6,87	17,22	25,97%	-10,67%
16	5	30	0,00	700	10	8,64	15,56	3,51	5,34	59,38%	65,68%
17	6,5	50	0,25	850	40	6,40	11,80	1,83	2,07	71,41%	82,46%

FONTE: Autor (2017).

TABELA 16 – Resultado do DOE para o Sulfato de alumínio analisando a remoção da cor aparente

Experimento	pH de coagulação	Sulfato de alumínio (mg/L)	Polímero Auxiliar (mg/L)	Gradiente de coagulação (s^{-1})	Gradiente de floculação (s^{-1})	Água Bruta (Hazen)		Água Clarificada (Hazen)		Percentual de Remoção	
						1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica
1	8	70	0,50	1000	10	129	187	12	16	90,70%	91,44%
2	5	70	0,50	1000	70	271	187	70	29	74,17%	84,49%
3	8	30	0,50	1000	70	271	187	264	156	2,58%	16,58%
4	5	30	0,50	1000	10	129	187	36	45	72,09%	75,94%
5	8	70	0,00	1000	10	109	187	18	34	83,49%	81,82%
6	5	70	0,00	1000	70	109	187	35	46	67,89%	75,40%
7	8	30	0,00	1000	70	258	187	252	172	2,33%	8,02%
8	5	30	0,00	1000	10	258	109	86	65	66,67%	40,37%
9	8	70	0,50	700	10	113	187	17	35	84,96%	81,28%
10	5	70	0,50	700	70	113	228	36	56	68,14%	75,44%
11	8	30	0,50	700	70	266	228	239	215	10,15%	66,37%
12	5	30	0,50	700	10	113	187	28	40	75,22%	78,61%
13	8	70	0,00	700	10	93	228	11	22	88,17%	90,35%
14	5	70	0,00	700	70	265	228	61	46	76,98%	79,82%
15	8	30	0,00	700	70	265	228	238	229	10,19%	-0,44%
16	5	30	0,00	700	10	266	228	83	82	68,80%	64,04%
17	6,5	50	0,25	850	40	265	187	18	31	82,00%	83,42%

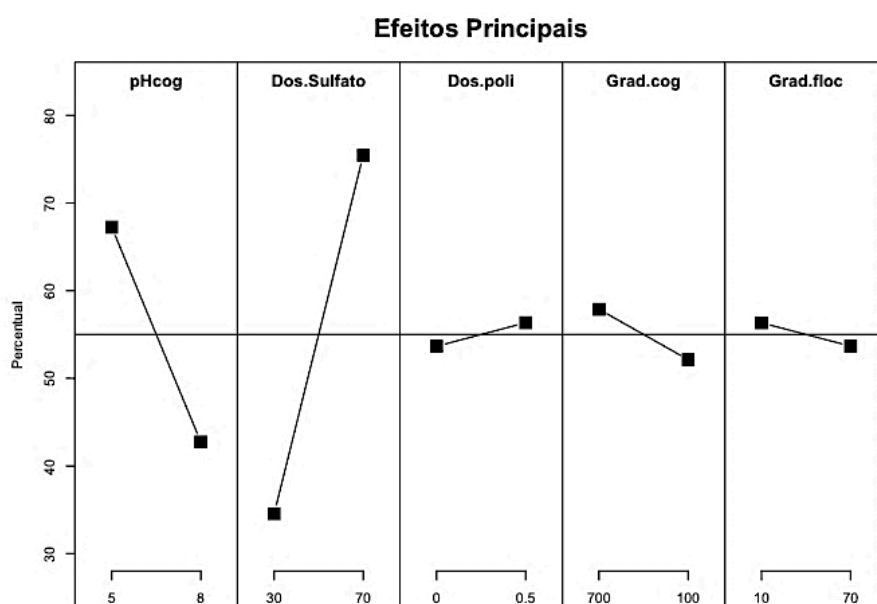
FONTE: Autor (2017).

De posse dos resultados obtidos com os experimentos realizados utilizando o DOE, foi possível calcular os efeitos principais e de interação dos fatores, tanto para a remoção de turbidez, quanto para a remoção de cor aparente.

A figura 22(a), apresentada a seguir, ilustra os efeitos principais obtidos com o DOE. Os resultados indicam que para o processo de clarificação de água oriunda da mistura Catu/Coreia utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante. Com base na análise visual gráfico, os parâmetros que exercem grande influência para a remoção de turbidez da água são o pH de coagulação e a dosagem do sulfato de alumínio, pois apresentaram grande inclinação nas curvas para o percentual de remoção a medida que varia do seu nível baixo para o alto. Para o pH de coagulação quanto mais se aproxima do alcalino, o percentual de remoção da turbidez diminui, o que acontece de forma contrária a dosagem de sulfato de alumínio, que aumenta o percentual de remoção a medida que aumenta a sua dosagem. Os outros fatores possuem baixo grau de influência no resultado final do processo.

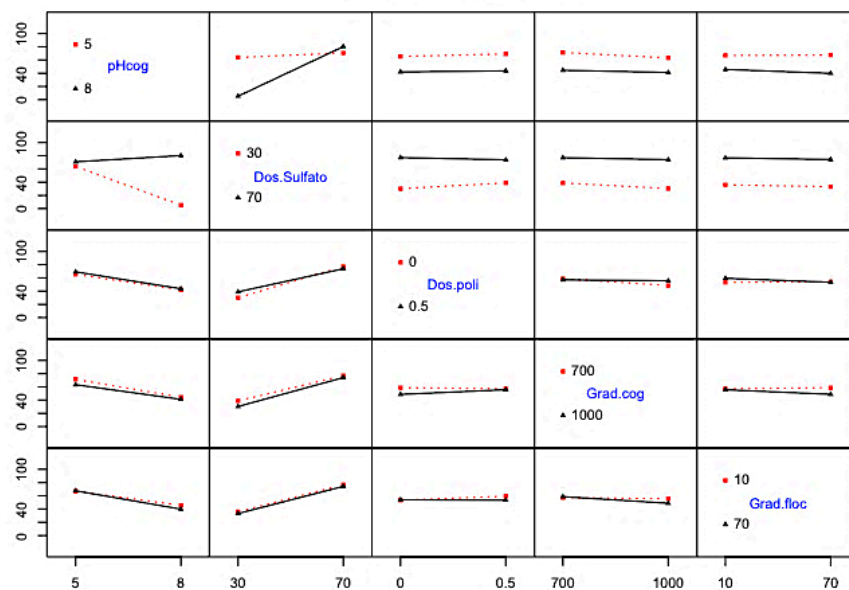
A figura 22(b) ilustra a interação entre os fatores. A análise visual indica que apenas há interação significativa entre o pH de coagulação e a dosagem de sulfato de alumínio, pois as curvas para esses parâmetros se interceptam de forma significativa, conforme discutido no capítulo revisão bibliográfica. Dessa forma, a interação entre eles é um parâmetro que exerce certa influência no resultado final.

FIGURA 22 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de turbidez utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.



(a)

Efeitos de Interação



(b)

FONTE: Autor (2017).

Nota: Onde os fatores pHcog, Dos.Sulfato, Dos.poli, Grad.cog., Grad.floc são as variáveis pH de coagulação, dosagem de sulfato de alumínio, dosagem de polímero auxiliar, gradiente de coagulação e gradiente de floculação, respectivamente.

A tabela 17 ilustra a correlação entre os fatores analisados. Sendo assim, a análise das correlações permite inferir que apenas o pH de coagulação e a dosagem do sulfato de alumínio possuem grande correlação com a remoção de turbidez no processo, conforme discutido anteriormente. A análise da tabela 18 traz os valores dos efeitos principais e efeitos de interação para os fatores que exercem grande influência no percentual de remoção de turbidez. É importante salientar que o gradiente de floculação foi utilizado como uma combinação dos outros fatores na aplicação da resolução V.

TABELA 17 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante

	pH cog	Dos.Sulfato	Dos. Poli	Grad. Cog	Grad. Floc	Percentual de remoção
pH cog	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	-0,3921303
Dos.Sulfato	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,6548711
Dos. Poli	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,04290973
Grad. Cog	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	-0,09185223
Grad. Floc	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	-0,04246953

FONTE: Autor (2017).

TABELA 18 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante

Parâmetro	Valor (%)
pH de coagulação	-12
Dosagem de sulfato de alumínio	20
Dosagem de polímero auxiliar	1
Gradiente de coagulação	-3
Gradiente de floculação	2
pH de coagulação: Dosagem de $Al_2(SO_4)_3$	17

FONTE: Autor (2017).

De posse dos efeitos principais e de interação entre as variáveis independentes, foi construído um modelo de regressão que pode ser visto na tabela 19.

TABELA 19 – Regressão não linear para o percentual de remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante

Coefficientes	Estimativa do coeficiente	Erro padrão	t valor	Pr (> t)
Interseção	56,291	1,900	29,620	< 2e-16 ***
pHcog	-12,248	1,959	-6,253	1,09e-06 ***
Dos.Sulfato	20,455	1,959	10,442	5,57e-11 ***
Dos.poli	1,340	1,959	0,684	0,500
Grad.cog	-2,869	1,959	-1,465	0,155
Grad.floc	-2,133	1,959	-1,089	0,286
pHcog:Dos.Sulfato	17,001	1,959	8,679	2,71e-09 ***

Significância: 0 '*'; 0,001 '**'; 0,01 '*'; 0,05 '.' 0,1 ' ' 1**

Erro padrão residual: 11,08 para 27 graus de liberdade

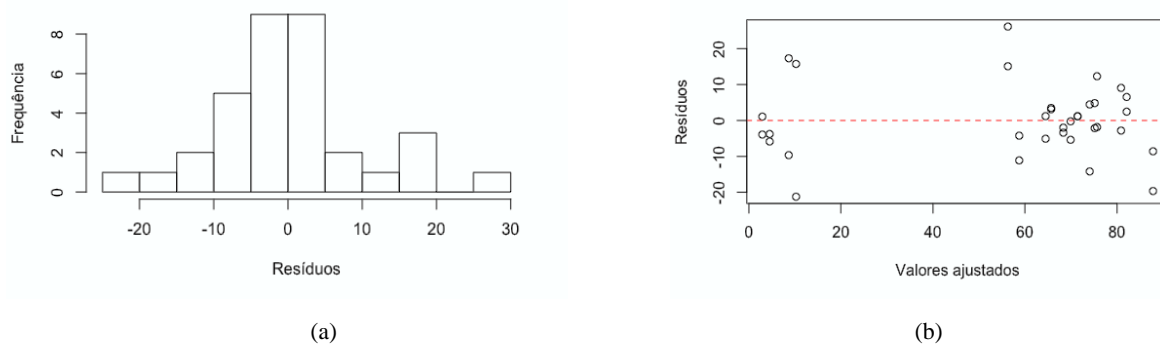
R²: 0,8938	R²_{ajustado}: 0,8702	p-valor: 6,497e-12
------------------------------	---	---------------------------

Teste de normalidade de Shapiro-Wilk: W = 0,97174, p-valor = 0,511.

