

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**EMPREGO DA QUITOSANA COMO COAGULANTE NO
TRATAMENTO DE ÁGUA CONTENDO *Microcystis
aeruginosa* – AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA E FORMAÇÃO
DE TRIHALOMETANOS**

BRUNA CESCA CAPELETE

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM –135/2011

BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2011

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**EMPREGO DA QUITOSANA COMO COAGULANTE NO
TRATAMENTO DE ÁGUA CONTENDO *Microcystis aeruginosa* –
AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA E FORMAÇÃO DE
TRIHALOMETANOS**

BRUNA CESCA CAPELETE

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

**Prof^a Cristina Celia Silveira Brandão, PhD (ENC/UnB)
(Orientadora)**

**Prof. Yovanka Pérez Ginoris, Doutor (ENC/UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Rafael Kopschitz Xavier Bastos, PhD (DEC/UFV)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 03 DE MARÇO DE 2011.

FICHA CATALOGRÁFICA

CAPELETE, BRUNA CESCA

Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* – avaliação de eficiência e formação de trihalometanos.

xvii, 127p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2011). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Quitosana

2. Coagulação

3. *Microcystis aeruginosa*

4. Trihalometanos

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CAPELETE, B. C. (2011). *Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo Microcystis aeruginosa – avaliação de eficiência e formação de trihalometanos*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-135/2011, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 127p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bruna Cesca Capelete.

TÍTULO: Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* – avaliação de eficiência e formação de trihalometanos.

GRAU: Mestre

ANO: 2011

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Bruna Cesca Capelete
bruna.cesca@yahoo.com.br

*Aos meus pais, Sueli e Robinson,
pelo enorme incentivo aos meus
estudos. E a minha avó Antônia,
por ser meu exemplo de força e
coragem durante toda a vida.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sueli e Robinson pelo amor incondicional, pela presença constante mesmo tão distantes e pelo investimento na minha educação. À minha irmã Giovana pelo carinho e incentivo. Às minhas avós, Antônia e Rosa, pelos exemplos de vida e por todos os mimos. Ao Bráulio por todo carinho, compreensão e, principalmente, pela inesgotável paciência comigo.

À minha orientadora Cristina Brandão por ter me aceitado como orientada, pelos sábios ensinamentos, por toda atenção e ajuda sempre concedidos, pelo grande exemplo de pessoa e profissional que é, e por me incentivar a sempre ir mais longe. Sou também muito grata pelo maravilhoso convívio durante todo esse tempo.

Ao professor Rafael Kopschitz Xavier Bastos pela excelente iniciação no caminho da pesquisa científica, por toda a sabedoria compartilhada e pelo estímulo na busca pelo conhecimento. Agradeço, ainda, por toda contribuição para a melhoria de mais esse trabalho.

À professora Yovanka Pérez Ginoris por todas as discussões sobre a quitosana e ensinamentos de estatística, além da grande contribuição para o fechamento do presente trabalho.

Às amigas de longa data, especialmente à Mariana, Flávia, Liana, Clarissa e Amanda, pela preciosíssima amizade, por todas as aventuras inesquecíveis, pela presença em minha busca pela realização pessoal e profissional, e por mesmo estando distantes fisicamente fazerem parte da minha vida.

Aos novos colegas de Brasília, principalmente à Sara, Jana, Glenda e Nara, e aos colegas de Viçosa em Brasília, por tornarem minha vida aqui mais prazerosa. Agradecimento especial à Genilda, por todas as discussões e contribuições para o trabalho, todos os desabafos e conselhos sensatos durante as infinitas caronas para casa.

Aos colegas do PTARH pelo excelente convívio e momentos de descontração, especialmente ao Welitom pelas observações pertinentes em diversos assuntos.

Aos colegas de laboratório, Orlândina, Antônio (Boy), Júnior e Dênio, pela boa convivência e pelos diversos favores gentilmente oferecidos. Às amigas Carla e Marcilene por todas as conversas, conselhos, risadas, injeções de ânimos, que tornaram minha vida no PTARH mais feliz, além da força dada durante os experimentos. Agradecimento especial ao Arthur pela parceria nos experimentos finais, sem a qual a realização deste trabalho teria sido muito mais difícil e, principalmente, pela agradável companhia, tanto nas horas de trabalho pesado quanto nas de descanso.

À Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, em especial à Cinthia Mesquita Pinke Cavalcanti e ao Lúcio Flávio Magalhães, pelas análises de trihalometanos, as quais foram imprescindíveis para a realização de grande parte deste trabalho.

