



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
EDUCAÇÃO CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

Caroline Fossile

**Estudo comparativo da eficiência do uso de coagulantes em substituição ao
policloreto de alumínio para o tratamento de água**

Blumenau
2024

Caroline Fossile

Estudo comparativo da eficiência do uso de coagulantes em substituição ao policloreto de alumínio para o tratamento de água

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Bacharelado em Química do Campus de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador: Prof. Eduardo Zapp, Dr.
Coorientador: Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.

Blumenau
2024

Fossile, Caroline

Estudo comparativo da eficiência do uso de coagulantes em substituição ao policloreto de alumínio para o tratamento de água / Caroline Fossile ; orientador, Eduardo Zapp, coorientador, Ismael Casagrande Bellettini, 2024.

52 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Química - Bacharelado, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Coagulação. 3. Taninos. 4. Quitosana. 5. Policloreto de alumínio. I. Zapp, Eduardo . II. Bellettini, Ismael Casagrande . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Caroline Fossile

Estudo comparativo da eficiência do uso de coagulantes em substituição ao policloreto de alumínio para o tratamento de água

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Bacharelado em Química.

Blumenau, 26 de junho de 2024.

Coordenação do Curso

Banca examinadora

Prof. Eduardo Zapp, Dr
Orientador

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.
Coorientador

Profa. Lidiane Meier, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alfredo Alberto Muxel, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Maria Teresa de Oliveira, e o meu padrasto, Anésio Gelsleichter, por todo apoio na minha trajetória de estudos e por acreditar sempre no meu potencial.

Agradeço ao meu namorado, Cesar Edinan dos Santos, que me incentivou a focar na elaboração da presente pesquisa, sempre me apoiando.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade do ensino gratuito e de excelente qualidade, incentivando a pesquisa.

Agradeço ao meu orientador, Eduardo Zapp, e ao coorientador, Ismael Casagrande Bellettini, pelo conhecimento compartilhado comigo, pela paciência em tirar minhas dúvidas e por toda dedicação como docente.

Ao Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAÉ) de Jaraguá do Sul pela oportunidade de realizar toda parte experimental da pesquisa nas dependências da autarquia.

Aos servidores do SAMAÉ, Kleuber Rei Marques, Hericson Meneghelli, Eduardo Jair Borba, Muriele Macelai, Esdras Machado, Wesley Briccius, Rafael Jungton, Adael Ian Menslin, Nikolas Schmidt Zonta e Paula Mariana Stahelin, pelo conhecimento compartilhado comigo e por todo auxílio nas execuções das análises, que foi de suma importância.

Agradeço à empresa Tanac, pela cedência do coagulante Tanfloc, e à empresa Seta, pelo coagulante Acquapol C1 18 e Acquapol Plus.

Aos demais professores do curso de Bacharelado em Química, pelo conhecimento compartilhado para minha formação acadêmica.

RESUMO

A água é essencial para a existência humana e, para que esteja disponível em qualidade adequada, ela passa por um processo de tratamento. O tratamento da água ocorre em estações de tratamento de água (ETAs) e um dos agentes químicos mais importantes neste processo é o coagulante, como o policloreto de alumínio (PAC), amplamente utilizado nas ETAs. Contudo, apesar de apresentar eficiência na coagulação e floculação, os coagulantes inorgânicos e sintéticos também apresentam muitas desvantagens e malefícios para a saúde humana. Evidencia-se, principalmente, a geração de lodo contaminado por alumínio após o processo de tratamento de água e, em relação a saúde humana, estudos apontam o surgimento de doenças neurodegenerativas como Parkinson e Doença de Alzheimer, devido à exposição humana a este metal, que é transportado pela rede de distribuição de água. Mediante a problemática envolvendo o alumínio presente em coagulantes, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de alternativas aos coagulantes à base de alumínio vêm crescendo e ganhando cada vez mais espaço. Diante disto, o presente trabalho tem como objetivo verificar a eficiência do uso de coagulantes orgânicos, como a quitosana e taninos da acácia negra, no tratamento de água para consumo humano e comparar com o coagulante PAC. A eficiência na coagulação foi verificada a partir de ensaios de *jar test* em três amostras de água bruta distintas, variando os parâmetros de alcalinidade e turbidez. Verificou-se a turbidez, pH e Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água bruta e decantada e a fitotoxicidade foi avaliada através do índice de germinação de sementes de rúcula. Os resultados demonstraram eficiência na coagulação, visto que foi observado remoção da turbidez superior a 90% para a quitosana, taninos e PAC, exceto para quitosana na amostra 1, que apresentou 75%. Em relação aos testes de pH, observou-se uma diminuição do pH da água decantada em todas as amostras quando comparado com o pH da água bruta. O uso de PAC e quitosana como coagulantes resultou em uma maior variação no pH, de $6,88 \pm 0,03$ (amostra 3 de água bruta) para $6,59 \pm 0,03$ (PAC) e $6,35 \pm 0,04$ (quitosana). Por outro lado, o uso de taninos propiciou uma variação menor, de $6,78 \pm 0,04$, $6,72 \pm 0,04$ e $6,74 \pm 0,05$, respectivamente para Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc. Contudo, a diminuição do pH nas amostras após a adição de cada coagulante não foi significativa, pois o pH permaneceu dentro da faixa ideal para cada coagulante, contribuindo assim para a coagulação. A DQO apresentou-se maior a partir da utilização dos taninos (Acquapol C1 18 e Tanfloc) e quitosana como coagulantes, enquanto os menores valores foram observados com o uso do PAC e o tanino Acquapol Plus. No teste do potencial fitotóxico do lodo gerado, as sementes de rúcula dispostas no lodo contendo tanino apresentaram índice de germinação (IG) superior a 100%, classificando o lodo oriundo do uso do tanino como material que potencializa a germinação e o crescimento das raízes das plantas. O IG das sementes dispostas no lodo contendo quitosana foi de 95%, indicando ausência de fitotoxicidade, e o menor IG obtido foi referente ao PAC, de 77%, classificando o alumínio como moderadamente fitotóxico.

Palavras-chave: Coagulação; taninos; quitosana; policloreto de alumínio.

ABSTRACT

Water is essential for human existence and, in order for it to be available in adequate quality, it has to go through a treatment process. Water treatment takes place in water treatment plants (WTPs) and one of the most important chemical agents in this process is the coagulant, such as poly aluminum chloride (PAC), which is widely used in WTPs. However, despite their efficiency in coagulation and flocculation, inorganic and synthetic coagulants also have many disadvantages and harm to human health. These include the generation of aluminum-contaminated sludge after the water treatment process and, in relation to human health, studies point to the emergence of neurodegenerative diseases such as Parkinson's and Alzheimer's, due to human exposure to this metal, which is transported through the water distribution network. In view of the problem involving the aluminum present in coagulants, research aimed at developing alternatives to aluminum-based coagulants has been growing and gaining more and more ground. In view of this, the aim of this study was to verify the efficiency of using organic coagulants, such as chitosan and black wattle tannins, in the treatment of water for human consumption and to compare them with PAC coagulants. Coagulation efficiency was verified using jar tests on three different raw water samples, varying the alkalinity and turbidity parameters. The turbidity, pH and Chemical Oxygen Demand (COD) of the raw and decanted water were checked and phytotoxicity was assessed using the germination index of rocket seeds. The results showed efficiency in coagulation, since turbidity removal of over 90% was observed for chitosan, tannins and PAC, except for chitosan in sample 1, which showed 75%. In relation to the pH tests, a decrease in the pH of the decanted water was observed in all the samples when compared to the pH of the raw water. The use of PAC and chitosan as coagulants resulted in a greater variation in pH, from 6.88 ± 0.03 (raw water sample 3) to 6.59 ± 0.03 (PAC) and 6.35 ± 0.04 (chitosan). On the other hand, the use of tannins led to a smaller variation, of 6.78 ± 0.04 , 6.72 ± 0.04 and 6.74 ± 0.05 , respectively for Acquapol C1 18, Acquapol Plus and Tanfloc. However, the decrease in pH in the samples after the addition of each coagulant was not significant, as the pH remained within the ideal range for each coagulant, thus contributing to coagulation. COD was highest when using tannins (Acquapol C1 18 and Tanfloc) and chitosan as coagulants, while the lowest values were observed when using PAC and the Acquapol Plus tannin. In the test of the phytotoxic potential of the sludge generated, the rocket seeds placed in the sludge containing tannin had a germination index (GI) of over 100%, classifying the sludge from the use of tannin as a material that enhances germination and plant root growth. The GI of seeds placed in sludge containing chitosan was 95%, indicating no phytotoxicity, and the lowest GI obtained was for PAC, at 77%, classifying aluminum as moderately phytotoxic.

Keywords: Coagulation; tannins; chitosan; aluminum polychloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação por tamanho de materiais comumente presentes em água naturais..	13
Figura 2 - Etapas do tratamento de água na ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul.....	14
Figura 3 - Equipamento de <i>jar test</i>	16
Figura 4 - Diagrama esquemático ilustrando os mecanismos de coagulação.....	17
Figura 5 - Esquema demonstrando a adição de produto químico seguida de mistura rápida e posteriormente a mistura lenta (formação de flocos)	18
Figura 6 - Principais espécies de alumínio e ferro em solução.....	19
Figura 7 - Possível estrutura do PAC considerando a proporção $Al_2Cl_n(OH)_{6-n}$	20
Figura 8 - Reação de desacetilação alcalina da quitina e conversão em quitosana	22
Figura 9 - Reação de protonação parcial dos grupos amino da unidade monomérica da quitosana em meio ácido	23
Figura 10 - Principais monômeros da acácia negra (R1, R2 = H ou OH).....	24
Figura 11 - Obtenção de tanino catiônico polimérico via reação de Mannich (R1, R2 = H ou OH).	25
Figura 12 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 1	34
Figura 13 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 1	35
Figura 14 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 2	35
Figura 15 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 2.....	36
Figura 16 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 3	36
Figura 17 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 3	38
Figura 18 - Ensaio de <i>jar test</i> da amostra 2 na etapa de coagulação/floculação: PAC (1), Acquapol C1 18 (2), Acquapol Plus (3), Tanfloc (4), quitosana (5) e o último jarro não foi adicionado coagulante (6).....	40
Figura 19 - Ensaio de <i>jar test</i> da amostra 2 na etapa de decantação: PAC (1), Acquapol C1 18 (2), Acquapol Plus (3), Tanfloc (4), quitosana (5), e o último jarro não foi adicionado coagulante (6).	40
Figura 20 - Germinação das sementes de rúcula (<i>Eruca sativa</i>) após 7 dias: controle (placa 1), Acquapol C1 18 (placa 2), Tanfloc (placa 3), quitosana (placa 4), Acquapol Plus (placa 5) e PAC (placa 6).	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites permitidos de alguns padrões de potabilidade.....	13
Tabela 2 - Valores de turbidez e alcalinidade total da água bruta	27
Tabela 3 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de <i>jar test</i> na amostra 1....	28
Tabela 4 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de <i>jar test</i> na amostra 2....	29
Tabela 5 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de <i>jar test</i> na amostra 3....	29
Tabela 6 - Condições operacionais do programa [1] do equipamento de <i>jar test</i> da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul.....	30
Tabela 7 - Classificação das amostras de água bruta 1, 2 e 3.....	33
Tabela 8 - Valores de pH da água bruta e decantada utilizando o PAC, taninos e quitosana como coagulantes (amostras 1, 2 e 3).	42
Tabela 9 - Quantidade total de sementes germinadas em cada dispersão de lodo.....	44
Tabela 10 - Alongamento médio das raízes das plantas	45
Tabela 11 - Índice de germinação das sementes de rúcula.	45
Tabela 12 - Classificação de fitotoxicidade	46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 PADRÕES DE POTABILIDADE DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO.....	12
2.2 ETAPAS DO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	14
2.2.1 Ensaio de <i>jar test</i>	15
2.2.2 Demanda química de oxigênio.....	16
2.3 COAGULANTES E MECANISMOS DE COAGULAÇÃO	16
2.4 DESVANTAGENS DOS COAGULANTES DE SAIS INORGÂNICOS.....	20
2.4.1 Demanda química de oxigênio.....	20
2.5 COAGULANTES DE FONTES NATURAIS.....	21
2.5.1 Quitosana.....	22
2.5.2 Taninos da acácia negra.....	23
3. OBJETIVOS.....	26
3.1 OBJETIVO GERAL	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAIS	26
4.2 MÉTODOS	27
4.2.1 Preparação dos coagulantes.....	27
4.2.2 Preparação do PAC	27
4.2.3 Ensaio de <i>jar test</i>	27
4.2.4 Teste de turbidez.....	30
4.2.5 Teste de pH.....	30
4.2.6 Teste de alcalinidade total.....	31
4.2.7 Análise da demanda química de oxigênio.....	31
4.2.8 Teste do potencial fitotóxico do lodo.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	32
5.2 ENSAIOS DE TURBIDEZ.....	33
5.3 TESTE DE pH.....	41
5.4 ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	43
5.5 TESTE DO POTENCIAL FITOTÓXICO DO LODO	43

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
7. PERSPECTIVAS	48
REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por água potável incentiva a busca por agentes químicos mais eficientes e economicamente viáveis nas estações de tratamento de água (ETAs). Os recursos hídricos superficiais apresentam substâncias que ocasionam cor e turbidez para a água e podem ser de diferentes tamanhos, como por exemplo os colóides, que compreendem partículas em suspensão com diâmetro entre 10 nm e 10 μm (VANLOON; DUFFY, 2000; TSE *et al.*, 2011).

Para remoção das suspensões coloidais e conseqüente diminuição da cor e turbidez da água, realiza-se o processo de coagulação. De acordo com Grehs e colaboradores (2019), a coagulação é um processo físico-químico que reduz o potencial repulsivo da dupla camada elétrica coloidal através da utilização de um reagente coagulante. Em uma ETA, o coagulante é um agente químico de grande importância, visto que desestabiliza as suspensões coloidais, promovendo a agregação de sólidos em suspensão e, conseqüentemente, resulta na formação de flocos que podem ser separados por sedimentação (GREHS *et al.*, 2019).

Para desestabilizar as suspensões coloidais utiliza-se, há muitos anos, coagulantes não biodegradáveis, como o policloreto de alumínio (PAC). Contudo, apesar da eficiência coagulante dos coagulantes inorgânicos e sintéticos, esses agentes também apresentam muitas desvantagens e malefícios para a saúde humana (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Em relação a síntese do PAC, e consoante a Lima Júnior e Abreu (2018), uma de suas patentes de síntese envolve o uso de ácido clorídrico (HCl), altamente corrosivo e volátil, alumínio metálico (Al) e alumina (Al_2O_3). Além disso, outra problemática envolvendo o uso de coagulantes a base de sais inorgânicos está relacionada a impactos ambientais, como o elevado volume de lodo contaminado por alumínio gerado ao final do tratamento de água. E alguns estudos apontam o surgimento de doenças neurodegenerativas como Parkinson e doença de Alzheimer devido à exposição humana a este metal, que é transportado pela rede de distribuição de água.