FONTE: Autor (2017).

A análise do resíduo para o modelo de regressão criado indicou bons resultados para o coeficiente de determinação (R^2) e a realização do teste de Shapiro-Wilk indicou que os resíduos gerados pelo modelo são normais. A figura 23(a) ilustra o histograma dos resíduos do modelo e a 23(b) representa o gráfico de dispersão dos resíduos pelos valores ajustados pelo modelo. Ambos os gráficos configuram em uma representação de distribuição normal dos resíduos. Dessa forma, esse modelo deverá gerar resultados preditos com uma boa aproximação ao valor real do processo.

FIGURA 23– Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.

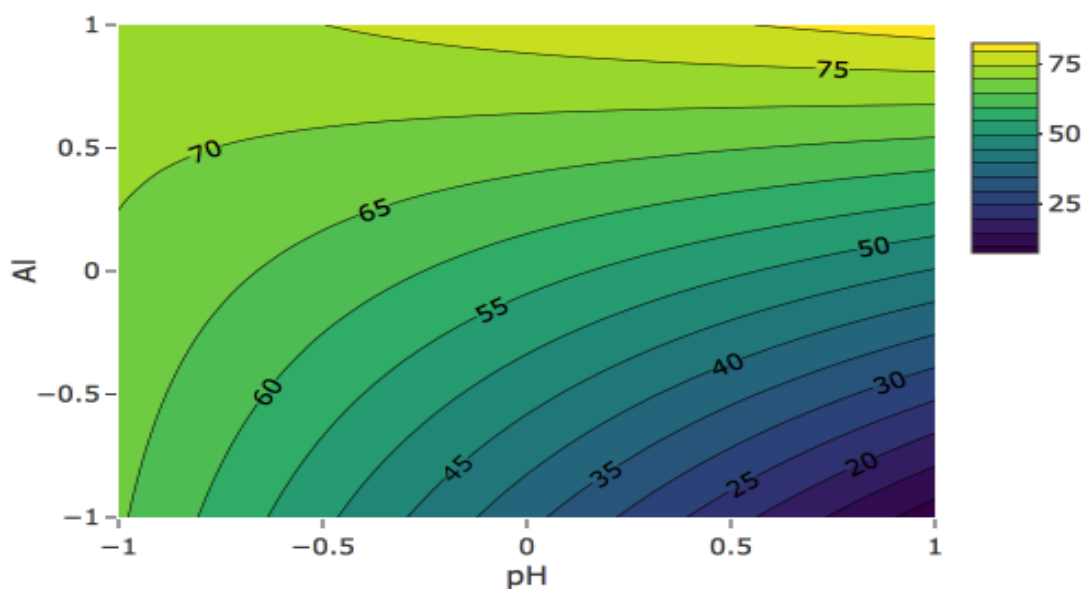


FONTE: Autor (2017).

Um gráfico de superfície de resposta foi construído com o intuito de gerar uma ferramenta útil na tomada de decisão, pois possibilita a identificação de regiões ótimas de operação acerca das variáveis do processo estudadas. A figura 24 representa o gráfico de superfície de resposta gerado a partir do modelo de regressão obtido com o planejamento de experimentos para a remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante e a água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia fixando a dosagem de polímero auxiliar em 0,5 mg/L, o gradiente de coagulação em 1000 s^{-1} e o gradiente de floculação em 10 s^{-1} . Pois, esses fatores não foram significativos, com base na construção do modelo de regressão.

Dessa forma, para atingir percentuais de remoção de turbidez mais elevados, é necessário valores do nível baixo para o pH e valores do nível baixo ao alto para a dosagem de sulfato de alumínio, sendo que quanto mais próximo do nível alto a dosagem de agente coagulante, maior será a remoção de turbidez da água.

FIGURA 24 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante.



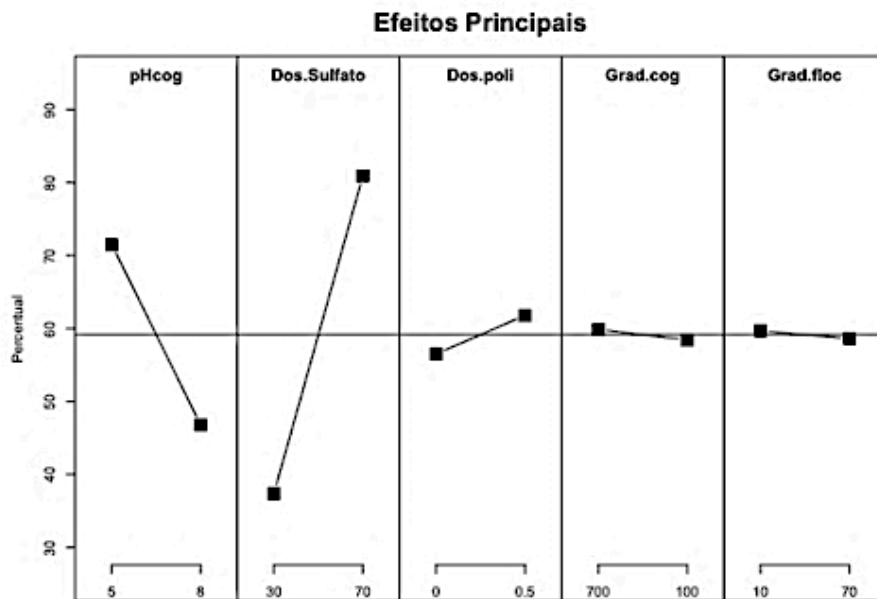
FONTE: Autor (2017).

Nota: Os valores de -1 a 1 representam o nível baixo a o nível alto de cada parâmetro, ou seja, para o pH representa 5 a 8 e para o sulfato de alumínio (Al) 30 a 70 mg/L.

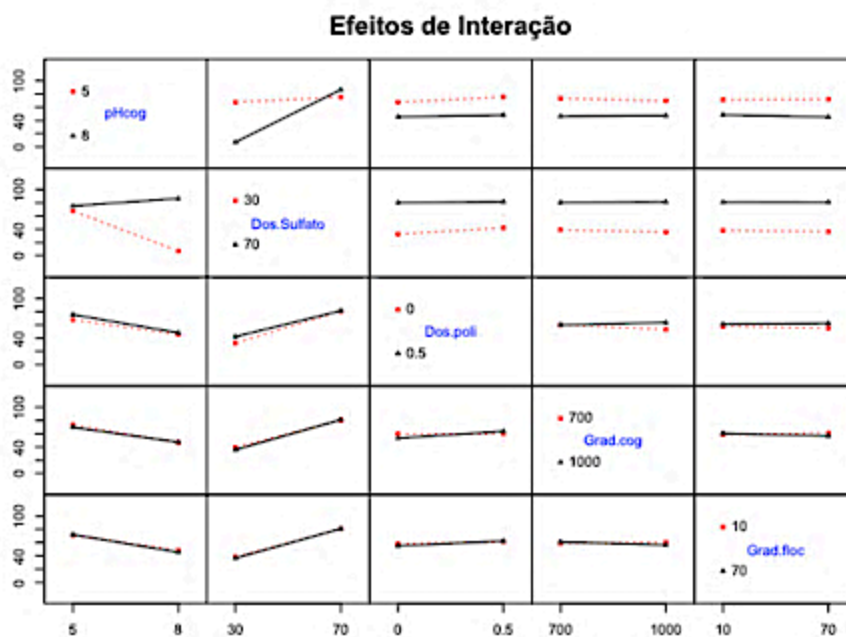
A figura 25 corresponde aos resultados para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o mesmo planejamento realizado para o percentual de remoção de turbidez discutido anteriormente.

Com base na figura 25 podemos afirmar que comportamento dos fatores em relação ao percentual de remoção de cor aparente possui comportamento semelhante a remoção de turbidez. Os parâmetros que exercem maior grau de influência na variável resposta são o pH de coagulação e a dosagem de sulfato de alumínio, assim como a interação entre eles é uma variável significativa.

FIGURA 25 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2017).

Nota: Onde os fatores pHcog, Dos.Sulfato, Dos.poli, Grad.cog., Grad.floc são as variáveis pH de coagulação, dosagem de sulfato de alumínio, dosagem de polímero auxiliar, gradiente de coagulação e gradiente de floculação, respectivamente.

A matriz de correlação entre os fatores e o percentual de remoção de cor aparente indica o grau de correlação entre eles, confirmando a análise feita anteriormente acerca dos parâmetros que possuem influência significativa, conforme a tela 20.

Os efeitos principais das variáveis e o efeito de interação dos fatores pH de coagulação e dosagem de sulfato de alumínio podem ser observados na tabela 21.

TABELA 20 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante

	pH cog	Dos.Sulfato	Dos. Poli	Grad. Cog	Grad. Floc	Percentual de remoção
pH cog	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	-0,38475440
Dos.Sulfato	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,67751055
Dos. Poli	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,08203671
Grad. Cog	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	-0,02236480
Grad. Floc	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	-0,01641123

FONTE: Autor (2017).

TABELA 21 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante

Parâmetro	Valor (%)
pH de coagulação	-11
Dosagem de sulfato de alumínio	20
Dosagem de polímero auxiliar	5
Gradiente de coagulação	-3
Gradiente de floculação	3
pH de coagulação: Dosagem de $Al_2(SO_4)_3$	16

FONTE: Autor (2017).

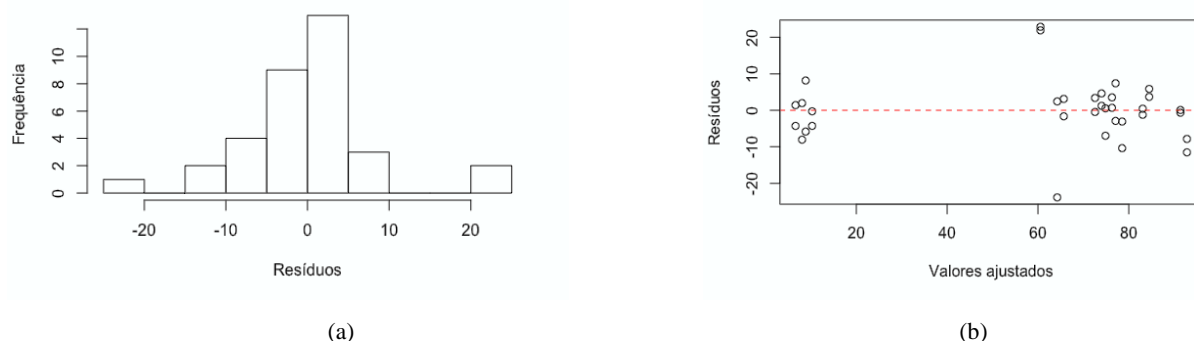
TABELA 22 – Regressão não linear para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio

Coefficientes	Estimativa do coeficiente	Erro padrão	t valor	Pr (> t)
Interseção	60,5444	1,5900	38,077	< 2e-16 ***
pHcog	-12,3597	1,6390	-7,541	4,12e-08 ***
Dos.Sulfato	21,7641	1,6390	13,279	2,36e-13 ***
Dos.poli	2,6353	1,6390	1,608	0,119
Grad.cog	-0,7184	1,6390	-0,438	0,665
Grad.floc	-1,5228	1,6390	-0,929	0,361
pHcog:Dos.Sulfato	17,9772	1,6390	10,969	1,88e-11 ***
Significância: 0 ‘***’; 0,001 ‘**’; 0,01 ‘*’; 0,05 ‘.’ 0,1 ‘ ‘ 1				
Erro padrão residual: 9,271 para 27 graus de liberdade				
R²: 0,9297		R²_{ajustado}: 0,9141		p-valor: 2,658e-14
Teste de normalidade de Shapiro-Wilk: W = 0,90828, p-valor = 0,007644.				

FONTE: Autor (2017).

Para esse modelo de regressão os valores do coeficiente de determinação apresentaram valores próximos a 1, porém o teste de Shapiro-Wilk indicou resíduo com distribuição não normal. A figura 26(a) ilustra o histograma dos resíduos do modelo e a 26(b) representa o gráfico de dispersão dos resíduos pelos valores ajustados pelo modelo. O histograma apresentou um comportamento não normal, porém a dispersão dos resíduos pelos valores ajustados configurou um comportamento próximo a normalidade. Sendo assim, devido ao elevado valor do coeficiente de determinação e o gráfico de dispersão, o modelo foi considerado como válido.

FIGURA 26 – Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.

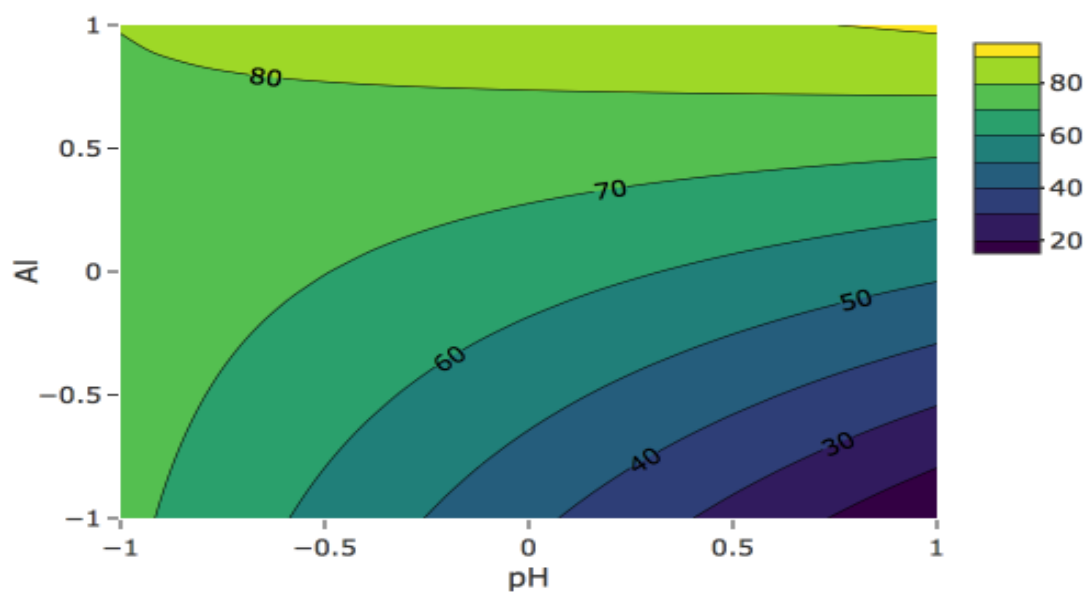


FONTE: Autor (2017).

O gráfico de superfície de resposta foi gerado a partir do modelo de regressão construído. A figura 27 representa o gráfico de superfície de resposta para a remoção de cor aparente utilizando o sulfato de alumínio como agente coagulante e a água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia fixando a dosagem de polímero auxiliar em 0,5 mg/L, o gradiente de coagulação em 1000 s^{-1} e o gradiente de floculação em 10 s^{-1} . Foram fixados, pois não se configuraram como parâmetros significativos para o modelo de regressão construído.

Assim como observado para o percentual de remoção de turbidez, valores de pH próximos ao nível baixo geram melhores resultados tanto para valores de dosagem do sulfato de alumínio próximos ao nível baixo ao alto, sendo que quanto mais próximo ao nível alto, maior percentual de remoção da cor.

FIGURA 27 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Sulfato de alumínio como agente coagulante.



FONTE: Autor (2017).

Nota: Os valores de -1 a 1 representam o nível baixo a o nível alto de cada parâmetro, ou seja, para o pH representa 5 a 8 e para o sulfato de alumínio (Al) 30 a 70 mg/L.

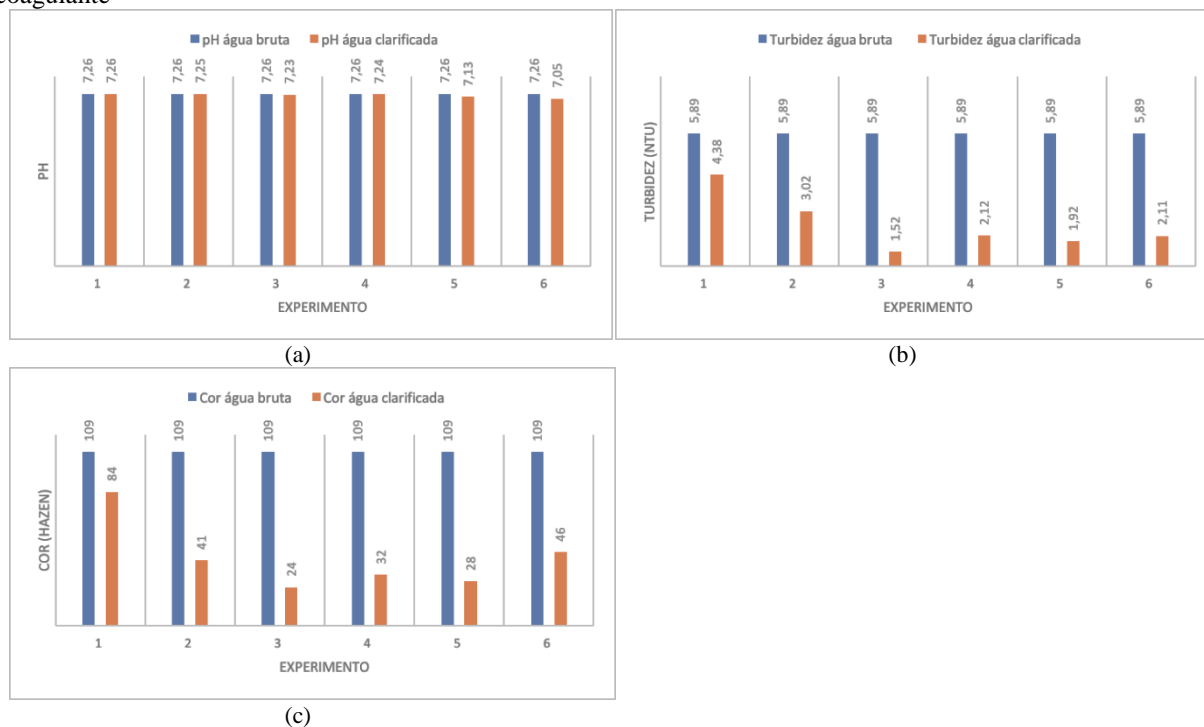
5.3.2 Planejamento de experimentos para o Tanfloc

O mesmo planejamento de experimentos utilizado para o Sulfato de alumínio foi aplicado para o Tanfloc. Entretanto, a escolha os níveis alto e baixo para a dosagem desse agente coagulante, foi feita com base em ensaios de bancada realizados utilizando amostras da mistura Catu/Coreia que pertenciam ao Cenário I.

Para a realização ensaios foram escolhidos o gradiente de velocidade $1000s^{-1}$ para a etapa de coagulação e $10s^{-1}$ para a etapa de floculação, de forma semelhante aos ensaios com o Sulfato de alumínio. A faixa de dosagem aplicada ao Tanfloc foi de 10 à 60 mg/L , acrescentando em 10 mg/L a cada experimento. Essas dosagens foram escolhidas, com base nos resultados obtidos através de ensaios de bancada previamente realizados por um técnico de aplicação na ETA em estudo.

Os ensaios de bancada realizados para identificar as dosagens utilizando o Tanfloc como agente coagulante podem ser observadas na figura 28 e tabela 23. Não foram realizados testes utilizando o polímero auxiliar.

FIGURA 28 – Gráficos dos resultados dos ensaios de bancada variando a dosagem Tanfloc como agente coagulante



FONTE: Autor (2017).

TABELA 23 – Ensaio de bancada utilizando o Tanfloc para os Cenários I e II

Experimento	Água bruta			Água clarificada			Produtos químicos	
	pH	Turbidez (NTU)	Cor (Hazen)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (Hazen)	Tanfloc (mg/L)	Polímero auxiliar (mg/L)
1	7,26	5,89	109	7,26	4,38	84	10	-
2	7,26	5,89	109	7,25	3,02	41	20	-
3	7,26	5,89	109	7,23	1,52	24	30	-
4	7,26	5,89	109	7,24	2,12	32	40	-
5	7,26	5,89	109	7,13	1,92	28	50	-
6	7,26	5,89	109	7,05	2,11	46	60	-

FONTE: Autor (2017).