Mediante a problemática apresentada, o desenvolvimento de novos estudos sobre coagulantes que forneçam uma alternativa sustentável aos coagulantes convencionais vem crescendo e ganhando cada vez mais espaço, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais (CARVALHO, 2008). Dessa forma, dentre os coagulantes que apresentam uma alternativa aos convencionais, pode-se citar a quitosana e derivados de taninos da acácia negra, ambos obtidos de fontes naturais, sendo que o emprego da quitosana com esta finalidade tem apresentado interesse crescente para o tratamento de águas de abastecimento devido a sua eficiência (LIMA

JÚNIOR; ABREU, 2018).

Em suma, tendo em vista a variedade de coagulantes com resultados promissores na literatura, a presente pesquisa tem como objetivo comparar a eficiência da quitosana e taninos da acácia negra com o coagulante largamente utilizado nas estações de tratamento de água, o PAC.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PADRÕES DE POTABILIDADE DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

A água é fundamental para a vida e é necessário estar disponível em quantidade e qualidade suficiente para a população. Entretanto, as ações antrópicas ocasionam a poluição da água, como por exemplo a falta da mata ciliar, que resulta na promoção de uma água mais turva, necessitando de maior quantidade de produtos químicos para seu tratamento (CARVALHO, 2008).

Em relação a definição de água para consumo humano, água potável e padrão de potabilidade, a Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021, estabelece que (BRASIL, 2021):

- I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;
- II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido neste Anexo e que não ofereça riscos à saúde;
- III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos para os parâmetros da qualidade da água para consumo humano, conforme definido neste Anexo.

Dessa forma, para obter o conjunto de valores permitidos para os parâmetros da qualidade da água é necessário realizar as etapas de tratamento na estação de tratamento de água (ETA). A Tabela 1 apresenta os limites permitidos de alguns padrões de potabilidade para água tratada.

Tabela 1 - Limites permitidos de alguns padrões de potabilidade.

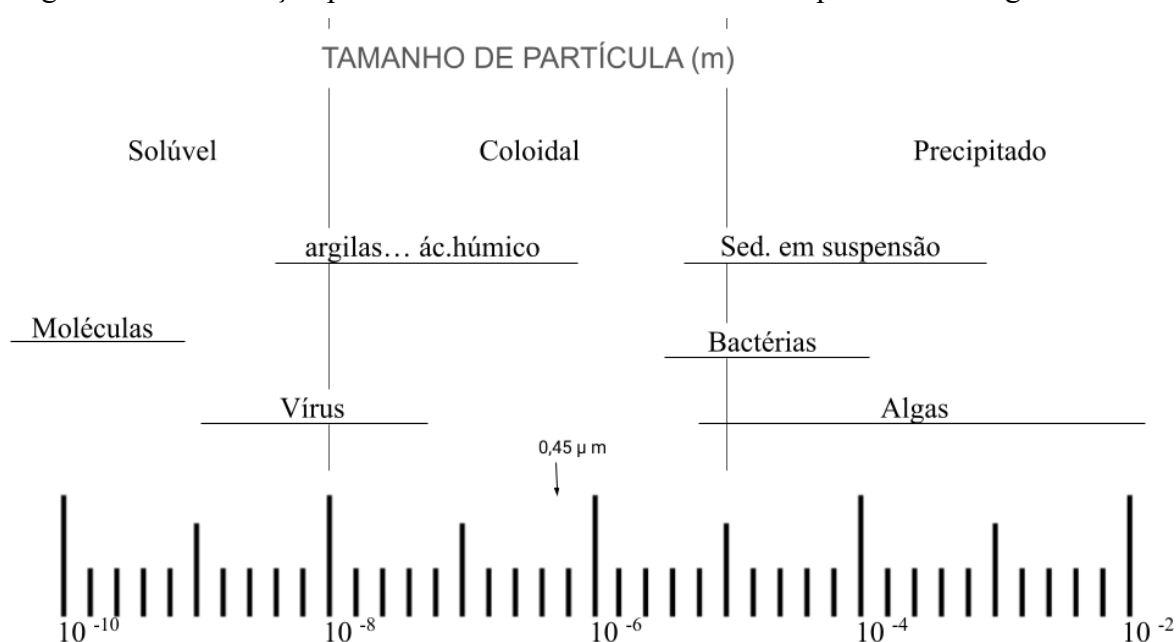
Parâmetro	Limite permitido da água tratada
Absorbância ($\lambda - 254 \text{ nm}$)	-
Coliformes totais	Ausência em 100 mL
Escherichia coli	Ausência em 100 mL
Cor aparente (uH)	15
Potencial Hidrogeniônico	6,0 a 9,5
Turbidez* (uT)	5,0
Cloro (mg L^{-1})	0,2 a 2,0
Flúor (mg L^{-1})	1,5
Nitrato (mg L^{-1})	10
Sólidos Totais (mg L^{-1})	-
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-

Fonte: Adaptado da Portaria GM/MS nº 888/2021.

Nota: *Turbidez para água tratada no sistema de distribuição.

Em relação aos parâmetros, a turbidez de águas naturais refere-se a um dos principais parâmetros físico-químicos avaliados em uma ETA e, de acordo com Lima Júnior e Abreu (2018), caracteriza-se pela presença de materiais em suspensão (argila, lodo, esgotos sanitários/industriais, matéria orgânica e micro-organismos em excesso) que provocam a absorção e/ou dispersão da luz e, como resultado, conferem cor às águas naturais. Esses materiais presentes nos recursos hídricos possuem diferentes tamanhos e são apresentados em três categorias: solúvel, coloidal e precipitado, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação por tamanho de materiais comumente presentes em água naturais.



Fonte: Adaptado de VANLOON e DUFFY, 2000.

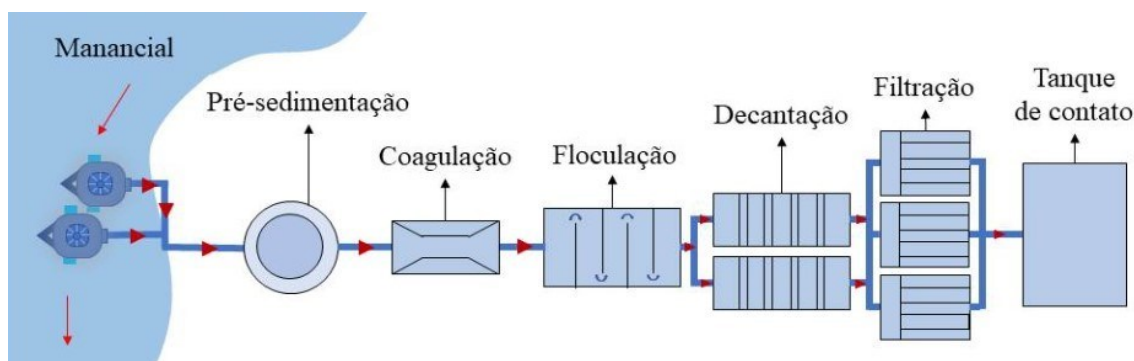
Como observado, os colóides estão na faixa de diâmetro de 10 nm e 10 μ m e de acordo com Tse e colaboradores (2011), as partículas coloidais presentes em águas naturais geralmente têm superfícies carregadas negativamente, causando repulsão entre as partículas, o que inibe a agregação em partículas maiores que podem ser removidas por gravidade. Nesse caso, para aumentar a cinética de agregação de partículas, utiliza-se o coagulante na água, que apresenta cargas positivas para desestabilizar as suspensões coloidais, promovendo a agregação de sólidos em suspensão.

Uma etapa de grande importância nas ETAs é a coagulação, caso esta etapa não apresente êxito, todas as demais estarão prejudicadas, podendo acarretar o descarte de toda a água da ETA, por não atingir os padrões de potabilidade. Em geral, todas as etapas pertencentes ao tratamento de água possuem importância, porém, como mencionado, a coagulação agrega maior influência para obter-se um processo de tratamento de excelência (CARVALHO, 2008).

2.2 ETAPAS DO TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica e microrganismos. As etapas de tratamento de água convencional de uma ETA são divididas em: captação da água bruta, coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de acidez (DI BERNARDO, 2003). A Figura 2 apresenta as etapas do tratamento de água da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul, apresentando todas as etapas fundamentais citadas anteriormente. Porém, como observado, comporta também um pré-sedimentador (etapa anterior à coagulação), que apresenta o intuito de diminuir a presença de partículas e conseqüentemente, a turbidez, auxiliando no processo de tratamento de água. Ademais, as etapas de desinfecção, fluoretação e correção de acidez ocorrem no tanque de contato (reservatório) (SAMAE, 2024).

Figura 2 - Etapas do tratamento de água na ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul.



Fonte: Adaptado de SAMAE, 2024.

A captação da água geralmente é realizada em águas superficiais, que se refere a rios, lagos, canais, entre outros, visto que são as águas de mais fácil captação, comparado às águas subterrâneas. As águas superficiais apresentam elevadas quantidades de materiais em suspensão, elevada carga orgânica e baixo teor de sais dissolvidos, podendo apresentar variações em sua qualidade dependendo das ações antropológicas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Após a captação da água, utiliza-se o coagulante para realizar a etapa de remoção da turbidez, onde ocorre a desestabilização das partículas presentes na água bruta e aumentam a probabilidade de choques entre elas (GREHS *et al.*, 2019). Ressalta-se que em uma ETA é necessário a realização de ensaios de *jar test* (ou teste de jarros) para controle da dosagem de coagulante no tratamento de água.

Em seguida, ocorre a floculação (formação de flocos) para posteriormente realizar a sedimentação (remoção da turbidez). A água será filtrada para remoção de partículas e realiza-se a desinfecção com cloro para eliminação de microrganismos patogênicos. Em suma, a próxima etapa é a fluoretação que possui a finalidade de combater a cárie e posteriormente a correção da acidez para prevenir a corrosão e incrustação nos encanamentos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.2.1 Ensaio de *jar test*

O *jar test* é um teste utilizado para determinar as condições ótimas de operação no tratamento físico-químico, que corresponde a um simulador de bancada para as fases de coagulação, floculação e decantação (Figura 3) (BARTIKO; JULIO, 2015). Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), o projeto das unidades de mistura rápida e de floculação de uma estação de tratamento deve se basear em resultados experimentais realizados em instalações com reatores estáticos (*jar test*). Portanto, a partir do *jar test* é possível determinar a dosagem correta de coagulante visualizando a formação de flocos nos jarros e posterior decantação.

Após a adição do coagulante, ocorrem processos de mistura rápida e lenta, e o equipamento *jar test* simula essas etapas. A mistura rápida tem objetivo de misturar o coagulante na água para a ocorrência da desestabilização das partículas e após a mistura rápida, ocorre uma mistura com velocidade mais baixa (mistura lenta). A mistura lenta tem o intuito de favorecer a agregação das partículas desestabilizadas, ou seja, formação dos flocos (floculação). É possível programar no equipamento de *jar test* o processo de mistura lenta e rápida para simular exatamente o que ocorre na estação de tratamento de água (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Figura 3 - Equipamento de *jar test*.

Fonte: Autora, 2024.

2.2.2 Demanda química de oxigênio

O teste da demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas superficiais e residuárias, propiciando uma avaliação da eficiência do processo de tratamento. Ressalta-se que a resolução do CONAMA 357/05 não apresenta referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, entretanto, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

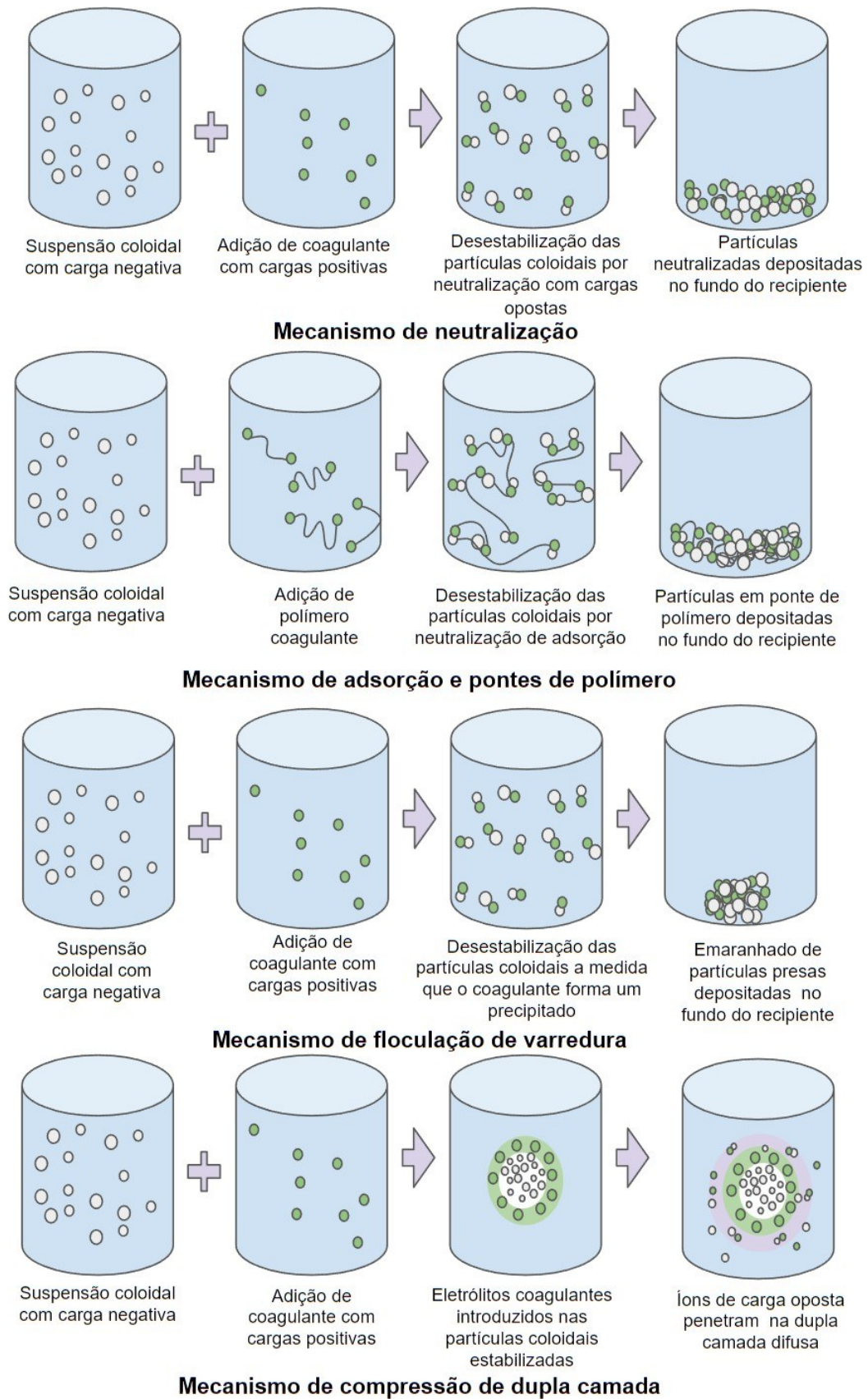
A DQO refere-se à quantidade de oxigênio dissolvido para oxidar a matéria orgânica e inorgânica presentes em águas superficiais e residuárias por meio de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido (H_2SO_4). Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio em meio ácido (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

2.3 COAGULANTES E MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

Os principais coagulantes utilizados nas ETAs são, de acordo com Lima Júnior e Abreu (2018), sais inorgânicos, como sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), cloreto férrico ($FeCl_3$), sulfato ferroso ($FeSO_4$) e PAC ($Al_2Cl_n(OH)_{6-n}$).

Referente ao mecanismo de coagulação, a teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) foi desenvolvida para explicar a estabilidade cinética coloidal, de forma que, a coagulação e floculação se inicia quando a barreira da energia de DLVO é eliminada. Os quatro mecanismos principais para desestabilizar os colóides durante a coagulação incluem: neutralização de cargas, adsorção e pontes de polímeros, floculação de varredura e, compressão de dupla camada (Figura 4) (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

Figura 4 - Diagrama esquemático ilustrando os mecanismos de coagulação.



Fonte: Adaptado de OWODUNNI; ISMAIL, 2021.

No caso do mecanismo de neutralização, ocorre a neutralização da carga negativa do colóide através do uso de cátions metálicos hidrolisados ou polímeros orgânicos catiônicos. Esse método envolve a desestabilização das partículas suspensas usando íons com carga oposta, propiciando a floculação à medida que os colóides suspensos se aglomeram para formar flocos maiores (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

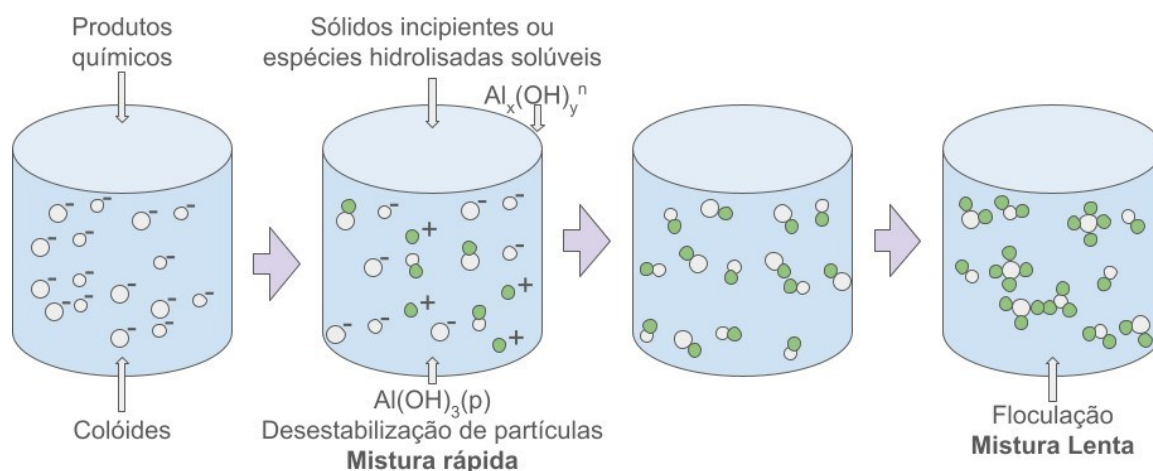
No mecanismo de adsorção e pontes de polímero, os polímeros coagulantes de cadeia longa se ligam à superfície dos colóides por adsorção, desestabilizando as partículas coloidais e resultando em aglomerados de macroflocos à medida que as partículas coloidais são unidas por meio de pontes (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

Na compressão da dupla camada, de acordo com Owodunni e Ismail (2021), apresenta altas concentrações de compostos salinos (eletrólitos) na suspensão coloidal, os íons adicionados carregando cargas opostas penetram na dupla camada difusa que envolve os colóides, fazendo com que aumentem em densidade e diminuam de volume

Na varredura ocorre a desestabilização dos colóides à medida que o coagulante forma um precipitado, provocando o arraste desses colóides que ficam aprisionados e depositados no fundo do recipiente (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

Como mencionado anteriormente (seção 2.2.1), nas ETAs ocorre o processo de mistura rápida e lenta, resultando na formação dos flocos (Figura 5).

Figura 5 - Esquema demonstrando a adição de produto químico seguida de mistura rápida e posteriormente a mistura lenta (formação de flocos).

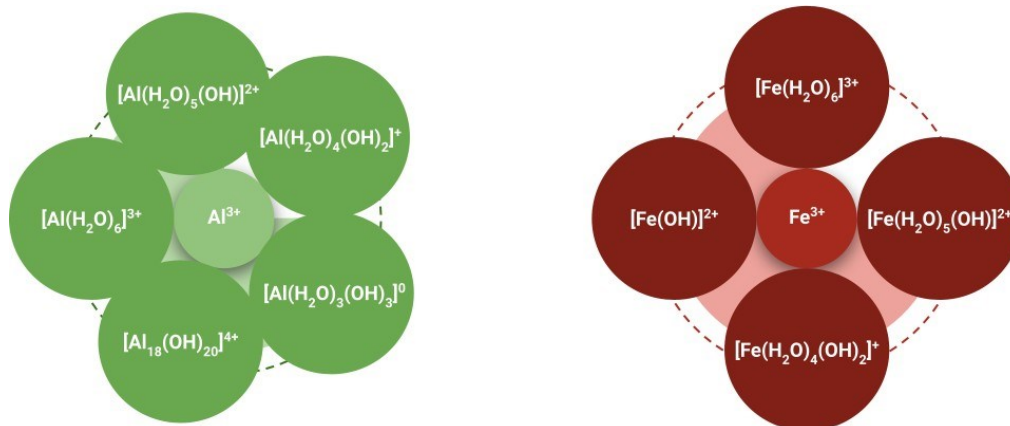


Fonte: Adaptado de DI BERNARDO; DANTAS, 2005.

Após adição do coagulante na água, ocorre a formação do produto de hidrólise do coagulante. Para que ocorra a desestabilização de partículas coloidais é necessário a interação dessas partículas presentes na água bruta com os produtos de hidrólise do coagulante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Na Figura 6 estão ilustrados os coagulantes de alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{3+}) formados em solução e, consoante a Lima Júnior e Abreu (2018), são resultado de sucessivas reações de hidrólise e formação de aquocomplexos mono e polinucleares, com centros metálicos trivalentes de alumínio e ferro.

Figura 6 - Principais espécies de alumínio e ferro em solução.



Fonte: Adaptado de Howe *et al.*, 2016.

Alguns fatores exercem influência significativa nos mecanismos de coagulação, como o pH e a alcalinidade da água bruta, que apresentam correlação entre si. O pH refere-se à concentração do íon hidrogênio, que expressa a intensidade de uma condição ácida ou alcalina, enquanto a alcalinidade representa a capacidade da água em neutralizar ácidos, demonstrando a sua capacidade tamponante (KOWATA; RIBEIRO; TELLES, 2010). Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (HO^-). Os íons bicarbonato e carbonato são os agentes responsáveis pelo tamponamento do pH e referem-se à alcalinidade total da água, que é expressa em termos de carbonato de cálcio (CAVALCANTE; SÁ, 2010). Ademais, a correlação entre pH e alcalinidade é observada na distribuição entre as três formas de alcalinidade (bicarbonatos, carbonatos, hidróxidos), visto que as três formas são em função do pH. Conforme Brasil (2006), para $\text{pH} > 9,4$, a alcalinidade se apresenta na forma de hidróxidos e carbonatos, em pH entre 8,3 e 9,4, são os carbonatos e bicarbonatos e pH entre 4,4 e 8,3 apenas bicarbonatos.

A alcalinidade da água bruta apresenta importância na coagulação pois os coagulantes comumente utilizados são doadores de prótons em solução (KOWATA; RIBEIRO; TELLES, 2010). Em relação ao pH, de acordo com Okuda e colaboradores (2001), a atividade de coagulação é fortemente influenciada pelo pH da água a ser tratada, devido ao fato de que os componentes ativos no extrato do coagulante carregarem uma carga.

2.4 DESVANTAGENS DOS COAGULANTES DE SAIS INORGÂNICOS

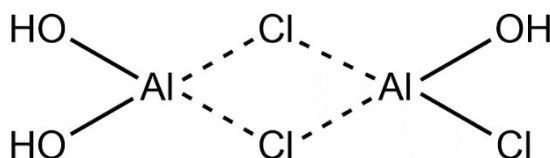
Evidencia-se que o uso de coagulantes à base de sais inorgânicos aponta desvantagens e malefícios para a saúde humana e meio ambiente. Os resíduos gerados no processo de tratamento de água apresentam hidróxidos metálicos não biodegradáveis, no caso, o lodo obtido apresenta potencial ecotoxicológico e necessita de tratamento e disposição ambientalmente corretos. Além disso, a porcentagem de alumínio que permanece na água após o tratamento é direcionada na rede de distribuição e está relacionado com doenças neurodegenerativas como Parkinson e doença de Alzheimer (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Outros estudos apontam os malefícios à saúde humana devido à exposição ao alumínio na água. Rondeau e colaboradores (2008) realizaram um estudo investigativo durante 15 anos com pessoas expostas a dosagens de 0,1 mg L⁻¹ de alumínio na água de abastecimento, e concluíram haver relação direta com o surgimento de casos de declínio cognitivo e demência. Dessa forma, tendo em vista as problemáticas dos coagulantes de sais inorgânicos, busca-se cada vez mais estudos que contemplem coagulantes com propostas ambientalmente mais corretas.

2.4.1 Coagulante policloreto de alumínio

O PAC é um coagulante polimérico inorgânico pré-hidrolisado com fórmula geral Al₂Cl_n(OH)_{6-n} (Figura 7) (WANG *et al.*, 2022).

Figura 7 - Possível estrutura do PAC considerando a proporção Al₂Cl_n(OH)_{6-n}.



Fonte: Adaptada de WANG *et al.*, 2022.

Este coagulante é produzido pela reação controlada de sais de alumínio com uma base e, ao ser adicionado à água, ocorre a sua hidrólise, formando espécies que promovem a coagulação, como: Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃ e Al(OH)₄⁻, bem como um dímero (Al₂(OH)₂⁴⁺), um trímero (Al₃(OH)₄⁵⁺) e o tridecâmero (Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, frequentemente denotado por Al₁₃) (GAO *et al.*, 2005; KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020).

Entre as espécies de hidrólise do PAC, pesquisadores acreditam que a estrutura Al₁₃, também conhecida como Al₁₃-Keggin, refere-se ao ácido de Lewis catiônico mais estável e eficiente no processo de tratamento de águas residuais, sendo composta principalmente por sítios de alumínio octaédricos (Al(O)₆) e tetraédricos (Al(O)₄) (WANG *et al.*, 2022). Tendo em

vista a presença de carga positiva na estrutura Al_{13} -Keggin, o coagulante PAC pode atuar através do mecanismo de neutralização de carga, pois o alumínio catiônico interage eletrostaticamente com a matéria orgânica natural, que apresenta carga superficial negativa, formando produtos insolúveis com carga neutra (YANG *et al.*, 2016).

O PAC é caracterizado pelo seu grau de neutralização (r), ou basicidade, conforme Equação 1 (KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020).

$$r = \frac{[OH^-]}{[Al_T]} \quad (1)$$

Onde $[OH^-]$ refere-se a base adicionada durante a produção e $[Al_T]$ é o alumínio total disponível. A basicidade do PAC pode variar de 15 a 85% (m/m), sendo acima de 60% considerado de alta basicidade. Em relação a variação do pH da água, quando comparado com o sulfato de alumínio, o baixo efeito no pH com adição do PAC deve-se à alta basicidade do coagulante. Ressalta-se que a basicidade é inversamente proporcional ao consumo de alcalinidade, dessa forma, quanto maior a basicidade do coagulante, ocorrerá um baixo consumo de alcalinidade do meio, propiciando a baixa variação do pH (KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020).

Entretanto, apesar do PAC apresentar um efeito no pH menor que os sais de ferro e alumínio, também reduz o pH da água (HOWE *et al.*, 2016). O pH é importante para a eficiência na coagulação, pois cada coagulante apresenta uma faixa de pH ideal para operar. No caso do PAC, a faixa ideal de pH para coagulação está entre 6,0 e 7,5 (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). Tendo em vista os malefícios para a saúde causados pelo alumínio, além das problemáticas no tratamento de água, a substituição dos coagulantes a base de alumínio por coagulantes obtidos de fontes naturais apresenta diversas vantagens (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

2.5 COAGULANTES DE FONTES NATURAIS

Uma alternativa viável para o tratamento de água é a utilização de coagulantes de fontes naturais. Estas alternativas apresentam vantagens, incluindo alta disponibilidade da matéria-prima, não apresentam riscos à saúde humana, baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição, lodo biodegradável e diminuição de até cinco vezes do volume de lodo gerado no processo. Além disso, reduzem custos e perigos nos processos de tratamento de água e estimulam o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis (LIMA JÚNIOR;

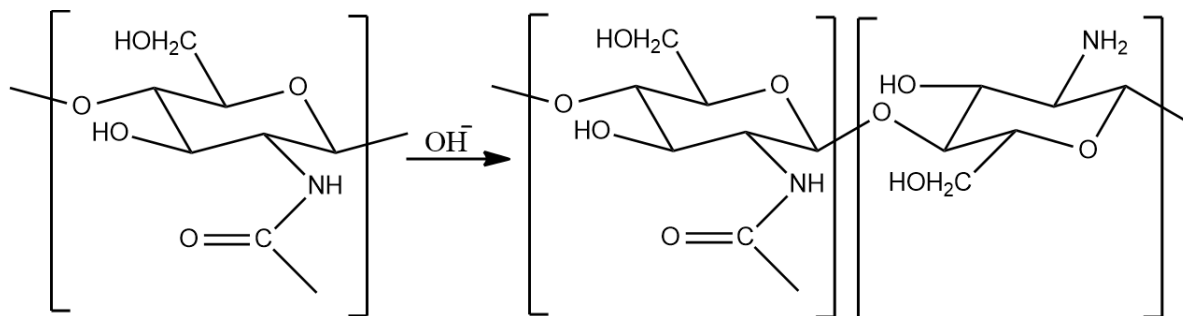
ABREU, 2018).