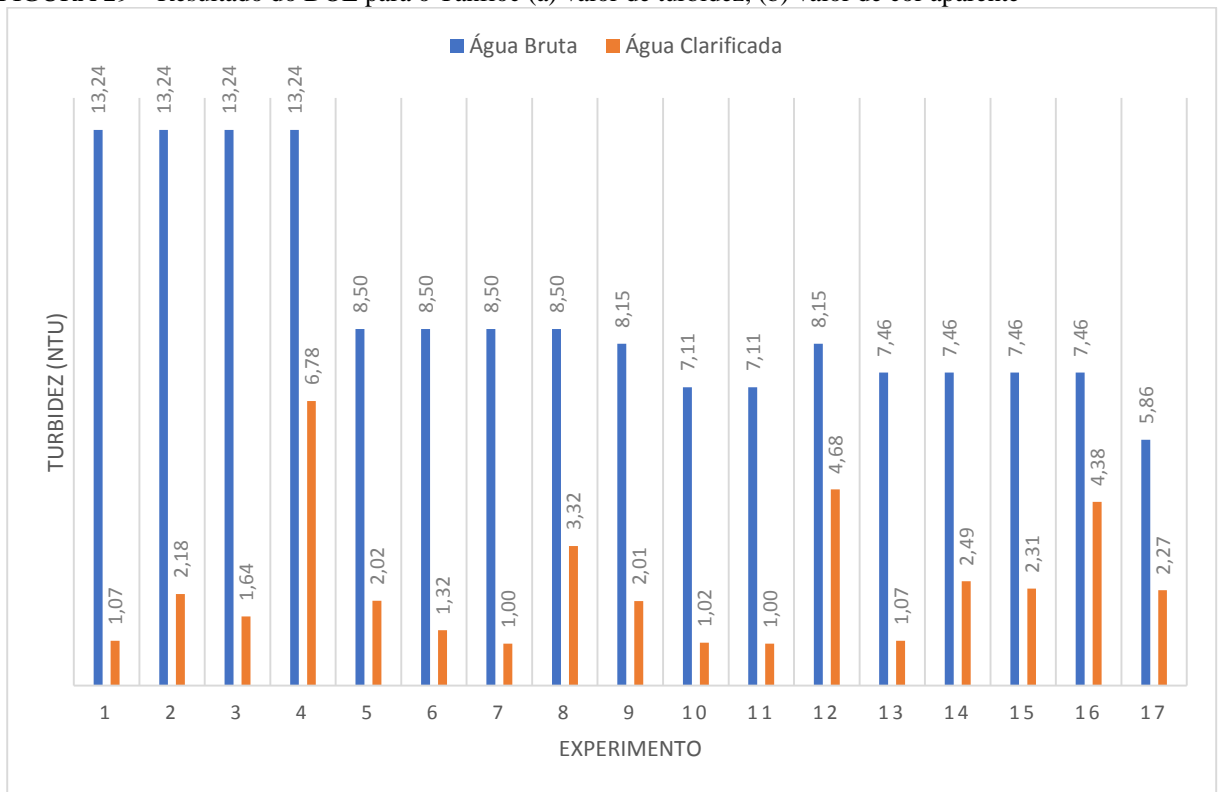
Os resultados dos ensaios de bancada utilizando o Tanfloc como agente coagulante permite inferir que dosagens abaixo de 30 mg/L não apresentaram remoção de turbidez satisfatórios quando comparados as outras concentrações. Quando uma análise da remoção da cor é feita, dosagens inferiores a 30 mg/L e superiores a 50 mg/L conferem remoção relativamente baixa, conferindo assim um comportamento não linear ao processo.

Para a realização do planejamento de experimentos utilizando o Tanfloc foram escolhidas as dosagens de 30 e 50 mg/L para os níveis baixo e alto, respectivamente. A dosagem de polímero auxiliar de coagulação foi escolhida a mesma aplicada para o sulfato de alumínio.

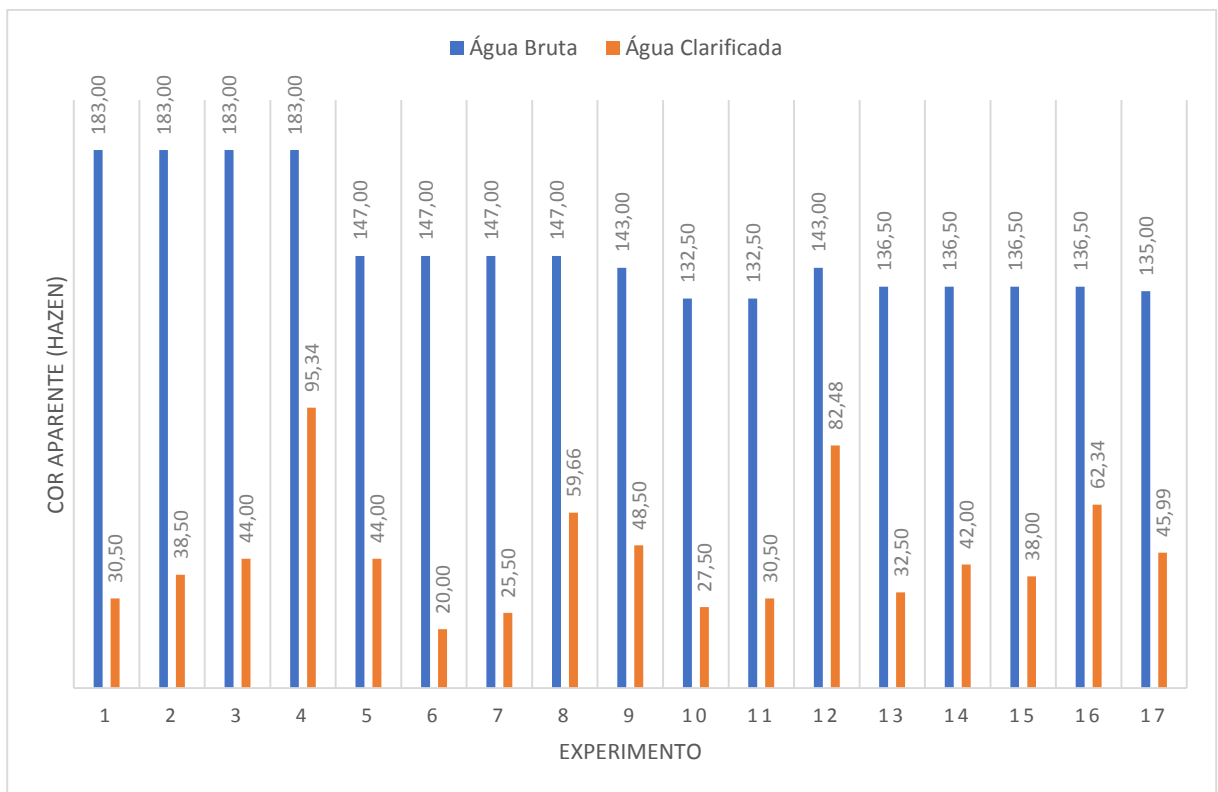
Os resultados de remoção de turbidez e cor aparente obtidos com o planejamento de experimentos utilizando o Tanfloc como agente coagulante, podem ser observados na figura 29. Para esses gráficos foram utilizadas as médias dos resultados das réplicas nas tabelas 24 e 25 que contém dos valores individuais de cada experimento.

É importante mencionar que durante os ensaios realizados utilizando o Tanfloc como agente coagulante os flocos gerados em pH alcalino apresentaram coloração avermelhada e mais compactos se aproximando de uma geometria esférica, a medida que em pH ácido os flocos apresentaram coloração marrom e mais amorfos.

FIGURA 29 – Resultado do DOE para o Tanfloc (a) valor de turbidez, (b) valor de cor aparente



(a)



(b)

FONTE: Autor (2017).

TABELA 24 - Resultado do DOE para o Tanfloc analisando a remoção da turbidez

Experimento	pH de coagulação	Tanfloc (mg/L)	Polímero Auxiliar (mg/L)	Gradiente de coagulação (s^{-1})	Gradiente de floculação (s^{-1})	Água Bruta (NTU)		Água Clarificada (NTU)		Percentual de Remoção	
						1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica
1	8	30	0,50	1000	10	16,33	10,14	0,98	1,16	94,00%	88,56%
2	5	30	0,50	1000	70	16,33	10,14	2,14	2,23	86,90%	78,01%
3	8	50	0,50	1000	70	16,33	10,14	1,47	1,82	91,00%	82,05%
4	5	50	0,50	1000	10	16,33	10,14	7,95	5,61	51,31%	44,67%
5	8	30	0,00	1000	10	6,85	10,14	1,75	2,30	74,45%	77,32%
6	5	30	0,00	1000	70	6,85	10,14	1,18	1,46	82,77%	85,60%
7	8	50	0,00	1000	70	6,85	10,14	1,02	0,98	85,11%	90,34%
8	5	50	0,00	1000	10	6,85	10,14	2,08	4,57	69,64%	54,93%
9	8	30	0,50	700	10	6,15	10,14	1,31	2,72	78,70%	73,18%
10	5	30	0,50	700	70	6,15	8,07	1,04	1,00	83,09%	87,61%
11	8	50	0,50	700	70	6,15	8,07	0,81	1,19	86,83%	85,25%
12	5	50	0,50	700	10	6,15	10,14	3,74	5,61	39,11%	44,67%
13	8	30	0,00	700	10	6,85	8,07	0,96	1,18	85,99%	85,38%
14	5	30	0,00	700	70	6,85	8,07	1,78	3,19	74,01%	60,47%
15	8	50	0,00	700	70	6,85	8,07	2,26	2,36	67,01%	70,76%
16	5	50	0,00	700	10	6,85	8,07	3,08	5,68	55,10%	29,62%
17	6,5	40	0,25	850	40	5,86	5,86	2,25	2,29	61,60%	60,92%

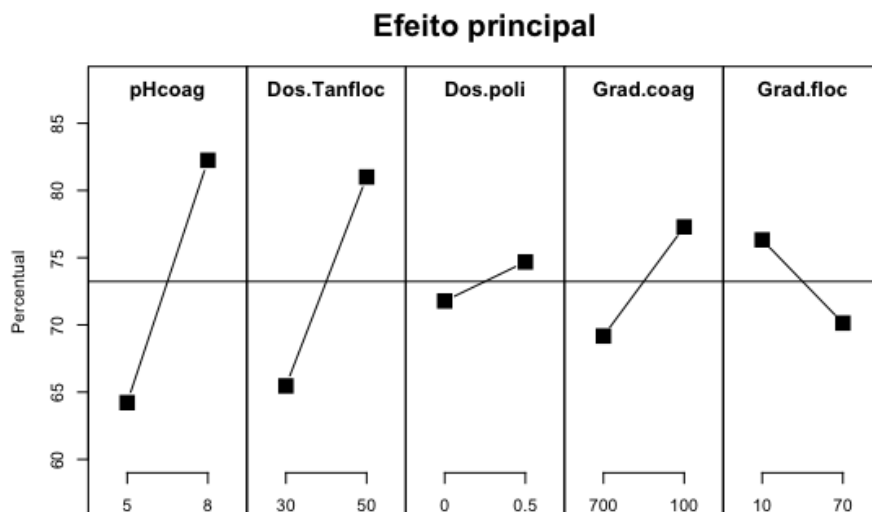
FONTE: Autor (2017).