De acordo com Zara e colaboradores (2012), os polímeros, quando obtidos de fontes naturais, são produtivos, altamente biodegradáveis e suscetíveis de fornecer água tratada sem alteração de pH. Em contrapartida, os coagulantes de sais inorgânicos alteram o pH, ocasionando maior uso de alcalinizantes para correção ao final do processo de tratamento de água. A quitosana e taninos da acácia negra são alguns exemplos de coagulantes obtidos de fontes naturais.

2.5.1 Quitosana

A quitosana é um polímero derivado desacetilado da quitina, um polímero natural. A quitina, poli(β -(1 \rightarrow 4)-*N*-acetil-D-glucosamina), é o segundo biopolímero mais abundante, atrás apenas da celulose e se encontra nos exoesqueleto de artrópodes ou nas paredes celulares de fungos e leveduras. A quitosana é obtida através da reação de desacetilação em meio alcalino da quitina (Figura 8), é um copolímero linear formado por unidades de D-glucosamina e *N*-acetil-D-glucosamina (RINAUDO, 2006).

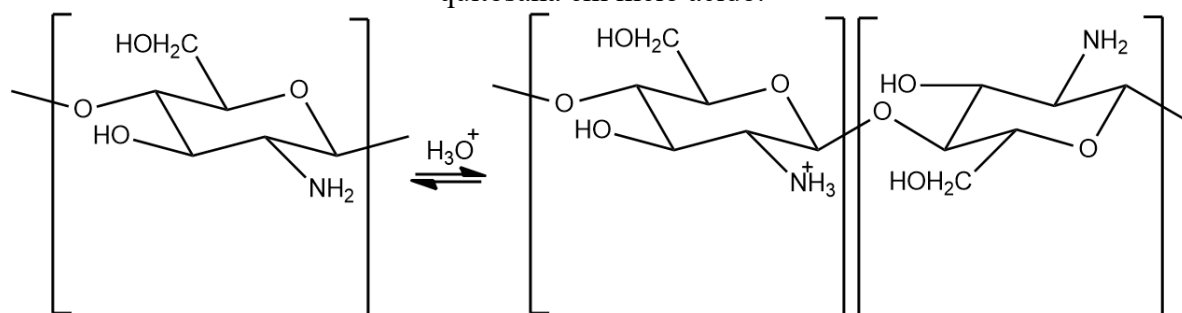
Figura 8 - Reação de desacetilação alcalina da quitina e conversão em quitosana.



Fonte: Adaptado de RINAUDO, 2006.

A quitosana, por possuir grupo amino, possibilita a obtenção de polieletrólitos catiônicos com alta densidade de carga, dessa forma, sua estrutura polimérica apresenta vários grupos amino livres que são protonados em meio ácido, conforme apresentado na Figura 9 (YANG *et al.*, 2016).

Figura 9 - Reação de protonação parcial dos grupos amino da unidade monomérica da quitosana em meio ácido.



Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2016.

Através da cationização da quitosana, resulta em um polieletrólito catiônico, este polímero interage com os colóides presentes nos contaminantes das águas, que na maioria apresentam cargas superficiais negativas, atuando como coagulante por meio de mecanismo de neutralização de carga e efeitos de ponte (YANG *et al.*, 2016).

No mecanismo de neutralização de carga, ocorre a desestabilização das partículas coloidais por neutralização com cargas opostas, ocasionando a decantação das partículas devido a formação dos flocos. Observa-se também o mecanismo de adsorção e pontes de polímero devido a estrutura polimérica da quitosana (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

A estrutura da quitosana apresenta sítios doadores e receptores de prótons (H^+ /- NH_2), entretanto, devido a disponibilidade de cátions no meio da solução ácida, o deslocamento do equilíbrio para formação da espécie protonada é favorecido. Dessa forma, um menor valor de pH do meio aumenta o grau de protonação e em pH igual a 3,0, os grupos aminos são completamente protonados (LIMA JUNIOR; ABREU, 2018).

No estudo de Spinelli (2001), que avaliou a eficácia da quitosana como coagulante, verificou que a faixa ideal de pH para coagulação é de 6,35-6,70. Por outro lado, nos estudos de Divakaran e Pillai (2002), foi constatado que a faixa ideal de pH para coagulação é de 7,0-7,5 e a eficácia cai rapidamente em um pH mais alto.

A estrutura catiônica da quitosana apresenta crescente uso como coagulante para tratamento de água, além de aplicações industriais nas áreas de engenharia, biomédica, química, farmacêutica, cosmética, têxtil, alimentar, biotecnologia e ambiental (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009).

2.5.2 Taninos da acácia negra

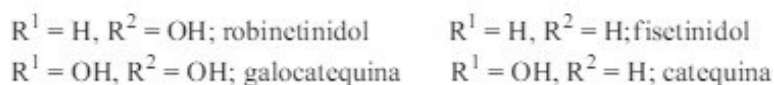
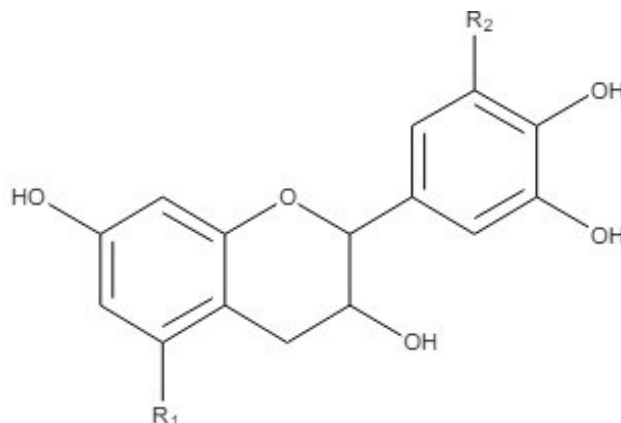
Os taninos são polifenóis naturais solúveis em água com massas molares na faixa de 500–3000 $g\ mol^{-1}$. Estão presentes em diversas espécies vegetais, sendo encontrados em folhas,

frutos, raízes e cascas, sendo o composto mais abundante em plantas após a celulose, hemicelulose e lignina (IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021).

São extraídos com água, não necessitando do uso de solventes orgânicos, através de procedimentos convencionais sólido-líquido e métodos avançados de extração, como extração com fluido supercrítico, extração com líquido pressurizado, extração assistida por ultrassom e por micro-ondas. Além da ampla disponibilidade de matéria prima, o uso de materiais a base de tanino cresceu devido à alta capacidade quelante, grupos hidroxila abundantes e muitas formas de modificação química. Dentre as fontes de taninos mais utilizadas, cita-se a acácia negra (*Acacia mearnsii*) e quebracho (*Schinopsis lorentzii*) (LEIVISKÄ; SANTOS, 2023).

Em relação a acácia negra, os principais monômeros isolados são a galocatequina e o robinetidinol, ilustrados na Figura 10. A extração é principalmente realizada através da casca, que apresenta cerca de 20 a 30% de taninos (MANGRICH *et al.*, 2014).

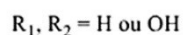
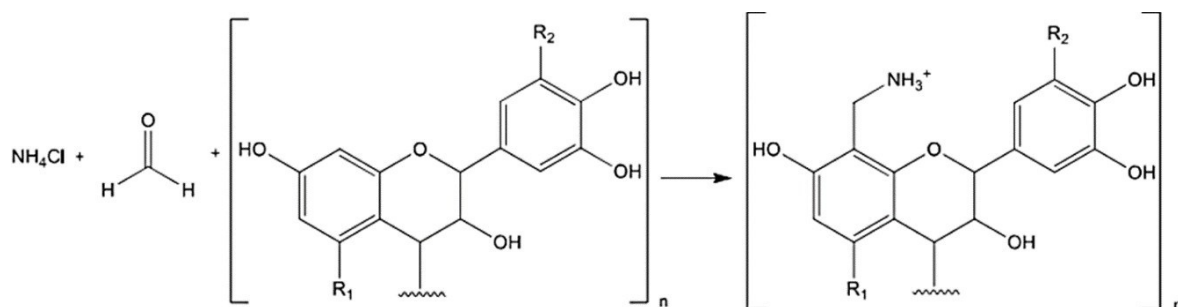
Figura 10 - Principais monômeros da acácia negra (R1, R2 = H ou OH).



Fonte: MANGRICH *et al.*, 2014.

Através da cationização de extratos de taninos, obtém-se coagulantes catiônicos que são capazes de desestabilizar as cargas negativas dos colóides presentes nas águas. A cationização se refere à obtenção da estrutura com cargas positivas e é realizada pela reação de Mannich. Esta reação envolve um aldeído, um aminocomposto ou cloreto de amônio e o extrato de tanino (Figura 11). A primeira etapa da síntese é a formação de um cátion imínio ($CH_2=NHR_2^+$) pela reação entre o aldeído fórmico e o cloreto de amônio (ou uma amina), em temperaturas que variam entre 50 a 100 °C. Posteriormente, o cátion imínio é inserido no anel, resultando no tanino modificado com natureza catiônica, uma vez que existe um único grupo amina terciária por monômero (LEIVISKÄ; SANTOS, 2023).

Figura 11 - Obtenção de tanino catiônico polimérico via reação de Mannich (R₁, R₂ = H ou OH).



Fonte: MANGRICH *et al.*, 2014.

Os taninos catiônicos poliméricos são utilizados como coagulantes e em relação ao mecanismo de coagulação, de acordo com Ibrahim e colaboradores (2021), os mecanismos de neutralização de cargas e adsorção e pontes de polímero estão relacionados com coagulantes poliméricos derivados de plantas devido à sua estrutura de cadeia longa que aumenta a disponibilidade de locais desocupados.

O mecanismo de neutralização de cargas ocorre nesse processo de coagulação, pois os taninos modificados apresentam cargas contrárias aos colóides presentes nas águas, ou seja, grupos amino carregados positivamente neutralizam os colóides carregados negativamente, desestabilizando-os. Quando não há mais a repulsão elétrica dos colóides, as partículas se interligam nas longas cadeias poliméricas, formando flocos densos, ocasionando a decantação (IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021).

Os coagulantes à base de taninos apresentam diversas vantagens quando comparados aos coagulantes inorgânicos à base de alumínio. Dentre elas, pode-se destacar a baixa variação do pH da água, dessa forma não consomem a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo que são efetivos numa ampla faixa de pH (4,5-8,0) (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Ressalta-se que os coagulantes Tanfloc e Acquapol são dois exemplos de coagulantes à base de taninos provenientes da acácia negra, produzidos pelas empresas Tanac e Seta, respectivamente.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a eficiência do uso de coagulantes no tratamento de água para consumo humano e comparar com o PAC, através de ensaios de *jar test* e avaliação dos parâmetros da água tratada e do lodo gerado.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a ação coagulante da quitosana e de coagulantes a base de taninos (Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc);
- Realizar o ensaio de *jar test* utilizando a quitosana e derivados de taninos como coagulantes e comparar com o ensaio do PAC;
- Utilizar 3 amostras de água bruta com parâmetros de turbidez e alcalinidade distintos nos ensaios de *jar test*;
- Verificar e comparar a turbidez e pH da água bruta e decantada utilizando o PAC, quitosana e taninos como coagulantes;
- Realizar a análise da demanda química de oxigênio (DQO) da água bruta, água decantada utilizando o PAC, quitosana e taninos como coagulantes;
- Verificar o potencial fitotóxico do lodo gerado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Em relação aos coagulantes utilizados, a quitosana (média massa molar com 76% de desacetilação) foi adquirida da Sigma-Aldrich, o coagulante Acquapol C1 18 e Acquapol Plus foram fornecidos como doação pela empresa Seta e o coagulante Tanfloc pela empresa Tanac.

O Acquapol C1 18 apresenta concentração mínima de 18% (m/m) de tanino e o Aquapol Plus possui em sua composição taninos e PAC, apresentando 14,4-16,5% (m/m) de tanino e aproximadamente 0,5% (m/m) de PAC. A concentração de tanino no Tanfloc é de 32% (m/m).

O PAC (marca Ambientaly) e a água bruta foram cedidos pelo laboratório da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul, além da disponibilidade do espaço do laboratório para realização dos ensaios de *jar test* (marca MILAN), teste de turbidez (marca HACH), pH (marca THERMO ORION) e análise da DQO (marca HACH).

Em relação à água bruta, para o estudo comparativo da eficiência dos coagulantes preparou-se três amostras de água distintas, variando os parâmetros de turbidez e alcalinidade

total da água bruta (Tabela 2). A amostra 1 se refere a turbidez baixa e alcalinidade alta, a amostra 2 apresenta uma turbidez alta e alcalinidade alta e a amostra 3, turbidez alta e alcalinidade baixa.

Tabela 2 - Valores de turbidez e alcalinidade total da água bruta.

Parâmetros		
Amostra	Turbidez (NTU)	Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)
1	7,03 ± 1,37	25,1 ± 0,14
2	57,8 ± 3,11	25,2 ± 0,35
3	57,5 ± 3,54	15,8 ± 0,28

Fonte: Autora, 2024.

Ressalta-se que a amostra de água bruta coletada no laboratório da ETA Central refere-se à água advinda do sistema de captação da estação de tratamento de água (26°28'20.6" Sul; 49°06'02.8" Oeste), adquirida do rio Itapocu (rio de classe 2) (STEINBACH *et al.*, 2015). De acordo com a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os mananciais de água doce são classificados como Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. No caso da classe 2, a água pode ser destinada para consumo humano após tratamento convencional.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação dos coagulantes

Para as soluções de coagulantes derivados de taninos da acácia negra (Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc) realizou-se o preparo de 100 mL da solução de cada coagulante 1% (v/v) em água deionizada, conforme instrução sugerida pelos fabricantes. Para a quitosana utilizou-se a metodologia adaptada de Visentini e colaboradores (2020), sendo preparado 100 mL de solução de quitosana 1% em ácido acético 5% (m/v), com agitação à 400 rpm por aproximadamente 30 min.

4.2.2 Preparação do PAC

Em relação à solução do PAC, optou-se pelo preparo de 100 mL da solução do coagulante com concentração de 2% (v/v) em água deionizada, sendo a mesma concentração utilizada na ETA do SAMAE de Jaraguá do Sul.

4.2.3 Ensaio de *jar test*

Realizou-se o ensaio de *jar test* para os 4 coagulantes (Acquapol C1 18, Acquapol Plus,

Tanfloc e quitosana) e para o PAC, possibilitando a comparação. O ensaio foi executado em duplicata no laboratório da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul utilizando as amostras 1, 2 e 3 de água bruta.

Para o ensaio de *jar test*, completa-se os jarros de 2 L com água bruta e adiciona-se com auxílio de uma pipeta graduada diferentes concentrações de cada coagulante em cada jarro para obter a faixa de concentração. Determinou-se a faixa de concentração de cada coagulante para o ensaio de *jar test* através de ensaios prévios em béqueres de 1 L, adicionando quantidades da solução do coagulante na água bruta com uma pipeta graduada e agitando em seguida com auxílio de um bastão de vidro. A partir da observação da formação dos flocos no béquer, conseguiu-se uma faixa de coagulação para utilizar no equipamento de *jar test*. O *jar test* possui 6 jarros, dessa forma, possibilita a variação de até 6 concentrações do mesmo coagulante para verificar a eficiência.

Para o PAC foi utilizado 6 concentrações diferentes e no ensaio utilizando os taninos e quitosana, foi necessária uma faixa com 5 e 4 concentrações, respectivamente. As concentrações de coagulante nas amostras de água 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 3, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 3 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de *jar test* na amostra 1.

Coagulante	Concentração (ppm) de cada jarro					
	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Acquapol C1 18	10	15	25	35	45	-
Acquapol Plus	15	25	35	45	55	-
Tanfloc	10	15	25	35	45	-
Quitosana	0,5	1,0	1,5	2,0	-	-
PAC	10	15	20	25	30	35

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 4 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de *jar test* na amostra 2.

Concentração (ppm) de cada jarro						
Coagulante	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Acquapol C1 18	15	25	35	45	55	-
Acquapol Plus	25	35	45	55	65	-
Tanfloc	10	15	25	35	45	-
Quitosana	0,5	1,0	1,5	2,0	-	-
PAC	10	20	25	30	35	40

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 5 - Concentração de cada coagulante utilizada no ensaio de *jar test* na amostra 3.

Concentração (ppm) de cada jarro						
Coagulante	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Acquapol C1 18	15	25	35	45	55	-
Acquapol Plus	25	35	45	55	65	-
Tanfloc	10	15	25	35	45	-
Quitosana	0,5	1,0	1,5	2,0	-	-
PAC	10	20	25	30	35	40

Fonte: Autora, 2024.

Em relação às condições operacionais do equipamento de *jar test*, configura-se para o programa [1] apresentado na Tabela 6. Esse programa simula as mesmas condições de operação na ETA do SAMAE de Jaraguá do Sul em relação ao tempo de coagulação, floculação e decantação, além da velocidade de agitação das hastes de cada jarro.

Tabela 6 - Condições operacionais do programa [1] do equipamento de *jar test* da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul.

Etapas	Descrição da etapa
1	Agitação a 200 rpm por 10 segundos
2	Agitação por mais 10 segundos e adição do coagulante
3	Mistura rápida (545 rpm por 20 segundos)
4	Agitação a 38 rpm por 10 minutos
5	Agitação a 36 rpm por 10 minutos
6	Agitação a 36 rpm por 10 minutos
7	Agitação a 32 rpm por 10 minutos
8	Decantação (12 minutos)

Fonte: SAMAE, 2024.

4.2.4 Teste de turbidez

Para o teste de turbidez, utilizou-se o Manual Prático de Análise de água da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2023) e verificou-se a turbidez da água bruta e decantada. Após a finalização do ensaio de *jar test*, retira-se uma alíquota de água decantada de cada jarro para verificar a turbidez com o auxílio de um turbidímetro de bancada digital, previamente calibrado com os padrões de verificação de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). O teste de turbidez foi realizado em duplicata, utiliza-se uma cubeta de vidro com marca de nível de 10 mL e antes de cada análise no equipamento, para não apresentar interferências, utiliza-se papel higiênico de alta qualidade para limpar a cubeta, além de observar se a água na cubeta não apresenta bolhas. Após verificar a turbidez da água decantada de cada jarro, o menor valor de turbidez obtido refere-se ao jarro que apresenta a melhor concentração de coagulante.

4.2.5 Teste de pH

O teste de pH da água foi realizado de acordo com o Manual Prático de Análise de água da FUNASA (2023). Retirou-se uma alíquota de água decantada do jarro após o ensaio de *jar test*, que foram transferidas para um béquer para medição do pH. As medias de pH foram realizadas em duplicata com auxílio de um pHmetro, previamente calibrado com as soluções tampões pH 4,00 e 7,00. As medidas de pH para a água decantada foram realizadas apenas nos jarros que apresentaram menor turbidez. Ademais, também procedeu-se com a aferição do pH da água bruta para comparação do efeito do uso dos diferentes coagulantes.

4.2.6 Teste de alcalinidade total

Para verificar a alcalinidade total presente nas amostras 1, 2 e 3 de água bruta, utilizou-se a metodologia do Manual Prático de Análise de água da FUNASA (2023). Para isso, foram adicionadas 5 gotas do indicador composto por verde de bromocresol e vermelho de metila em 100 mL da água bruta em um Erlenmeyer, com posterior titulação das amostras com ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até a mudança da coloração azul-esverdeada para róseo. A partir do volume gasto do ácido, os valores da alcalinidade total de cada amostra foram expressos em mg L^{-1} de CaCO_3 .

4.2.7 Análise da demanda química de oxigênio

Para realização da análise da DQO, utilizou-se a metodologia adaptada de Aquino e colaboradores (2006). A DQO foi determinada utilizando o reagente pronto disponibilizado pelo fornecedor, destinado à faixa de $0,7\text{-}40,0 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 , composto pelo dicromato de potássio e ácido sulfúrico. Adicionou-se 2 mL de água decantada ao frasco contendo o dicromato de potássio e ácido sulfúrico, utilizando apenas a água decantada do jarro que apresentou menor turbidez. Ressalta-se que a análise de DQO também foi realizada para a água bruta, possibilitando a comparação antes e posteriormente ao uso dos coagulantes.

Para análise, em duplicata, insere-se os frascos de reação devidamente tampados no digestor por duas horas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a digestão, as amostras permanecem em repouso por 30 min para posteriormente realizar a leitura de absorbância ($\lambda = 350 \text{ nm}$) no espectrofotômetro, os resultados foram expressos em mg L^{-1} de O_2 .

4.2.8 Teste do potencial fitotóxico do lodo

O lodo produzido ao final do ensaio de *jar test*, referente a matéria orgânica decantada no jarro do equipamento, foi coletado para o teste do potencial fitotóxico. Para o teste utilizou-se a metodologia adaptada de Tank e colaboradores (2022). O teste foi realizado empregando sementes de rúcula (*Eruca sativa*) dispostas em 2 placas de Petri (duplicata) para cada coagulante (quitosana, Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e PAC), adicionando 10 sementes em cada placa com espaçamento entre elas para que não ocorra competição. Em cada placa, deposita-se 5 mL da dispersão de lodo 1% (m/v) com intuito de verificar a germinação das sementes. Ademais, as placas foram mantidas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ com fotoperíodo de 8 h luz e 16 h de ausência de luz. Após sete dias do experimento, avaliou-se a germinação das sementes e o crescimento das plântulas. Para o controle do teste do potencial fitotóxico do lodo, foi utilizado o lodo sem a presença de coagulantes. A verificação do percentual de germinação (%G), alongamento de raiz (%R) e índice de germinação (IG) foi realizada utilizando as Equações 2,

3 e 4, respectivamente.

$$(\%G) = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ total de sementes germinadas na amostra}}{\text{N}^{\circ} \text{ de sementes germinadas no controle}} \quad (2)$$

$$(\%R) = \frac{\text{Média do alongamento da raiz nas sementes germinadas na amostra}}{\text{Média do alongamento da raiz nas sementes de controle}} \quad (3)$$

$$(\text{IG}) = (\%G) \times (\%R) \quad (4)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Nos ensaios de *jar test* utilizou-se as amostras de água bruta 1, 2 e 3 que apresentaram valores distintos de turbidez e alcalinidade. As amostras de água bruta foram coletadas no laboratório da ETA Central do SAMAE de Jaraguá do Sul, água proveniente do sistema de captação da estação de tratamento de água e, em seguida, realizou-se ajustes de turbidez e alcalinidade para obter variações nos parâmetros. Para a amostra 1 (turbidez de $7,03 \pm 1,37$ NTU e alcalinidade de $25,1 \pm 0,14$ mg L⁻¹ CaCO₃), a água foi coletada e utilizada nos ensaios de *jar test* sem a necessidade de ajustes. O valor de turbidez e alcalinidade da amostra 1 são considerados valores de baixa turbidez e alta alcalinidade pela ETA, dessa forma, esta amostra foi classificada com parâmetros de baixa turbidez e alta alcalinidade. Em relação as amostras 2 e 3, foram classificadas comparando com os valores dos parâmetros da amostra 1 (Tabela 7).

Em relação a amostra 2 (turbidez de $57,8 \pm 3,11$ NTU e alcalinidade de $25,2 \pm 0,35$ mg L⁻¹ CaCO₃) e amostra 3 (turbidez de $57,5 \pm 3,54$ NTU e alcalinidade de $15,8 \pm 0,28$ mg L⁻¹ CaCO₃), necessitou-se de ajustes para aumentar a turbidez e diminuir a alcalinidade. Para os ajustes das amostras de água bruta, foi utilizado barro para propiciar a variação da turbidez e, para alterar a alcalinidade da amostra, foi através de solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (diminuir a alcalinidade) e bicarbonato de sódio (aumentar a alcalinidade).

Tabela 7 - Classificação das amostras de água bruta 1, 2 e 3.

Amostras	Turbidez	Alcalinidade
1	Baixa	Alta
2	Alta	Alta
3	Alta	Baixa

Fonte: Autora, 2024.

Em uma estação de tratamento de água, a turbidez pode atingir valores bem mais expressivos devido a diversos fatores. Um dos principais fatores que contribuem para o aumento da turbidez nos rios é a chuva, uma vez que o aumento da precipitação pluviométrica aumenta a presença de sólidos em suspensão, principalmente em situações em que há escassez da mata ciliar (ARCOVA; CICCO, 1999).

Em relação a variação da alcalinidade da água do rio, também se associa com as chuvas, visto que as precipitações pluviométricas podem atribuir acidez à água do rio. Conforme estudo de Piratoba e colaboradores (2017), a alcalinidade apresentou-se maior em períodos menos chuvosos.

5.2 ENSAIOS DE TURBIDEZ

A faixa de concentração escolhida para cada coagulante, descrita anteriormente (seção 4.2, Tabelas 3 a 5), apresenta um perfil em que os jarros das extremidades possuem concentrações de coagulante próximos do ideal, enquanto os jarros centrais apresentam a concentração mais adequada (confere menor turbidez). O jarro da extremidade com menor concentração indica o início da coagulação/floculação, embora ainda não tenha atingido a concentração ideal. Por outro lado, o jarro da extremidade com a maior concentração representa o limite de eficácia, ou seja, aumentar a concentração não será mais eficiente para o processo. Portanto, através desse mecanismo, consegue-se verificar o melhor jarro, que condiz com a menor turbidez, para determinado coagulante.

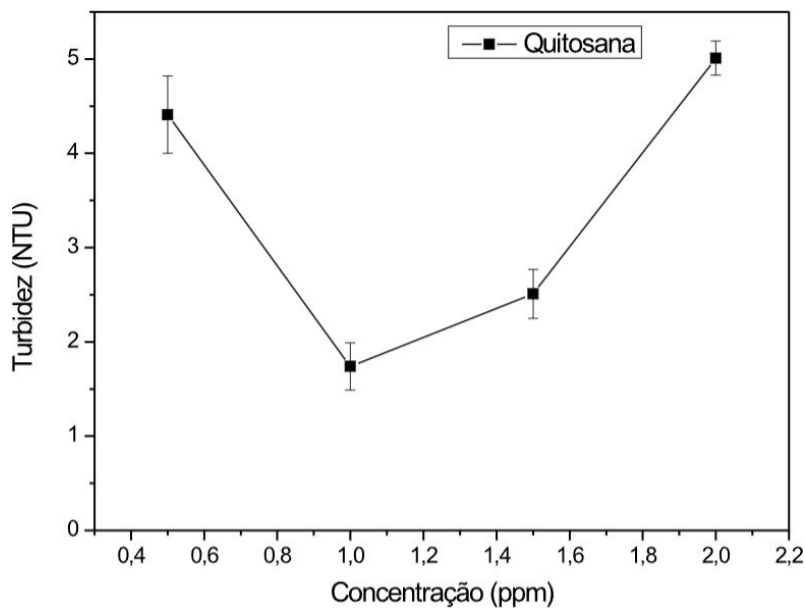
A partir dos ensaios de *jar test* (duplicata) utilizando os coagulantes Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc, quitosana e PAC nas diferentes faixas de concentração, retirou-se uma alíquota da água decantada para verificar a turbidez de cada jarro.

Para a amostra 1, os ensaios de *jar test* estão apresentados na Figura 12 e 13. A Figura 12 se refere ao ensaio de *jar test* da quitosana e a Figura 13 aos ensaios de *jar test* do Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e PAC. Os dados obtidos no ensaio da quitosana estão apresentados separadamente para melhor visualização devido a distinção da faixa da

concentração quando comparado aos demais coagulantes.

Em relação a adição da quitosana na amostra 1 de água bruta (turbidez de $7,03 \pm 1,37$ NTU), a concentração ideal do coagulante foi de 1,0 ppm, conforme demonstrado na Figura 12. Obteve-se uma turbidez da água decantada de $1,74 \pm 0,25$ NTU, o que representa uma remoção da turbidez de 75%.

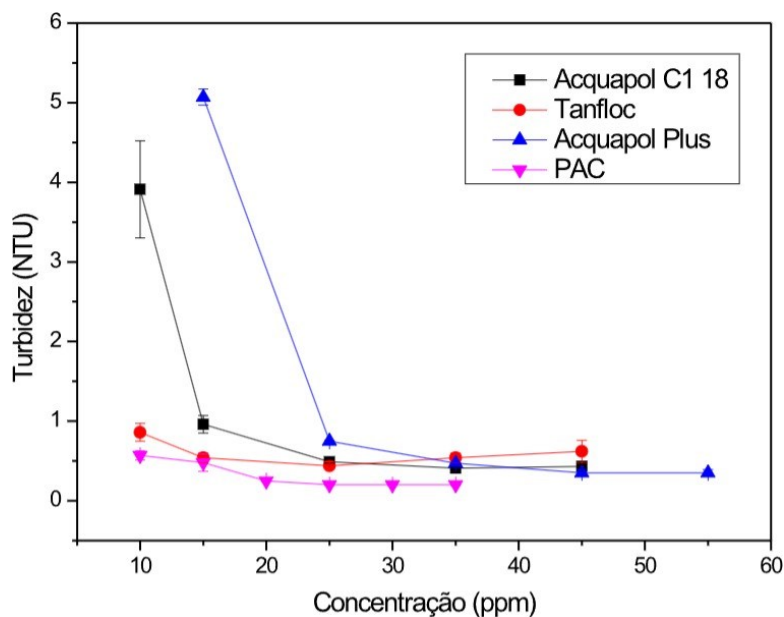
Figura 12 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 1.



Fonte: Autora, 2024.