TABELA 25 - Resultado do DOE para o Tanfloc analisando a remoção da cor aparente

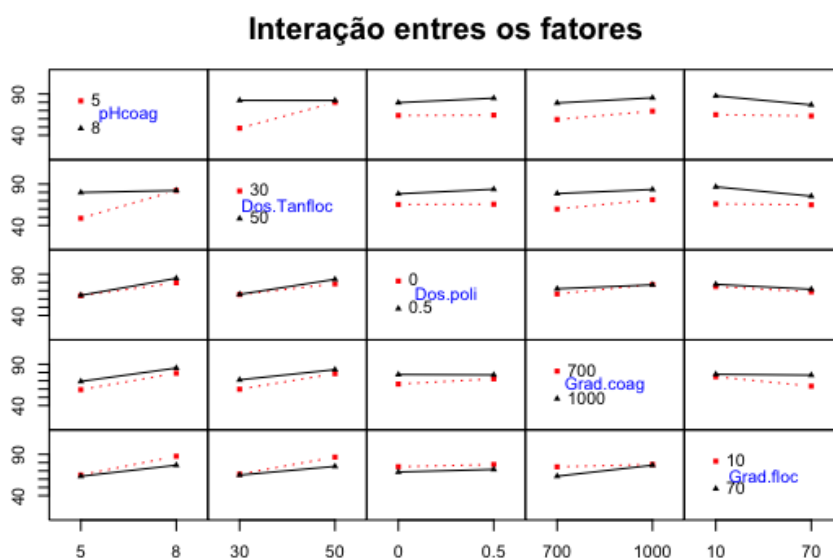
Experimento	pH de coagulação	Tanfloc (mg/L)	Polímero Auxiliar (mg/L)	Gradiente de coagulação (s^{-1})	Gradiente de floculação (s^{-1})	Água Bruta (Hazen)		Água Clarificada (Hazen)		Percentual de Remoção	
						1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica	1ª Réplica	2ª Réplica
1	8	30	0,50	1000	10	211	155	30	31	85,78%	80,00%
2	5	30	0,50	1000	70	211	155	42	35	80,09%	77,42%
3	8	50	0,50	1000	70	211	155	34	54	83,89%	65,16%
4	5	50	0,50	1000	10	211	155	101	90	52,28%	41,94%
5	8	30	0,00	1000	10	139	155	40	48	71,22%	69,03%
6	5	30	0,00	1000	70	139	155	19	21	86,33%	86,45%
7	8	50	0,00	1000	70	139	155	22	29	84,17%	81,29%
8	5	50	0,00	1000	10	139	155	44	75	68,12%	51,61%
9	8	30	0,50	700	10	131	155	44	53	66,41%	65,81%
10	5	30	0,50	700	70	131	134	27	28	79,39%	79,10%
11	8	50	0,50	700	70	131	134	34	27	74,05%	79,85%
12	5	50	0,50	700	10	131	155	80	85	38,97%	45,16%
13	8	30	0,00	700	10	139	134	35	30	74,82%	77,61%
14	5	30	0,00	700	70	139	134	47	37	66,19%	72,39%
15	8	50	0,00	700	70	139	134	28	48	79,86%	64,18%
16	5	50	0,00	700	10	139	134	57	68	59,23%	49,25%
17	6,5	40	0,25	850	40	135	135	47	45	65,19%	66,67%

FONTE: Autor(2017).

FIGURA 30 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2017).

Nota: Onde os fatores pHcoag, Dos.Sulfato, Dos.poli, Grad.coag., Grad.floc são as variáveis pH de coagulação, dosagem de sulfato de alumínio, dosagem de polímero auxiliar, gradiente de coagulação e gradiente de floculação, respectivamente.

Com base na figura 30(a), praticamente todos os fatores apresentam influência significativa no resultado final, sendo a dosagem de polímero auxiliar o fator menos relevante ao processo. O percentual de remoção de turbidez aumenta quanto há um aumento do nível baixo para o nível alto nos fatores de pH de coagulação, dosagem de Tanfloc, gradiente de velocidade para a coagulação e dosagem de polímero auxiliar, a medida que o gradiente de

floculação se comporta de forma inversa. Os resultados de remoção de turbidez aumentam com a diminuição do gradiente de velocidade para a floculação, esse é um indício que os flocos gerados são sensíveis a elevadas agitações. A tabela 26 representa a correlação dos fatores com o percentual de remoção de turbidez.

A figura 30(b) ilustra que os fatores que possuem alto grau de interação são o pH de coagulação e a dosagem de Tanfloc. Porém é possível verificar que existem outros conjuntos de fatores que possuem certo grau de interação, porém de baixa influência. A tabela 27 representa os efeitos principais e de interação do pH de coagulação e dosagem de Tanfloc.

TABELA 26 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante

	pH cog	Dos.Tanfloc	Dos. Poli	Grad. Cog	Grad. Floc	Percentual de remoção
pH cog	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,5294914
Dos.Tanfloc	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,4564619
Dos. Poli	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,08525616
Grad. Cog	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,2384382
Grad. Floc	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	-0,1817843

FONTE: Autor (2017).

TABELA 27 – Efeito Principal dos fatores e interação mais relevante ao processo para remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante

Parâmetro	Valor (%)
pH de coagulação	9
Dosagem de Tanfloc	8
Dosagem de polímero auxiliar	1
Gradiente de coagulação	4
Gradiente de floculação	6
pH de coagulação : Dosagem de Tanfloc	-8

FONTE: Autor (2017).

De posse dos dados obtidos com o planejamento de experimentos, foi construído um modelo de regressão que pode ser visto na tabela 28.

TABELA 28 – Regressão não linear para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante

Coefficientes	Estimativa do coeficiente	Erro padrão	t valor	Pr (> t)
Interseção	72,528	1,467	49,442	< 2e-16 ***
pHcog	9,013	1,512	5,961	2,35e-06 ***
Dos.Sulfato	7,770	1,512	5,139	2,10e-05 ***
Dos.poli	1,451	1,512	0,960	0,3457
Grad.cog	4,059	1,512	2,684	0,0123 *
Grad.floc	2,591	1,512	1,713	0,0981 .
pHcog:Dos.Sulfato	-7,818	1,512	-5,170	1,93e-05 ***

Significância: 0 ‘***’; 0,001 ‘**’; 0,01 ‘*’; 0,05 ‘.’ 0,1 ‘.’ 1

Erro padrão residual: 8,554 para 27 graus de liberdade

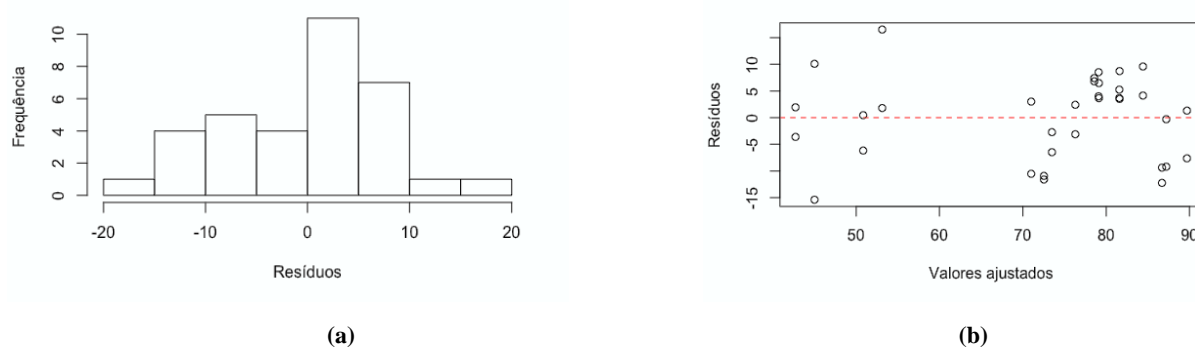
R^2 : 0,7869 $R^2_{ajustado}$: 0,7396 p-valor: 6,213e-08

Teste de normalidade de Shapiro-Wilk: W = 0,96453, p-valor = 0,3279.

FONTE: Autor (2017).

O modelo de regressão construído apresentou coeficiente de determinação relativamente alto e o teste de Shapiro-Wilk constatou que os resíduos do modelo possuem distribuição normal. A figura 31(a) ilustra o histograma dos resíduos do modelo e a 31(b) representa o gráfico de dispersão dos resíduos pelos valores ajustados pelo modelo. Esses gráficos confirmam a normalidade dos resíduos calculados pelo teste.

FIGURA 31 – Análise gráfica dos resíduos do modelo de regressão para a remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Histograma; (b) Gráfico de dispersão.

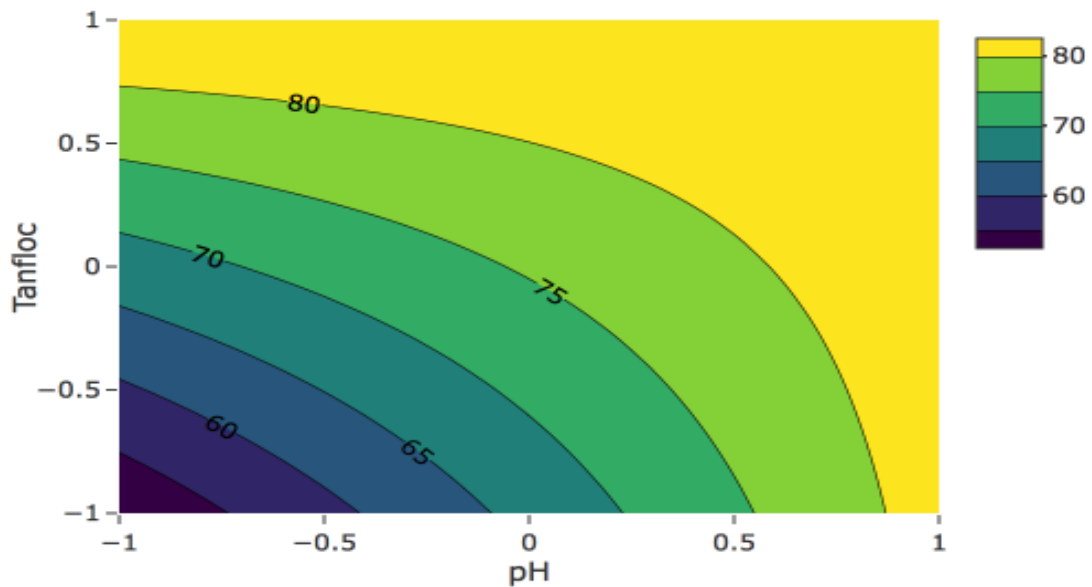


FONTE: Autor (2017).

De posse do modelo de regressão construído, foi feito um gráfico de superfície de resposta. A figura 32 representa o gráfico de superfície de resposta para a remoção de turbidez aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante e a água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia fixando a dosagem de polímero auxiliar em 0,5 mg/L, o gradiente de coagulação em 1000 s^{-1} e o gradiente de floculação em 10 s^{-1} . Esses fatores foram escolhidos pois representam o menor grau de significância dentre as variáveis do modelo de regressão.

Podemos observar que o percentual de remoção de turbidez aumenta com o aumento do nível baixo para o nível alto do pH de coagulação e da dosagem de Tanfloc.

FIGURA 32 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc como agente coagulante.

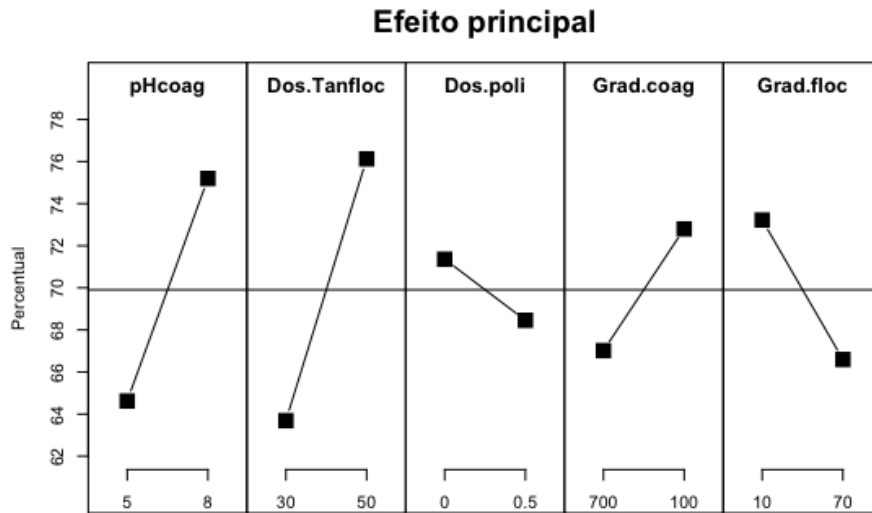


FONTE: Autor (2017).

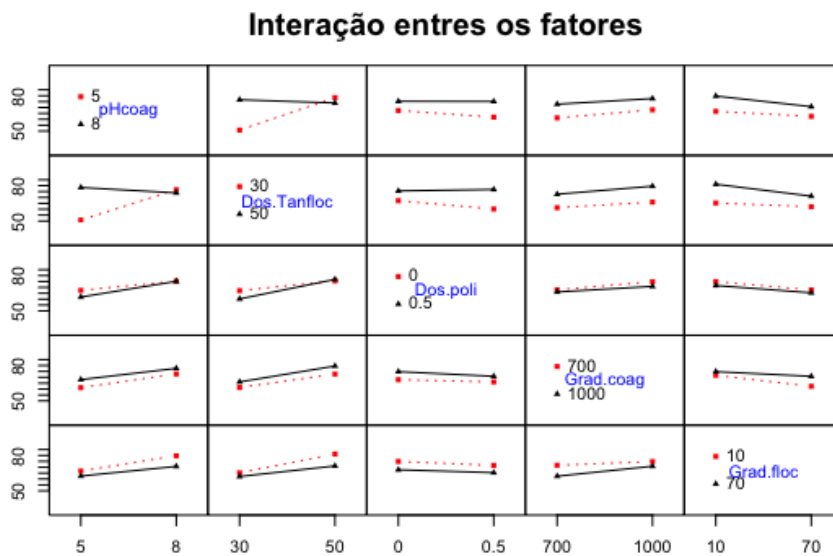
Nota: Os valores de -1 a 1 representam o nível baixo a o nível alto de cada parâmetro, ou seja, para o pH representa 5 a 8 e para o Tanfloc 30 a 50 mg/L.

A figura 33 corresponde aos resultados para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o mesmo planejamento realizado para o percentual de remoção de turbidez discutido anteriormente.

FIGURA 33 – Efeito principal e de interação das variáveis para remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante. (a) Efeito Principal; (b) Interação dos fatores.



(a)



(b)

FONTE: Autor (2017).

Nota: Onde os fatores pHcoag, Dos.Sulfato, Dos.poli, Grad.coag., Grad.floc são as variáveis pH de coagulação, dosagem de sulfato de alumínio, dosagem de polímero auxiliar, gradiente de coagulação e gradiente de floculação, respectivamente.

Com base na figura 33(a), assim como para o parâmetro de remoção de turbidez, praticamente todos os fatores apresentam influência significativa no resultado final, sendo a dosagem de polímero auxiliar o fator menos relevante ao processo. O percentual de remoção

de turbidez aumenta quanto há um aumento do nível baixo para o nível alto nos fatores de pH de coagulação, dosagem de Tanfloc e gradiente de velocidade para a coagulação, a medida que o gradiente de floculação e a dosagem de polímero auxiliar se comportam de forma inversa. O comportamento quanto ao gradiente de floculação é semelhante a análise feita anteriormente para a remoção de turbidez, pois o percentual de remoção de cor aparente diminui com o aumento da agitação na etapa de floculação. A tabela 29 representa a correlação dos fatores com o percentual de remoção de cor aparente.

A figura 33(b) ilustra que os fatores que possuem alto grau de interação são o pH de coagulação e a dosagem de Tanfloc. Porém é possível verificar que existem outros conjuntos de fatores que possuem certo grau de interação, porém de baixa influência, semelhante ao obtido com a análise da remoção de turbidez. A tabela 30 representa os efeitos principais e de interação do pH de coagulação e a dosagem de Tanfloc.

TABELA 29 – Correlação entre os fatores e o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante

	pH cog	Dos.Tanfloc	Dos. Poli	Grad. Cog	Grad. Floc	Percentual de remoção
pH cog	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,3948976
Dos.Tanfloc	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,4644906
Dos. Poli	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,000000	-0,1084037
Grad. Cog	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000	0,2158972
Grad. Floc	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	-0,2474498

FONTE: Autor (2017).

TABELA 30 – Efeito Principal dos fatores e Interação mais relevante ao processo para remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante

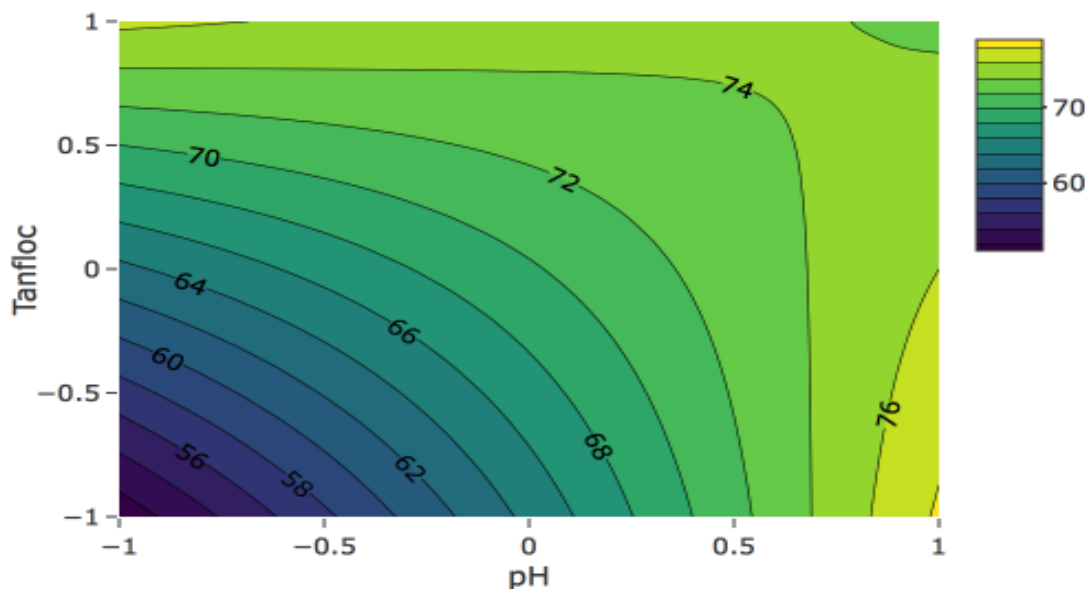
Parâmetro	Valor (%)
pH de coagulação	5
Dosagem de Tanfloc	6
Dosagem de polímero auxiliar	-1
Gradiente de coagulação	3
Gradiente de floculação	-3
pH de coagulação : Dosagem de Tanfloc	-8

FONTE: Autor (2017).

De posse do modelo de regressão construído, foi feito um gráfico de superfície de resposta. A figura 35 representa o gráfico de superfície de resposta para a remoção de turbidez aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante e a água bruta oriunda da mistura Catu/Coreia fixando a dosagem de polímero auxiliar em 0,5 mg/L, o gradiente de coagulação em $1000s^{-1}$ e o gradiente de floculação em $10s^{-1}$. Esses pontos foram fixados, pois apresentaram o menor grau de significância para o modelo de regressão.

Podemos observar que o percentual de remoção de turbidez aumenta com o aumento do nível baixo para o nível alto do pH de coagulação e da dosagem de Tanfloc.

FIGURA 35 – Gráfico de superfície de resposta para o percentual de remoção de cor aparente utilizando o Tanfloc como agente coagulante.



FONTE: Autor (2017).

Nota: Os valores de -1 a 1 representam o nível baixo a o nível alto de cada parâmetro, ou seja, para o pH representa 5 a 8 e para o Tanfloc 30 a 50 mg/L.

5.4 COMPARATIVO ENTRE OS AGENTES COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E TANFLOC

Os ensaios de bancada realizados junto ao planejamento de experimentos e as análises estatísticas dos modelos construídos, permitem afirmar que ambos os agentes coagulantes: Sulfato de alumínio e Tanfloc, conseguem tratar a água de modo a obter água clarificada com turbidez menores do que 2 NTU e cor menor do que 20 Hazen. Entretanto, os agentes coagulantes possuem comportamento diferente e sensibilidades diferentes quanto as variações dos parâmetros: pH de coagulação, dosagem de agente coagulante, dosagem de polímero auxiliar de coagulação, gradiente de coagulação e de floculação.

A figura 36 representa um resumo dos gráficos de superfície obtidos com o resultado dos planejamentos de experimentos realizados anteriormente. Comparando o gráfico 36(a) com o 36(c) é possível verificar que o sulfato de alumínio consegue um percentual de remoção em até 90%, a medida que o Tanfloc chega a percentuais um pouco acima de 76%. Dessa forma, para água bruta em que o objetivo seja obter uma maior remoção de cor aparente, o Sulfato de alumínio é um agente coagulante mais indicado para uso.

Porém, ao compararmos os gráficos 36(b) e 36(c), é possível observar que o sulfato alcança percentuais de remoção em 80%, a medida que o Tanfloc pode remover em valores acima de 80%. Sendo assim, o Tanfloc seria uma alternativa mais indicada quando deseja-se tratar uma água com elevada turbidez.

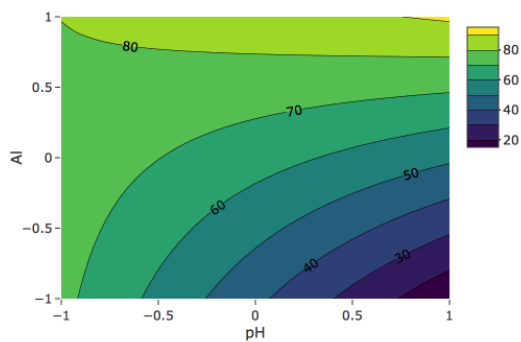
Uma outra análise pode ser feita ao comparar ambos agentes coagulantes: dosagem de produto e pH de coagulação. O sulfato de alumínio necessitou de dosagem de 70 mg/L para atingir os maiores níveis de percentual de remoção, a medida que o Tanfloc necessitou de 50 mg/L. Ao analisarmos o pH de coagulação, é possível verificar que o sulfato de alumínio atua de forma mais eficiente para valores próximos de 6, em dosagens menores, a medida que o Tanfloc promove melhores resultados a pH próximos a 8. Porém, não foi feita uma análise financeira dos produtos, sendo assim, não é possível afirmar qual deles é mais vantajoso economicamente.