Referente aos demais coagulantes (Figura 13), o Acquapol C1 18 obteve a menor turbidez ($0,41 \pm 0,01$ NTU) em 35 ppm, o Acquapol Plus apresentou menor turbidez ($0,35 \pm 0,01$ NTU) em 45 ppm, Tanfloc ($0,44 \pm 0,01$ NTU) em 25 ppm e o PAC ($0,20 \pm 0,01$ NTU) em 25 ppm, representando remoção da turbidez de 94, 95, 94, 97%, respectivamente.

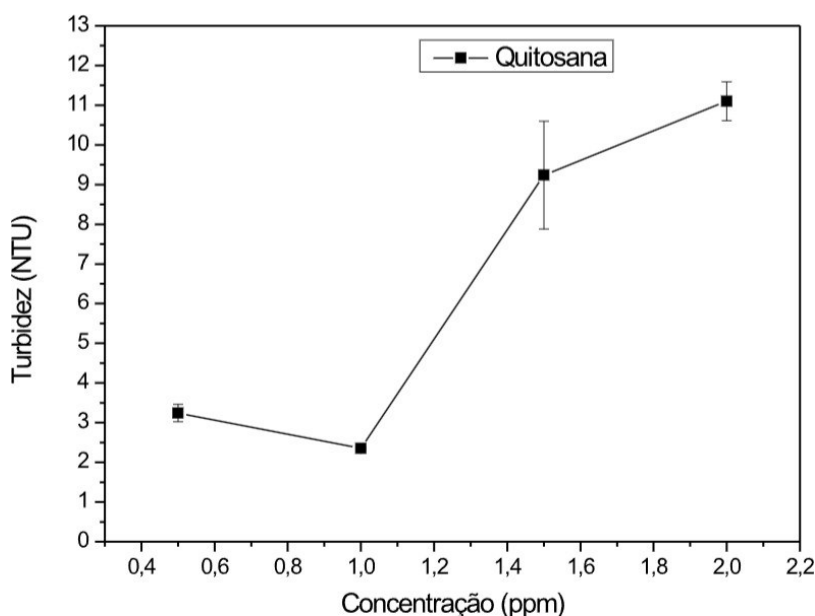
Figura 13 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 1.



Fonte: Autora, 2024.

Para a amostra 2 (turbidez de $57,8 \pm 3,11$ NTU), os ensaios de *jar test* estão apresentados na Figura 14 e 15. Na Figura 14, observa-se que se mantém a concentração de quitosana da amostra 1 (1,0 ppm), obtendo a menor turbidez de $2,35 \pm 0,01$ NTU, representando 96% de remoção da turbidez.

Figura 14 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 2.

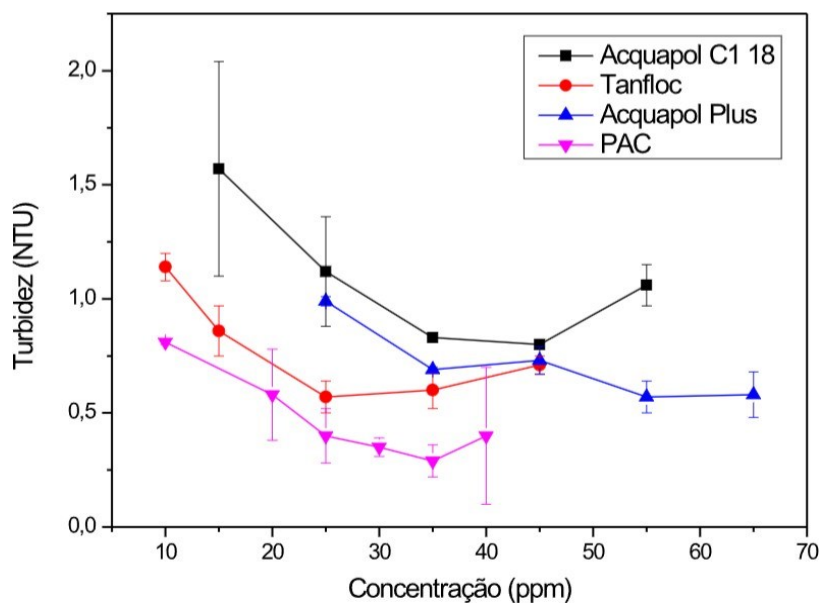


Fonte: Autora, 2024.

Para o Acquapol C1 18, obteve-se a menor turbidez ($0,80 \pm 0,02$ NTU) em 45 ppm, para o Acquapol Plus ($0,57 \pm 0,07$ NTU) em 55 ppm, Tanfloc ($0,57 \pm 0,07$ NTU) em 25 ppm

e o PAC ($0,29 \pm 0,07$ NTU) em 35 ppm, conforme visualizado na Figura 15. A remoção da turbidez foi de 99% para todos.

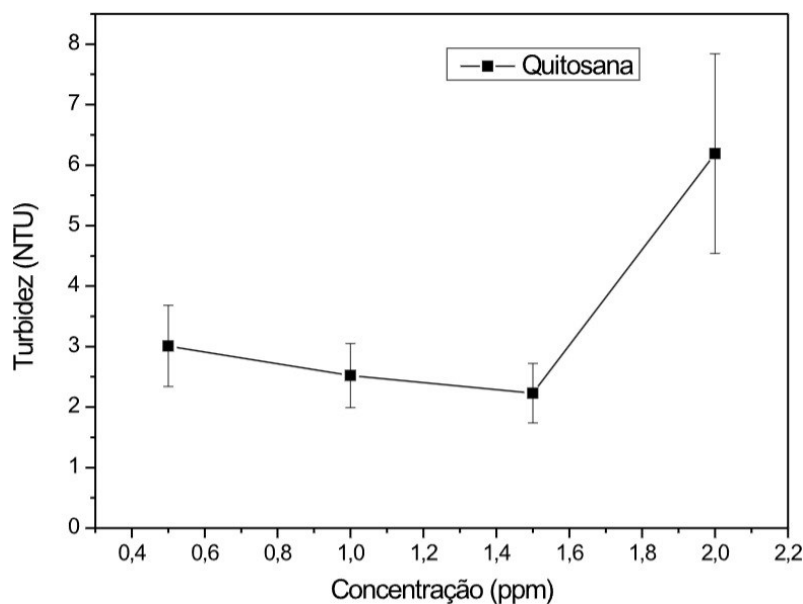
Figura 15 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 2.



Fonte: Autora, 2024.

Para a amostra 3 (turbidez de $57,5 \pm 3,54$ NTU), os ensaios de *jar test* estão apresentados na Figura 16 e 17. Na Figura 16, observa-se que a concentração de quitosana aumenta para 1,5 ppm, obtendo a menor turbidez de $2,23 \pm 0,49$ NTU, resultando em 96% da remoção da turbidez.

Figura 16 - Gráfico da turbidez em função da concentração de quitosana na amostra 3.



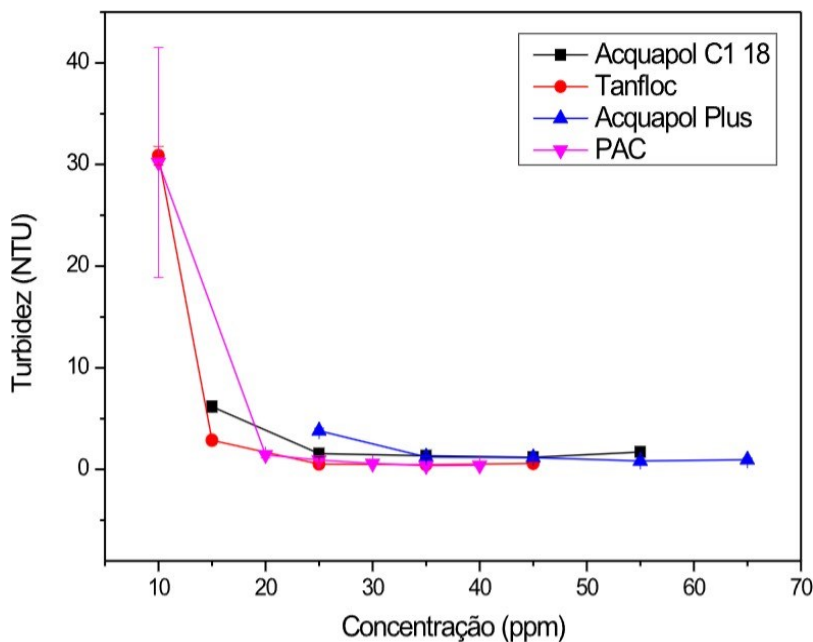
Fonte: Autora, 2024.

Observa-se que, para as três amostras de água bruta, o gráfico da quitosana apresentou um comportamento distinto dos demais coagulantes, caracterizado por um aumento brusco da turbidez no último ponto (que apresenta a maior concentração de coagulante). Este comportamento pode estar relacionado à solubilidade da quitosana, resultando na permanência de resíduos da macromolécula na água.

Em relação ao Acquapol C1 18, obteve-se a menor turbidez ($1,20 \pm 0,00$ NTU) em 45 ppm, para o Acquapol Plus ($0,82 \pm 0,11$ NTU) em 55 ppm, Tanfloc ($0,48 \pm 0,00$ NTU) em 35 ppm e o PAC ($0,36 \pm 0,02$ NTU) em 35 ppm, conforme visualizado na Figura 17. A remoção da turbidez foi de 98% para o Acquapol C1 18 e Acquapol Plus, e 99% para o Tanfloc e PAC.

Em todas as amostras (1, 2 e 3) o PAC apresentou maior eficiência, tendo em vista a menor turbidez comparado aos demais coagulantes, utilizando concentrações de 25, 35 e 35 ppm, respectivamente. Em contrapartida, a quitosana apresentou maiores valores de turbidez da água decantada, entretanto, ressalta-se que foi o coagulante com a menor concentração, sendo 1,5 ppm para a amostra 3 e 1,0 ppm para as amostras 1 e 2. A faixa de concentração baixa da quitosana corrobora com os trabalhos de Visentini e colaboradores (2020) e de Spinelli (2001), que apresentam os melhores resultados de coagulação/floculação na faixa de 1,0-3,0 ppm e 1,5-2,0 ppm, respectivamente. Dessa forma, mesmo constando uma turbidez mais alta na água decantada, apresentou eficiência na coagulação e floculação, principalmente levando em consideração a baixa concentração de coagulante necessária. Assim como o PAC e a quitosana, os coagulantes a base de taninos (Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc) também apresentaram alta eficiência na coagulação, com uma eficiência similar à do PAC, resultando em uma turbidez intermediária entre o PAC e a quitosana.

Figura 17 - Gráfico da turbidez em função da concentração de cada coagulante (Acquapol C1 18, Tanfloc, Acquapol Plus e PAC) na amostra 3.



Fonte: Autora, 2024.

Na amostra de água bruta 1, 2 e 3, comparando o Acquapol Plus (14,4-16,5% de tanino e aproximadamente 0,5% de PAC) com o Tanfloc (32% de tanino), observou-se uma maior eficiência do Tanfloc, tendo em vista a utilização de menor concentração de coagulante e menor valor de turbidez obtido, indicando que o potencial coagulante ocorre principalmente pela ação do tanino e não pelo PAC presente no coagulante Acquapol Plus.

Comparando os resultados da eficiência dos taninos com a do PAC, a eficiência é semelhante aos resultados obtidos no estudo de Hameed e colaboradores (2016), onde o coagulante à base de tanino alcançou maior remoção de turbidez do que o PAC em águas residuais municipais brutas (dosagem 35 ppm para ambos os coagulantes).

Em relação ao Acquapol C1 18 (18% de tanino), na amostra 1 a eficiência foi similar a do Tanfloc. Para a amostra 2 e 3, necessitou-se uma concentração maior do coagulante para obter uma turbidez semelhante, entretanto, nota-se que o Tanfloc apresenta maior concentração de tanino em relação ao Acquapol C1 18, proporcionando uma maior eficiência coagulante.

Comparando com a amostra de água bruta 1 ($7,03 \pm 1,37$ NTU), as amostras 2 e 3 apresentam uma turbidez maior, de $57,8 \pm 3,11$ e $57,5 \pm 3,54$ NTU, respectivamente. Como consequência, estas amostras requerem um aumento de 10 ppm na concentração do Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e PAC. Já para a quitosana, o aumento necessário foi de 0,5 ppm para obter boa eficiência na remoção da turbidez (SPINELLI, 2001).

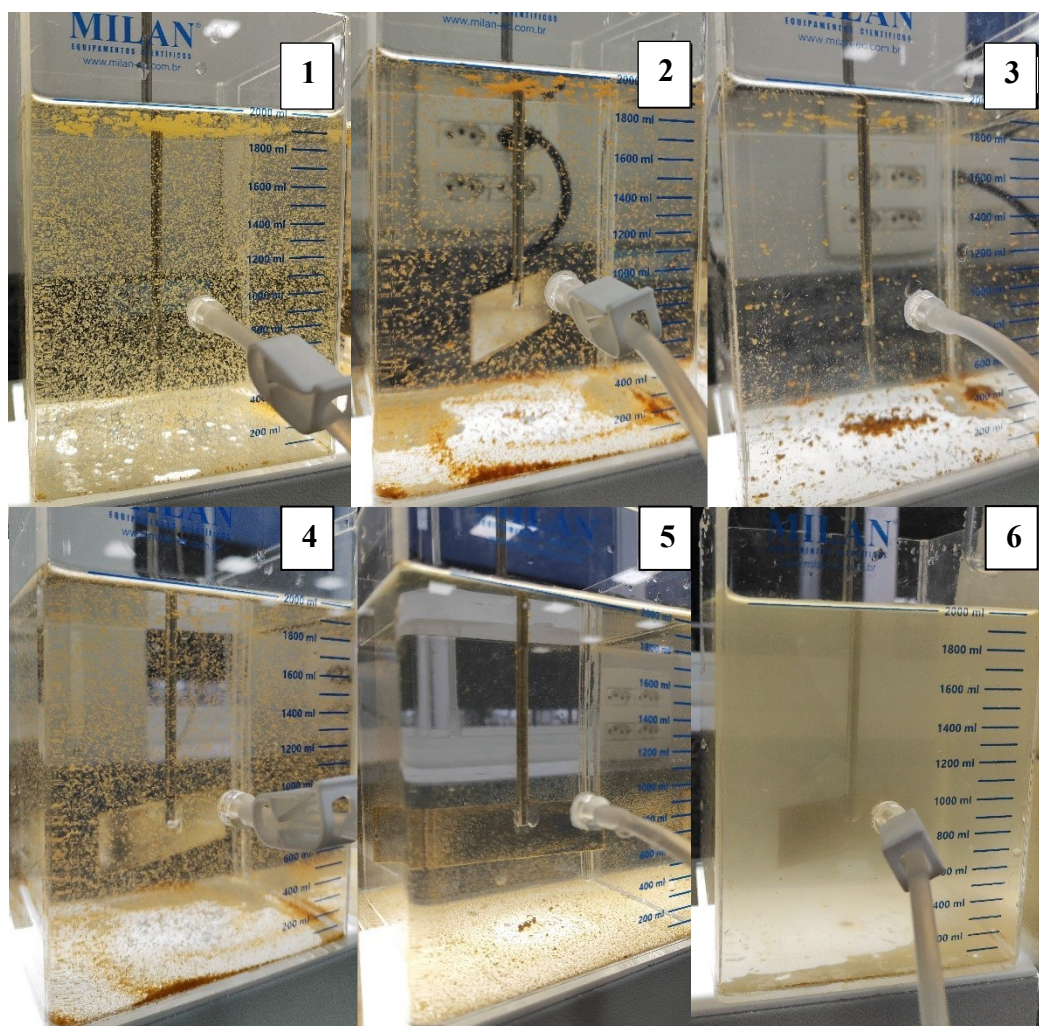
Comparando as amostras 2 e 3, que apresentam turbidez semelhante e variação da

alcalinidade, observa-se que a diminuição da alcalinidade na amostra 3 não apresentou significativa mudança no processo de coagulação e floculação. Ressalta-se que a alcalinidade está relacionada ao pH do meio e que cada coagulante apresenta uma faixa ideal de pH para coagulação, sendo: 6,0-7,5 para o PAC; 4,5-8,0 para taninos; e 6,35-7,5 para quitosana (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; DIVAKARAN; PILLAI, 2002; SPINELLI, 2001). Os resultados de potenciais hidrogeniônicos de cada coagulante nos ensaios de *jar test* das amostras 1, 2 e 3 mantiveram-se dentro da faixa de pH que cada coagulante atua, contribuindo para a eficiência na coagulação.

A Figura 18 e 19 apresentam o ensaio de *jar test* da amostra 2 (alcalinidade de $25,2 \pm 0,35 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e turbidez de $57,8 \pm 3,1 \text{ NTU}$) na etapa de coagulação/floculação e decantação, respectivamente. Em cada jarro do equipamento foi adicionado a melhor concentração de cada coagulante, o jarro 1 para o do PAC (35 ppm), jarro 2 para o Acquapol C1 18 (45 ppm), 3 para Acquapol Plus (55 ppm), 4 para o Tanfloc (25 ppm), 5 para a quitosana (1,0 ppm) e, por fim, ao jarro (6) não foi adicionado coagulante.

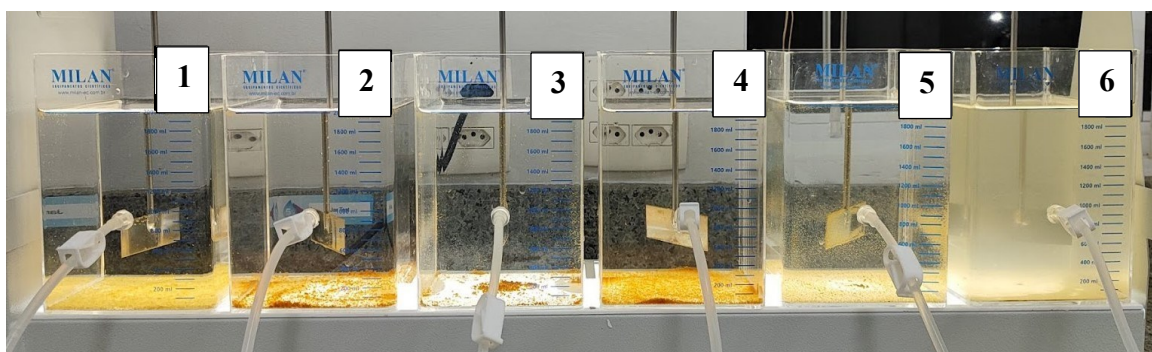
Observa-se na Figura 18, uma distinção no formato dos flocos formados pelo uso de cada coagulante, apresentando flocos maiores nos ensaios utilizando a quitosana e taninos. Ressalta-se que, nos ensaios de *jar test*, a quitosana e os coagulantes derivados de taninos apresentam uma sedimentação mais rápida comparado ao PAC. Esse comportamento ocorre porque os flocos são maiores e mais densos devido a sua cadeia polimérica, resultando em uma sedimentação mais rápida (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; HAMEED *et al.*, 2016). Em relação aos taninos, o estudo de Hameed e colaboradores (2016) constatou que o tanino produziu flocos maiores, com uma taxa de sedimentação mais rápida do que o PAC, quando empregado no tratamento de águas residuais urbanas. A Figura 19 apresenta o ensaio de *jar test* da amostra 2 no final da etapa de decantação.

Figura 18 - Ensaio de *jar test* da amostra 2 na etapa de coagulação/floculação: PAC (1), Acquapol C1 18 (2), Acquapol Plus (3), Tanfloc (4), quitosana (5) e o último jarro não foi adicionado coagulante (6).



Fonte: Autora, 2024.

Figura 19 - Ensaio de *jar test* da amostra 2 na etapa de decantação: PAC (1), Acquapol C1 18 (2), Acquapol Plus (3), Tanfloc (4), quitosana (5), e o último jarro não foi adicionado coagulante (6).



Fonte: Autora, 2024.

Comparando os cinco primeiros jarros que apresentam adição de coagulante com o último, onde não foi adicionado coagulante, observa-se visualmente uma nítida diferença da turbidez devido a eficiência na coagulação, onde a maior concentração dos flocos formados está no fundo do jarro. No último jarro, mesmo após o tempo de decantação, a maior parte das suspensões coloidais e sólidos não se depositam no fundo do jarro, pois estas partículas não estão sofrendo desestabilização nas cargas (ZARA *et al.*, 2012).

De acordo com a Portaria nº 888/2021, em relação aos limites permitidos de padrões de potabilidade, a turbidez deverá atender ao valor máximo permitido de 5,0 NTU em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) ou pontos de consumo. No entanto, como o presente estudo não contempla o tratamento completo de uma ETA, apenas as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, o indicado é que, o processo de sedimentação remova no mínimo 90% da turbidez (BRASIL, 2014). Como apresentado anteriormente, a remoção de turbidez utilizando o Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e PAC como coagulante, resultou em uma remoção superior a 90%. Em relação à quitosana, foram observadas remoções da turbidez acima de 90% nas amostras de água bruta 2 e 3, entretanto, apresentou valor inferior na amostra 1, de 75%. Dessa forma, tendo em vista os resultados obtidos, considera-se que os ensaios de coagulação e floculação foram eficientes.

5.3 TESTE DE pH

As três amostras analisadas apresentaram valores de pH distinto: de $7,30 \pm 0,02$, $7,18 \pm 0,01$ e $6,88 \pm 0,03$ para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente. Após adição do coagulante e ensaio de *jar test*, observou-se uma variação no pH da água decantada, apresentando uma diminuição em todas as amostras, conforme observado na Tabela 8. Essa diminuição não foi significativa, pois o pH permaneceu dentro da faixa de pH ideal de cada coagulante, sendo 6,0-7,5 para o PAC; 4,5-8,0 para taninos; e 6,35-7,5 para quitosana (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; DIVAKARAN; PILLAI, 2002; SPINELLI, 2001).

Comparando os valores de pH da água decantada com o pH da água bruta, observa-se que as amostras tratadas com os coagulantes à base de taninos (Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc) apresentaram a menor variação desse parâmetro. Esse comportamento ocorre pois os coagulantes a base de taninos não consomem a alcalinidade da água, visto que não liberam prótons no meio que reagem com os íons bicarbonatos e carbonatos (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018).

Tabela 8 - Valores de pH da água bruta e decantada utilizando o PAC, taninos e quitosana como coagulantes (amostras 1, 2 e 3).

pH das amostras 1, 2 e 3			
Água decantada e bruta	1	2	3
Decantada (PAC)	6,99 ± 0,13	6,88 ± 0,11	6,59 ± 0,03
Decantada (Acquapol C1 18)	7,21 ± 0,01	7,05 ± 0,04	6,78 ± 0,04
Decantada (Acquapol Plus)	7,10 ± 0,08	7,04 ± 0,02	6,72 ± 0,04
Decantada (Tanfloc)	7,12 ± 0,04	7,12 ± 0,02	6,74 ± 0,05
Decantada (Quitosana)	7,03 ± 0,06	6,90 ± 0,01	6,35 ± 0,04
Bruta	7,30 ± 0,02	7,18 ± 0,01	6,88 ± 0,03

Fonte: Autora, 2024.

Em contrapartida, nas amostras 1, 2 e 3, o pH da água decantada utilizando o PAC como coagulante apresentou uma maior diminuição dos valores de pH quando comparada aos valores obtidos para os taninos. Esse resultado pode ser explicado em termos da hidrólise do PAC em água, formando hidróxido de alumínio e íons H^+ em solução, nesse caso a alcalinidade da água bruta, expressa em termos de carbonato de cálcio, é consumida devido a doação de prótons em solução (GAO *et al.*, 2005; KOWATA; RIBEIRO; TELLES, 2010; KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020).

Referente à quitosana, nas amostras 1 e 2 observa-se um valor de pH próximo ao do PAC. Assim como os taninos, a quitosana não propicia o consumo da alcalinidade natural das águas (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). Entretanto, a diminuição do pH observada possivelmente pode estar relacionado ao uso de ácido na preparação do coagulante, necessário para sua solubilização, ocasionando o consumo da alcalinidade (VISENTINI; RHODEN; FERNANDES, 2020).

Tendo isso em vista, como na amostra 3 foi utilizado maior concentração de quitosana, o pH da água decantada apresentou a maior variação, resultando no menor pH obtido quando comparado com os demais coagulantes.

Em relação aos padrões de potabilidade da água apresentados pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a faixa de pH permitida é de 6,0-9,5, portanto, todos os potenciais hidrogeniônicos obtidos após ensaios de *jar test* utilizando o PAC, taninos e quitosana como coagulante estão dentro da legislação. Entretanto, a utilização dos coagulantes à base de alumínio e quitosana são mais suscetíveis a necessidade de correção de pH da água tratada, o que não é ideal para

uma ETA devido ao aumento da demanda por agentes químicos, como alcalinizantes, no processo de tratamento.

5.4 ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Para a análise da DQO, não foi possível uma discussão quantitativa dos resultados devido as discrepâncias nos valores obtidos na análise. Já a análise qualitativa possibilitou observar um aumento da DQO na água decantada utilizando os coagulantes a base de taninos (Acquapol C1 18 e Tanfloc) e quitosana. Tendo em vista que a DQO se refere a um indicador de conteúdo orgânico na água, esse aumento da DQO pode ser causado pelo caráter orgânico desses coagulantes. Em contrapartida, para o PAC e Acquapol Plus (14,4-16,5% de tanino e aproximadamente 0,5% de PAC), resultou em uma diminuição da DQO em relação a água bruta.

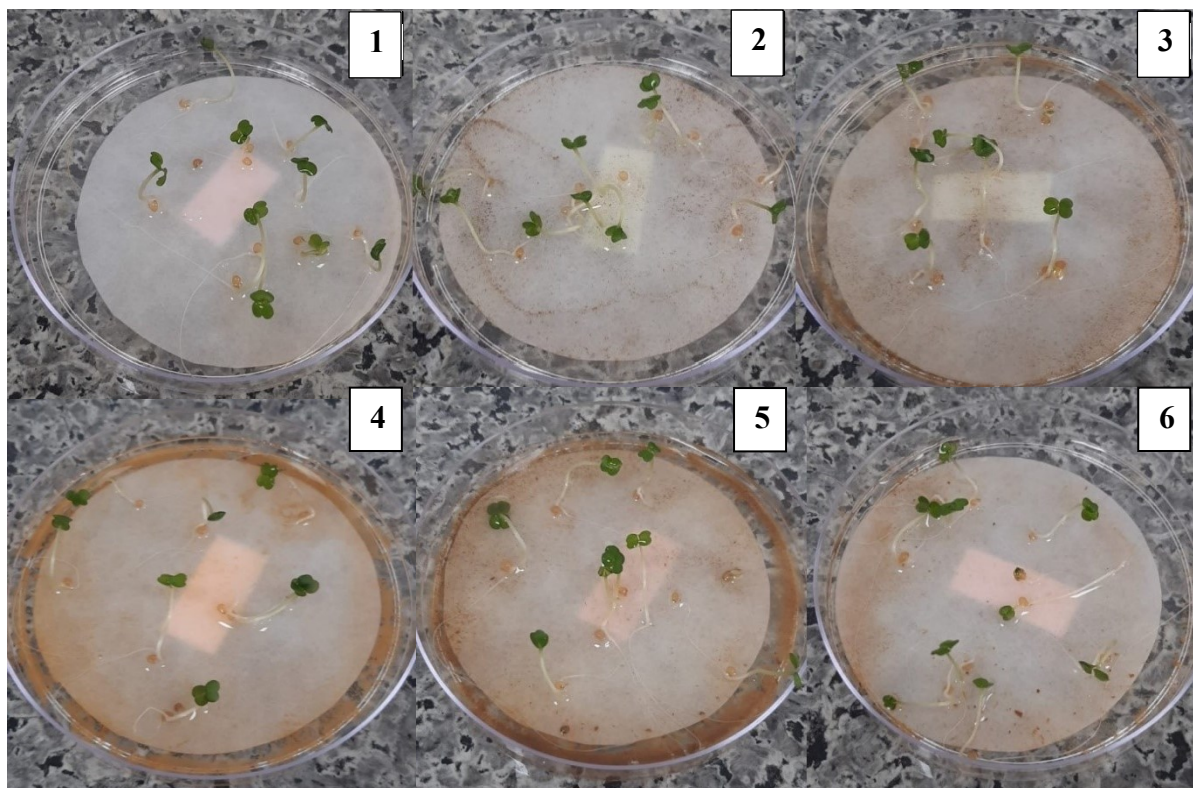
Comparando a quitosana e taninos, a concentração de quitosana nos ensaios de *jar test* foi consideravelmente inferior à dos taninos, entretanto, apresentou valores de DQO similares, isto sugere que a quitosana, mesmo em concentrações inferiores, causa um aumento da DQO semelhante ao dos taninos, esse comportamento pode estar relacionado ao fato de se tratar de uma macromolécula.

Em relação à literatura, nos estudos de Hameed e colaboradores (2016), os taninos apresentaram desempenho competitivo comparado ao PAC em termos de DQO. Por outro lado, no estudo de Pontius (2016), a quitosana apresentou remoção inferior da DQO comparado aos coagulantes a base de alumínio.