Para a ETA em estudo, o agente coagulante Tanfloc é uma alternativa viável, levando-se em conta os parâmetros de especificação requeridos. Como discutido anteriormente, a água bruta oriunda das captações da estação de tratamento não apresenta valores altos de cor aparente. Além disso, como mencionado na metodologia, a ETA possui a etapa de pré-cloração, o que irá reduzir a quantidade de matéria orgânica na água e conseqüentemente, o valor do

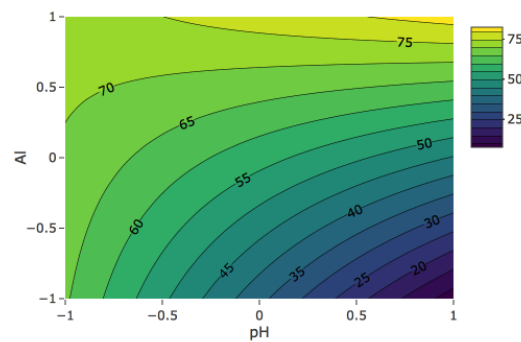
parâmetro de cor, auxiliando assim o ajuste desse parâmetro ao final do processo de clarificação.

Um outro comparativo pode ser feito quanto a cor e a morfologia dos flocos formados. Durante os ensaios de bancada os flocos gerados ao utilizado o Sulfato de alumínio como agente coagulante apresentaram a coloração marrom independente do pH de atuação. Por outro lado, ao utilizar o Tanfloc como agente coagulante, os flocos apresentaram coloração avermelhada em pH alcalino e coloração marrom em pH ácido e próximo ao neutro.

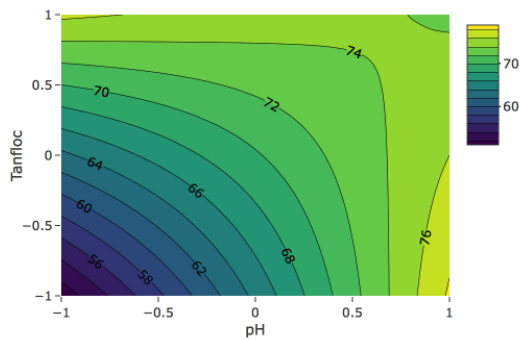
FIGURA 36 – Resumo dos gráficos de superfície de resposta para os agentes coagulantes Sulfato de alumínio e Tanfloc



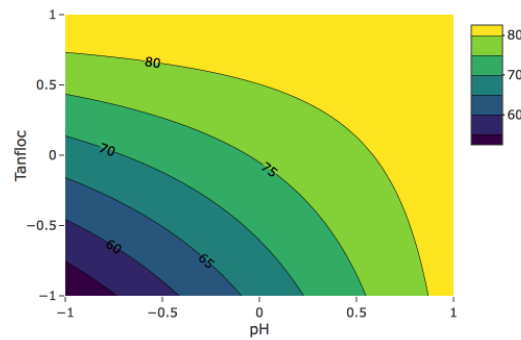
(a) Percentual de remoção de cor – Sulfato de alumínio



(b) Percentual de remoção de turbidez – Sulfato de alumínio



(c) Percentual de remoção de cor – Tanfloc



(d) Percentual de remoção de turbidez – Tanfloc

FONTE: Autor (2017).

5.5 ANÁLISE ECONÔMICA

Uma análise econômica pode ser feita acerca dos resultados obtidos com os ensaios de bancada utilizando o Sulfato de alumínio e Tanfloc. O custo do tratamento da água no processo de clarificação possui duas vertentes bem definidas: captação e produtos químicos.

5.5.1 Custo com a captação

A ETA em estudo capta água de dois mananciais: Pedra do Cavalo e a mistura Catu/Coreia. Como abordado na metodologia, a captação de Pedra do Cavalo, por ser operada pela empresa EMBASA, possui um custo maior do que a captação da mistura Catu/Coreia. A tabela 32 representa as vazões médias das duas captações, no período de 01/01/2016 a 13/03/2017, para a operação atual da ETA e para cada um dos cenários identificados.

TABELA 32 – Vazões médias das duas captações. Período: 01/01/2016 a 13/03/2017.

Captação	Vazão (m ³ /h)		
	Operação atual	Cenário I	Cenário II
Catu/Coreia	637	653	490
Pedra do Cavalo	227	217	326
Total	864	869	816

FONTE: Autor (2017).

Para o cálculo do custo com a captação de água foi utilizado R\$ 0,35 /m³ para a mistura de Catu/Coreia e R\$ 0,68/m³ para a captação de Pedra do Cavalo. Os resultados dos ensaios de bancada utilizando tanto o Sulfato de alumínio quanto o Tanfloc mostraram-se satisfatórios quanto a produção de água clarificada dentro das especificações estipuladas utilizando apenas água oriunda da mistura Catu/Coreia. Dessa forma, foram calculados os custos totais com a captação e o custo da operação proposta que é a utilização apenas da captação da mistura Catu/Coreia. Esses valores estão representados na tabela 30.

TABELA 33 – Custos de captação baseados em vazões médias. Período: 01/01/2016 a 13/03/2017.

Captação	Custo (R\$ /m ³)			
	Operação Atual	Cenário I	Cenário II	Operação Proposta
Catu/Coreia	160.404,41	164.469,89	123.571,20	217.731,84
Pedra do Cavalo	111.379,01	106.077,57	159.410,07	0
Total	271.783,42	270.547,45	282.981,27	217.731,84

FONTE: Autor (2017).

Os valores dos custos com a captação calculados na tabela 33 indicam uma redução média de R\$ 54.051,58 quando comparado a operação atual e a operação proposta.

5.5.2 Custo com produtos químicos aplicando o Sulfato de alumínio

A ETA utilizar em seu processo de clarificação Sulfato de alumínio como agente coagulante, polímero auxiliar de coagulação, carbonato de sódio e cloro. Os resultados do ensaio de bancada apontaram que utilizando apenas o agente coagulante é possível obter água clarificada especificada.

Para cada um dos cenários identificados uma dosagem específica de Sulfato de alumínio foi escolhida, conforme utilizado no planejamento de experimento. A tabela 34 ilustra a dosagem dos produtos utilizada na operação atual da ETA e as dosagens dos produtos nos ensaios que geraram melhores resultados na água clarificada, bem como os custos inerente de cada produto.

TABELA 34 – Concentração e custo dos produtos químicos utilizados na ETA aplicando o Sulfato de alumínio

Produto químico	Tipos de amostra					
	Operação Atual		Cenário I		Cenário II	
	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)
Sulfato de alumínio	99 ^{*(1)}	24.377,76	40	9.849,60	70	17.236,80
Polímero auxiliar	0,5 ^{*(1)}	5.330,97	0	-	0	-
Carbonato de sódio	40 ^{*(1)}	1.157,33	0	-	0	-
Cloro gás	8,5 ^{*(1)}	15.526,97	4 ^{*(2)}	7.264,08	4 ^{*(2)}	7.264,08
Total de custo		46.393,03		17.113,68		24.500,88

FONTE: Autor (2017).

^{*(1)} - valor médio, obtido durante o período de 06/06/2016 a 12/08/2016 através da concentração da solução do produto e da medição direta da vazão de dosagem da solução, além da vazão da unidade.

^{*(2)} - valor médio estimado com base na concentração de cloro teórica calculada e na concentração de cloro residual na operação atual, atualmente encontrado em excesso.

5.5.3 Redução de custo total aplicando o Sulfato de alumínio

A tabela 35 ilustra os custos ao tratar a água oriunda da mistura Catu/Coreia para os cenários identificados de acordo com as dosagens que geraram melhores resultados para o processo de clarificação de água conforme os ensaios de bancada e a redução de custo total, vazão de alimentação e produtos químicos, com a aplicação das dosagens propostas.

TABELA 35 – Custos com o processo de clarificação de água para os cenários identificados aplicando o Sulfato de alumínio

Redução de custos	Custos (R\$ /mês)	
	Cenário I	Cenário II
Produtos químicos	29.279,35	21.892,15
Vazão de alimentação	54.051,58	54.051,58
Redução de custo total	83.330,93	75.943,73

FONTE: Autor (2017).

5.5.4 Custo com produtos químicos aplicando o Tanfloc

A mesma análise feita com o Sulfato de alumínio pode ser aplicada ao Tanfloc. Para o cálculo do custo com a utilização do Tanfloc foi utilizado o dobro do preço do Sulfato de alumínio por quilograma. Para o Tanfloc não foram realizados ensaios de bancada com a amostra do Cenário II, dessa forma a análise econômica será feita apenas para o Cenário I. Esses valores podem ser observados na tabela 36.

TABELA 36 – Concentração e custo dos produtos químicos utilizados na ETA em estudo aplicando o Tanfloc

Produto químico	Tipos de amostra					
	Operação Atual		Cenário I		Cenário I	
	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)	Dosagem (mg/L)	Custo (R\$)
Sulfato de alumínio / Tanfloc	99 ^{*(1)}	24.377,76	30	14.774,40	50	24.624,00
Polímero auxiliar	0,5 ^{*(1)}	5.330,97	0	-	0	-
Carbonato de sódio	40 ^{*(1)}	1.157,33	0	-	0	-
Cloro gás	8,5 ^{*(1)}	15.526,97	4 ^{*(2)}	7.264,08	4 ^{*(2)}	7.264,08
Total de custo		46.393,03		22.038,48		31.888,08

FONTE: Autor (2017).

^{*(1)} - valor médio, obtido durante o período de 06/06/2016 a 12/08/2016 através da concentração da solução do produto e da medição direta da vazão de dosagem da solução, além da vazão da unidade.

^{*(2)} - valor médio estimado com base na concentração de cloro teórica calculada e na concentração de cloro residual na operação atual, atualmente encontrado em excesso.

5.5.5 Redução de custo total aplicando o Tanfloc

A tabela 37 ilustra os custos ao tratar a água oriunda da mistura Catu/Coreia para os Cenário I utilizando as duas dosagens que geraram melhores resultados, sendo os ensaios de bancada, aplicando o Tanfloc como agente coagulante e a redução de custo total, vazão de alimentação e produtos químicos, com a aplicação das dosagens propostas.

TABELA 37 – Custos com o processo de clarificação de água para os cenários identificados aplicando o Tanfloc

Redução de custos	Custos (R\$ /mês)	
	Cenário I (30 mg/L)	Cenário I (50 mg/L)
Produtos químicos	24.354,55	14.504,95
Vazão de alimentação	54.051,58	54.051,58
Redução de custo total	78.406,13	68.556,53

FONTE: Autor (2017).

Tanto o Sulfato de alumínio quanto o Tanfloc irão proporcionar redução de custo mensal ao serem aplicados nas dosagens encontradas nos ensaios de bancada que geraram água clarificada nos padrões de especificações exigidos utilizando água da mistura Catu/Coreia.

6 CONCLUSÕES

A análise dos parâmetros de qualidade da água bruta da mistura Catu/Coreia possibilitou a identificação do comportamento semelhante da turbidez, cor aparente e matéria orgânica quanto às variações de sazonalidade para o período estudado. Esse comportamento pode ser um indício de que as partículas que conferem turbidez, cor aparente e matéria orgânica a água podem ser de mesma natureza, de forma que a eliminação delas acarreta na redução dos três parâmetros conseqüentemente.

Além de observar o comportamento semelhante dos parâmetros turbidez, cor aparente e matéria orgânica, na análise dos parâmetros de qualidade, para o período estudado, foi possível identificar cenários operacionais para a água bruta.