5.5 TESTE DO POTENCIAL FITOTÓXICO DO LODO

Para o teste do potencial fitotóxico do lodo, 10 sementes de rúcula (*Eruca sativa*) foram dispostas em placas de Petri (duplicata), contendo 5 mL da dispersão de lodo 1% (m/v). O lodo é proveniente do ensaio de *jar test* utilizando cada coagulante (PAC, taninos e quitosana) e o lodo sem a presença de coagulante foi utilizado como controle do presente teste. Na Figura 20 observa-se a germinação das sementes após 7 dias.

Figura 20 - Germinação das sementes de rúcula (*Eruca sativa*) após 7 dias: controle (placa 1), Acquapol C1 18 (placa 2), Tanfloc (placa 3), quitosana (placa 4), Acquapol Plus (placa 5) e PAC (placa 6).



Fonte: Autora, 2024.

A partir do percentual de germinação (%G) e alongamento da raiz (%R) das sementes de rúcula, determina-se o índice de germinação (IG), que é utilizado para verificar o potencial fitotóxico do lodo. A Tabela 9 apresenta a quantidade de sementes germinadas em cada dispersão de lodo.

Tabela 9 - Quantidade total de sementes germinadas em cada dispersão de lodo.

Dispersão de lodo I	Quantidade de sementes germinadas (un)
PAC	14
Acquapol C1 18	15
Acquapol Plus	18
Tanfloc	20
Quitosana	19
Controle	18

Fonte: Autora, 2024.

Com base na quantidade de sementes germinadas na dispersão de lodo com cada coagulante e da quantidade de sementes germinadas no controle, foi possível calcular o %G. Obtendo valores de 78, 83, 100, 111, 106%, respectivamente para o PAC, Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e quitosana.

A partir do alongamento da raiz nas sementes germinadas na dispersão de lodo com cada coagulante e alongamento da raiz nas sementes germinadas no controle, calcula-se o %R. Na Tabela 10 estão apresentados o alongamento médio das raízes das plantas.

Tabela 10 - Alongamento médio das raízes das plantas.

Dispersão de lodo	Placa 1 (cm)	Placa 2 (cm)	Média (cm)
PAC	26,8	17,7	22,2 ± 6,43
Acquapol C1 18	23,5	31,3	27,4 ± 5,52
Acquapol Plus	27,7	22,6	25,1 ± 3,61
Tanfloc	28,2	23,7	26,0 ± 3,18
Quitosana	18,4	22,0	20,2 ± 2,55
Controle	22,3	22,8	22,6 ± 0,35

Fonte: Autora, 2024.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 10, obteve-se valores de %R de 99, 122, 112, 115, 90%, respectivamente para o PAC, Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc e quitosana. A partir do valor de %G e %R determinou-se o índice de germinação das sementes de rúcula (IG), cujos valores estão apresentados Tabela 11.

Tabela 11 - Índice de germinação das sementes de rúcula.

Dispersão de lodo	IG
PAC	77%
Acquapol C1 18	101%
Acquapol Plus	111%
Tanfloc	128%
Quitosana	95%

Fonte: Autora, 2024.

A partir do IG obtido para cada dispersão de lodo e comparando com a Tabela 12, que apresenta uma classificação de fitotoxicidade com base no IG, consegue-se classificar o material em análise.

Tabela 12 - Classificação de fitotoxicidade.

IG (%)	Classificação do material em análise
> 100	O material potencializa a germinação e o crescimento das raízes das plantas
80-100	Não fitotóxico
60-80	Moderadamente fitotóxico
30-60	Fitotóxico
< 30	Muito fitotóxico

Fonte: Adaptado de Belo, 2011.

Dessa forma, os coagulantes a base de taninos (Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc) e a quitosana não apresentaram fitotoxicidade para as sementes de rúcula. No caso dos taninos, que apresentaram IG superior a 100%, foram classificados como material que potencializa a germinação e o crescimento das raízes (Belo, 2011). Esse comportamento pode estar relacionado ao caráter orgânico dos coagulantes, propiciando mais nutrientes para as sementes. Em relação ao Plus (14,4-16,5% tanino e aproximadamente 0,5% PAC), mesmo com a presença de alumínio, apresentou IG > 100%, devido à baixa concentração de alumínio, visto que a concentração é um fator importante nos ensaios de fitotoxicidade (TAVARES *et al.*, 2019).

A dispersão de lodo contendo o PAC apresentou o menor IG, de 77%, classificando como moderadamente fitotóxico. De acordo com Tavares e colaboradores (2019), elevadas concentrações de alumínio, quando dispostos no solo, podem propiciar a redução do crescimento das raízes de plantas sensíveis, diminuindo a capacidade para obter água e nutrientes do subsolo, tornando o solo menos produtivo. O pH do solo é um parâmetro que influencia no desenvolvimento das plantas e, de acordo com Trani e colaboradores (1992), a rúcula se desenvolve melhor em solos com pH entre 6,0-6,5. Verificou-se que o pH das dispersões de lodo estão na faixa de 6,5 a 7,0. Dessa forma, considerando o IG do PAC e a elevada concentração de alumínio presente no lodo das ETAs, o uso deste coagulante contribui negativamente para o meio ambiente devido à toxicidade do metal.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos propostos, pode-se afirmar que os mesmos foram alcançados ao longo do presente trabalho. Neste trabalho foram avaliados o potencial coagulante e a fitotoxicidade de amostras a base de taninos (Acquapol C1 18, Acquapol Plus, Tanfloc) e da quitosana, cujos resultados foram comparados aos do PAC, coagulante comumente utilizado nas ETAs. Para possibilitar a comparação dos diferentes coagulantes citados, realizou-se ensaios de *jar test*, teste de turbidez, teste de pH, análise da DQO, além do teste do potencial fitotóxico do lodo gerado.

Os ensaios de turbidez mostraram que os taninos e a quitosana apresentaram elevada eficiência na coagulação e floculação, visto que a remoção da turbidez foi superior a 90% nas três distintas amostras de água bruta, exceto para a quitosana na amostra 1, que apresentou remoção de 75%. A eficiência na coagulação destes coagulantes foi similar à do PAC, que também apresentou remoção da turbidez superior a 90%. Além disso, destaca-se a baixa concentração necessária de quitosana (1,0 a 1,5 ppm) para obter valores baixos de turbidez, enquanto os demais coagulantes variou entre 25 a 55 ppm. Entre os taninos, o Tanfloc, que apresenta a maior concentração (32%) de taninos em sua composição, apresentou maior eficiência em comparação ao Acquapol Plus (tanino e PAC na composição), indiciando que o potencial coagulante ocorre principalmente pela ação do tanino e não pelo PAC presente na composição. Já o Acquapol C1 18, apresentou eficiência similar ao do Tanfloc apenas na amostra de água bruta 1.

Constatou-se que a partir da adição dos coagulantes citados anteriormente na amostra de água bruta 1, 2 e 3, ocorreu uma diminuição do valor do pH da água decantada quando comparado com o pH da água bruta. Os ensaios utilizando o PAC e quitosana apresentaram maior variação no pH, como por exemplo na amostra 3 (pH da água bruta de $6,88 \pm 0,03$), que resultou em pH de $6,59 \pm 0,03$ para o PAC e $6,35 \pm 0,04$ para quitosana. Em contrapartida, o pH da água decantada utilizando os taninos como coagulantes apresentou a menor variação, resultando em valores de $6,78 \pm 0,04$, $6,72 \pm 0,04$ e $6,74 \pm 0,05$, respectivamente para Acquapol C1 18, Acquapol Plus e Tanfloc (amostra 3). A variação do pH utilizando os taninos, quitosana e PAC como coagulante não foi significativa, pois permaneceu dentro da faixa de pH ideal de cada coagulante, sendo: 6,0-7,5 para o PAC; 4,5-8,0 para taninos; e 6,35-7,5 para quitosana, e a permanência na faixa de pH ideal contribui para a eficiência no processo de coagulação. Entretanto, tendo em vista a maior variação no pH, a utilização dos coagulantes à base de alumínio e quitosana são mais suscetíveis a necessidade de correção de pH da água tratada, por outro lado, o uso dos taninos como coagulantes apresentam vantagem

devido a mínima variação.

A partir da análise da DQO, observou-se um aumento neste parâmetro na água decantada a partir do uso dos taninos (Acquapol C1 18 e Tanfloc) e quitosana como coagulantes. Em contrapartida, nos ensaios utilizando o PAC e o Acquapol Plus, resultou em menor DQO da água decantada, quando comparado com a água bruta.

O teste de fitotoxicidade realizado com sementes de rúcula, revelaram que os coagulantes a base de taninos e a quitosana não apresentaram efeitos fitotóxicos para as sementes, tendo em vista o $IG > 100\%$ para os taninos, classificando-se como material que potencializa a germinação e o crescimento das raízes das plantas e, IG de 95% para quitosana, classificando como não fitotóxico. Para o lodo contendo o PAC, o índice de germinação obtido foi de 77% , classificando-se como um material moderadamente tóxico e, ressalta-se que, o lodo de ETAs apresentam elevada concentração de alumínio, propiciando impactos ambientais negativos.

Dessa forma, os coagulantes a base de taninos e a quitosana se revelaram como potenciais alternativas ao uso do PAC, visto que este eleva os níveis de alumínio na água de consumo, contribuindo para o surgimento de doenças neurodegenerativas. Além disso, pode propiciar a variação do pH e o lodo gerado ao final do tratamento apresenta alta concentração de alumínio, sendo destinado para aterros industriais que confere elevado custo para as ETAs.

7. PERSPECTIVAS

- Analisar mais parâmetros da potabilidade;
- Aprofundar o estudo da DQO;
- Realizar um estudo detalhado do custo operacional.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, dez. 2006.
- ARCOVA, F. C. S.; CICCIO, V. Qualidade da água de microbacia com diferentes usos do solo na região de Cunha, Estado de São Paulo. **Scientia Forestalis**, v. 56, p. 125-134, 1999.
- BARTIKO, D.; JULIO, M. DE. Construção e emprego de diagramas de coagulação como ferramenta para o monitoramento contínuo da floculação em águas de abastecimento. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 1, 1 jan. 2015.
- BELO, S. R. S. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Portugal, 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021**. Diário Oficial da União, 2021.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2005.
- CARVALHO, M. J. H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Centro de tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- CAVALCANTE, D. DE H.; SÁ, M. V. DO C. E. Effect of photosynthesis on Nile tilapia culture water's alkalinity. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA**, v. 41, n. 1, 2010.
- DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. São Carlos: ABES, 2003.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2.ed. São Carlos: Rima Editora, v. 2, 2005
- DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of river silt using chitosan. **Water Research**, v. 36, n. 9, p. 2414–2418, maio 2002.
- FINKLER, L. A. **Extração de biopolímero de pinhas de *Pinus Elliottii* engelm para aplicação como coagulante no processo de tratamento de água**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2021.

FUNASA. **Manual Prático de Análise de água**.4ª edição, 2013.

GAO, B.Y. *et al.* Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al13 content. **Journal of Environmental Management**, v. 76, n. 2, p. 143–147, jul. 2005.

GREHS, B. W. N. *et al.* Removal of microorganisms and antibiotic resistance genes from treated urban wastewater: A comparison between aluminium sulphate and tannin coagulants. **Water Research**, v. 166, p. 115056, dez. 2019.

HAMEED, Y. T. *et al.* A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503, dez. 2016.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R; TCHOBANOGLIOUS, G. **Princípios de Tratamento de Água**, Cengage Learning: São Paulo, 2016.

IBRAHIM, A.; YASER, A. Z.; LAMAMING, J. Synthesising tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105007, fev. 2021.

KAMIWADA, W. Y.; ANDRADE, P. V.; REIS, A. G. DOS. Emprego do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, n. 5, p. 667–676, out. 2020.

KOWATA, E. A; RIBEIRO, J. T; TELLES, D. D. A. Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorção de cargas. FATEC São Paulo, 2010.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LEIVISKÄ, T.; SANTOS, S. C. R. Purifying water with plant-based sustainable solutions: Tannin coagulants and sorbents. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 23, p. 101004, nov. 2023.

LIMA JÚNIOR, R. N; ABREU, F. O. M. DA S. Natural Products Used as Coagulants and Flocculants for Public Water Supply: A Review of Benefits and Potentialities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 709–735, 2018.

MANGRICH, A. S. *et al.* Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014.

OKUDA, T. *et al.* Coagulation Mechanism of Salt Solution-Extracted Active Component in Moringa oleifera Seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830–834, fev. 2001.

OWODUNNI, A. A.; ISMAIL, S. Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102096, ago. 2021.

PIRATOBA, A. R. *et al.* Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária

de Barcarena, PA, Brasil. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 3, p. 435, maio 2017.

PONTIUS, F. W. Chitosan as a Drinking Water Treatment Coagulant. **American Journal of Civil Engineering**, v. 4, n. 5, p. 205, 2016.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, jul. 2006.

RONDEAU, V. *et al.* Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 169, n. 4, p. 489–496, 13 dez. 2008.

SAMAE. **Manual de operação de estações de tratamento de água**. 2024.

SPINELLI, V. A. **Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

STEINBACH, A. M.; TOMASELLI, C. C.; REFOSCO, J. C. **Atlas da Bacia Hidrográfica do Rio Itapocu**. Jaraguá do Sul: AMVALI, 2015.

TANK, V. *et al.* CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL. Em: **Open Science Research III**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2022. p. 2914–2930.

TAVARES, R. G. *et al.* Avaliação da toxicidade do lodo de estação de tratamento de água e esgoto, antes e após vermicompostagem, usando teste de germinação com semente de alface (*Lactuca sativa*). **Revista DAE**, v. 67, n. 218, p. 156–167, 2019.

TRANI, P. E.; FORNASIER, J. B.; LISBÃO, R. S. CULTURA DA RÚCULA. **Boletim Técnico**, nº 146, Instituto Agronômico, Governo do Estado de São Paulo, 1992.

TSE, I. C. *et al.* Fluid shear influences on the performance of hydraulic flocculation systems. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5412–5418, nov. 2011.

VALOON, G. W.; DUFFY, S. **Environmental Chemistry: A Global Perspective**. Oxford: Oxford University Press, p. 492, 2000.

VISENTINI, F.; RHODEN, C. R. B.; FERNANDES, L. DA S. Quitosana como coagulante no tratamento de água para abastecimento. **Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 21, n. 2, p. 75–89, 2020.

WANG, G. *et al.* The new life of traditional water treatment flocculant polyaluminum chloride (PAC): a green and efficient micro–nano reactor catalyst in alcohol solvents. **RSC Advances**, v. 12, n. 2, p. 655–663, 2022.

YANG, R. *et al.* A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. **Water Research**, v. 95, p. 59–89, maio 2016.

ZARA, R. F.; THOMAZINI, M. H.; LENZ, G. F. Estudo da eficiência de polímero natural

extraído do cacto mandacaru (*Cereus jamacaru*) como auxiliar nos processos de coagulação e floculação no tratamento de água. **Revista de estudos ambientais (Online)**, v. 14, n. 2esp, p. 75-83, 2012.