Os resultados dos ensaios de bancada para os cenários identificados com a análise dos parâmetros de qualidade da água bruta mostraram que cada cenário necessita de dosagens diferentes de produtos químicos para se obter água clarificada dentro dos limites de especificação estipulados. Diante disso, uma análise periódica da qualidade da água que está alimentando a unidade de tratamento se faz necessária para identificar em qual cenário a água bruta estaria para poder utilizar os produtos químicos de forma eficiente.

O planejamento de experimentos realizado tanto para o Sulfato de alumínio quanto para o Tanfloc como agentes coagulantes para a água bruta da mistura Catu/Coreia geraram informações importantes para melhor entendimento da influência dos parâmetros operacionais sobre a remoção de turbidez e cor aparente da água bruta. Foi observado que os parâmetros críticos para o processo de clarificação são:

- pH de coagulação;
- Dosagem de agente coagulante;
- Interação entre esses dois fatores.

Sendo assim, para que se tenha um bom rendimento quanto ao percentual de remoção de impurezas presentes na água de forma mais eficiente e que necessite utilizar menor quantidade de produtos químicas, acarretando assim um menor custo, é necessário um bom controle desses parâmetros.

Gráficos de superfície de respostas se mostraram uma ferramenta útil no que diz respeito a tomada de decisão quanto a dosagem de agente coagulante e o pH de coagulação aplicada na ETA. Pois é possível identificar de forma rápida, visualmente, qual o melhor caminho para se obter a melhor relação entre o pH de coagulação e a dosagem de agente coagulante a ser

utilizada de forma a obter um bom percentual de remoção das impurezas e menor utilização de produtos químicos.

O comparativo entre os resultados obtidos com os agentes coagulantes estudados, nos permite afirmar que o Tanfloc seria uma boa alternativa ao sulfato de alumínio, quando o objetivo maior e mais crítico for a remoção de turbidez. Para a ETA em estudo, é possível utilizar o Tanfloc, pois a água bruta oriunda das suas captações não apresenta cor aparente relativamente alta. Além disso, a ETA possui a etapa de pré-cloração que auxilia na remoção de matéria orgânica e, conseqüentemente, da cor.

A análise econômica realizada com aplicação das dosagens e produtos químicos segundo os ensaios de bancada realizados utilizando água da mistura Catu/Coreia indicaram redução de custo com o tratamento da água para ambos os agentes coagulantes: Sulfato de alumínio e Tanfloc.

O Tanfloc, mesmo sendo um produto com valor monetário sendo até o dobro do Sulfato de alumínio ainda sim é uma alternativa viável ao tratamento. Entretanto, aplicar o Sulfato de alumínio em dosagens mais eficientes, conforme obtido nos ensaios de bancada, gera uma redução maior do que o Tanfloc.

RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a metodologia apresentada para outros agentes coagulantes como o Poli Cloreto de Alumínio (PAC), cloreto férrico e ferroso;
- Utilizar a metodologia em outras estações de tratamento do tipo convencional abastecidas com água de características diferentes;
- Acrescentar a essa metodologia o uso de agentes oxidantes, tais como o cloro ou ozônio, adicionando assim a etapa antes da coagulação e/ou após a sedimentação;
- Aprofundamento do estudo quanto as diferentes colorações dos flocos formados ao utilizar o Tanfloc como agente coagulante;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica de aplicação dos produtos.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, M. J., WHITCOMB, P. J. Design of experiments. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 1-22. 2010.

AMJAD, ZAHID. **The science and technology of industrial water treatment**. CRC Press, 2010.

AGUIAR FILHO, ADELMO. **Planejamento de experimentos em R**. Disponível em: <rstudio-pubs-static.s3.amazonaws.com/186773_ec69af1e594e412098d93a6612754b54.html>. Acesso: 18 out. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Referências bibliográficas: NRB 10739**. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Referências bibliográficas: NRB 12216**. Rio de Janeiro, 1992.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Operational control of coagulation and filtration processes**. In AWWA manual of water supply practices, vol. 37. AWWA, 2011.

BARTIKO, D., de JULIO, M. Construção e emprego de diagramas de coagulação como ferramenta para o monitoramento contínuo da floculação em águas de abastecimento. **Revista Ambiente & Água**. Vol 10, No 1, Taubaté – jan.-mar. 2015.

BARTIKO, D., de JULIO, M. Estudo da quebra e recrescimento de flocos empregando um equipamento de monitoramento contínuo da floculação. **Ciência & Engenharia**. 23, 101-108, jul.-dez. 2014.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J., DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**. 186, 1704-1712, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. **Journal of Hazardous Materials**. 165, 1215-1218, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering Journal**. 165, 851-858, 2010.

BOLLER, M., BLASER, S. Particles under stress. **Water Sci. Technol.** 37, 9-29, 1998.

BRATBLY, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2 ed. IWA, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de mar. 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

BRASIL. Petrobras. **Refinaria Landulpho Alves**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-landulpho-alves-rlam.htm>>. Acesso em: 26 set. 2016.

BUBAKOVA, P., PIVOKONSKY, M. The influence of velocity gradient on properties and filterability of suspension formed during water treatment. **Separation and Purification Technology**. 92, 161-167, 2012.

CAO, B., GAO, B., XU, C., FU, Y., LIU, X. Effects of pH on coagulation behavior and floc properties in Yellow River water treatment using ferric based coagulants. **Chin. Sci. Bull.** 55, 1382-1387, 2010.

CLARK, T., STEPHENSON, T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. **Water. Research**. Vol. 33, No 7, pp. 1730-1734, 1999.

CUNHA, A. Determinação do pH ótimo de floculação e dosagem mínima de coagulantes. **Revista DAE**. Vol 17, 116-125, 1990.

CUNHA, D. G., CALIJURI, M. C. Engenharia Ambiental – Conceitos, Tecnologia e Gestão. 1. ed. ED CAMPUS, 2012.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernado. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Vol. 1. São Carlos: RiMa, 2005.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernado. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Vol. 2. São Carlos: RiMa, 2005.

EDZWALD, JAMES K. Water quality and treatment a handbook on drinking water. 6. ed. McGrawHill, 2010.

SEPARATIONS, DOW LIQUID. **FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual**. (2004).

DUAN, J., WANG, J., GRAHAM, N. WILSON, F. Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions. **Desalination**. 150, 1-14, 2002.

ELMALEH, S., YAHI, H., COMA, J. Suspended solids abatement by pH increase – Upgrading of an oxidation pond effluent. **Water Research**. Vol. 30, No. 10, pp. 2357-2362, 1996.

FRANCESCHI, M., GENTY, D., GIROU, A., HUMBERT, L., VERDIER, A. Possibilities of the numerical treatment of images to assess quantitatively the morphological characters of flocs. **Waste Management**. Vol 10, pp. 85-94, 1990.

FERRARI, T. N., DE JULIO, M., DE JULIO, T. S., SOUSA JUNIOR, W. C. Estudos de tratabilidade das águas do rio Paraíba do sul que abastecem o município de São José dos Campos/SP. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. Vol 5, No 2, 45-58, 2012.

FERREIRA FILHO, S. S., SAKAGUTI, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol 13, No 2. Rio de Janeiro abr-jun, 2008.

GUO, G., YU, H., GAO, B., RONG, H., DONG, H., MA, D., LI, R., ZHAO, S. Coagulation performance and floc characteristics of aluminium sulfate with cationic polyamidine as coagulant aid for kaolin-humic acid treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. 481, 476-484, 2015.

HEIDERSCHEIDT, E., LEIVISKA, T., KLØVE, B. Chemical treatment response to variations in non-point pollution water quality: Results of a factorial design experiment. **Journal of Environmental Management**. 150, 164-172, 2015.

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

JARVIS, P., JEFFERSON, B., PARSONS, S.A. How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties. **Environ. Sci. Technol**. 39, 8919-8924, 2005.

JIANG, Y., ZHANG, Y., BANKS, C., HEAVEN, S., LONGHURST, P. Investigation of the impact of trace elements on anaerobic volatile fatty acid degradation using a fractional factorial experimental design. **Water Research**. 125, 458-465, 2007.

KHAYET, M., ZAHRIM, A. Y., HILAL, N. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**. 167, 77-83, 2011.

KHAYET, M. Fouling and Scaling in Desalination. **Desalination**. 393, 1, 2016.

LEE, C. S., ROBINSON, J., CHONG, M. F. A review on application of flocculantes in wasterwater treatment. **Process Safety and Enviromental protection**. 92, 489-508, 2014.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2005.

NAIR, A. T., MAKWANA, A. R., AHAMMED, M . **The use os response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review**. *Water Science & Technology*. 69.3, 464-478, 2014.

NALCO PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Tratamendo de águas industriais**. 1. ed. NALCO.1985.

MAC BERTHOUEX, P.; BROWN, L. C. *Statistics for Environmental Engineers*. 2. ed. CRC Press LLC, 2002.

MANGRICH, A. S., DOUMER, M. E., MALLMANN, A. S., WOLF, C. R. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**. Vol 6, No 1, 2-15, 2013.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. 279 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria no 518, de 25 de março de 2004. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providên- cias*. Diário Oficial da União no 59, Seção 1, pág. 266 -70. de 26 mar. 2004.

MONTGOMERY, Douglas C.; **Estatística aplicada à engenharia**. 2. ed. São Paulo: LTC, 2011.

RICHTER, Carlos A.; AZEVEDO NETTO, José M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. 11. ed. São Paulo: Blucher, 2015.

RÔLA, K. K., de CASTRO, G. M., SANTANA, H. F., de SOUZA, J. J. L. L., SILVA, D. J. Avaliação da eficiência de coagulantes comerciais para aplicação em sistemas de tratamento de água. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**. Vol 2, No 3, 14-33, 2016.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., BELTRÁN-HEREDIA, J., SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal of Environmental Management**. 91, 2051-2058, 2010.

SANTOS FILHO, Davino F. dos. **Tecnologia de tratamento de água: água para indústria**. São Paulo: Nobel, 1981.

SHARP, E., JARVIS, P., PARSONS, S., JEFFERSON, B. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. **Colloids Surfaces A Physicochem and Engineering Aspects**. 286, 104-111, 2006.

SILVA, T. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 85 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

SUN, C.Z., YUE, Q.Y., GAO, B.Y., MU, R.M., LIU, J., ZHAO, Y.X., YANG, Z.L., XU, W.Y. Effect of pH and shear force on flocs characteristics for humic acid removal using polyferric aluminum chloride-organic polymer dual-coagulants. **Desalination**. 281, 243-247, 2011.

VANLOOT, P., BOUDENNE, J.-L., VASSALO, L., SERGENT, M., COULOMB, B. Experimental design approach for the solid-phase extraction of residual aluminium coagulants in treated waters. **Talanta**. 73, 237-245, 2007.

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**. 42, 2278-2286, 2008.

ZHAN, X. GAO, B., WANG, T. YUE, Q. Influence of velocity gradient on aluminium and iron floc property for NOM removal from low organic matter surfacewater by coagulation. **Chemical Engineering Journal**. 166, 116-121, 2011.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