A Deus por ter sempre me mantido em pé, mesmo nos momentos de maior fraqueza, e por ser sempre o meu escudo.

RESUMO

EMPREGO DA QUITOSANA COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTENDO *Microcystis aeruginosa* – AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA E FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS.

Autora: Bruna Cesca Capelete

Orientadora: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Março de 2011.

Em várias sequências de tratamento, a etapa de coagulação é fundamental para garantir a eficiência dos demais processos e assegurar que a água distribuída para a população atenda os padrões de potabilidade. A quitosana é um coagulante natural que tem sido estudado como alternativa aos coagulantes metálicos usualmente adotados no tratamento de água. Entretanto, são escassos os trabalhos que avaliam o emprego da quitosana no tratamento de águas eutrofizadas, e sua contribuição para o aumento da formação de subprodutos da desinfecção. Nesse contexto, este estudo avaliou a eficiência da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo, ou não, células de *Microcystis aeruginosa*, bem como a formação de trihalometanos a partir da oxidação com cloro. Foram construídos diagramas de coagulação (valor de pH entre 5 e 8), compreendendo as etapas de coagulação/floculação/sedimentação, para duas águas de estudo - sem, e com adição de *M. aeruginosa* (10^5 cél/mL). As doses de coagulante estudadas variaram de 0 a 9mg/L, para quitosana, e de 0 a 18mg/L para sulfato de alumínio, usado como base comparativa. A formação de trihalometanos foi avaliada em águas filtradas em instalação piloto e em papel de filtro após 48 horas de tempo de contato com cloro residual livre (1 e 5 mg/L). Os diagramas mostraram que a quitosana pode promover remoção efetiva de turbidez, clorofila *a*, matéria orgânica dissolvida e cor aparente. Para as duas águas de estudo, a faixa de valores de pH em que os dois coagulantes apresentaram maiores eficiências de remoção de turbidez, clorofila *a* e cor aparente foi similar - 6,5 a 7,0. Porém, as maiores eficiências de remoção de matéria orgânica dissolvida ocorreram em regiões distintas - pH menor que 5,5, para sulfato e próximo de 7, para quitosana. Nas regiões de maior eficiência, a turbidez da água clarificada por sedimentação obtida com o uso da quitosana foi menor que a da coagulada com sulfato de alumínio, independentemente da presença de cianobactérias na água de estudo. Nas regiões de baixa eficiência de remoção de turbidez, o emprego da quitosana provocou aumento na cor aparente da água coagulada. Nenhuma espécie de trihalometano foi detectada nos ensaios de oxidação, independentemente do coagulante adotado, indicando que o uso da quitosana como coagulante, para as águas estudadas e nas condições de coagulação trabalhadas, não aparenta ser fonte de precursores da formação de trihalometanos.

Palavras-chave: Quitosana, Coagulação, *Microcystis aeruginosa*, Trihalometanos.

ABSTRACT

CHITOSAN AS A COAGULANT IN WATER TREATMENT CONTAINING *Microcystis aeruginosa* – EFFICIENCY EVALUATION AND TRIHALOMETHANES FORMATION.

Author: Bruna Cesca Capelete

Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Mars 2011.

In many treatment train, the coagulation step is crucial to guarantee the efficiency of other processes and assure that the distributed water is safe and complies the drinking water standards. Chitosan is a natural coagulant that has been studied as alternative coagulant, instead of the metal salts used for water treatment. However, there are few studies that evaluate the application of chitosan in the treatment of eutrophic waters and its contribution to disinfection by-products formation. In this context, this study evaluated the use of chitosan as a coagulant in the treatment of water spiked, or not, with *Microcystis aeruginosa* cells, as well as the formation of trihalomethanes by chlorine oxidation. Coagulation diagrams (pH values between 5 and 8), with the coagulation/flocculation/sedimentation steps, were constructed for two study waters - with, and without *M. aeruginosa* (10^5 cel/mL). Coagulant doses varied from 0 to 9mg/L for chitosan, and from 0 to 18mg/L for alum, used as comparative base. The trihalomethanes formation was measured in water filtered by pilot plant and filter paper after 48 hours in contact with residual free chlorine (1 and 5mg/L). The diagrams showed that chitosan can provided effective removal of turbidity, chlorophyll *a*, dissolved organic matter and apparent color. The higher removal efficiencies for turbidity, chlorophyll *a* and apparent color for both coagulants and both waters occurred in similar pH range - 6.5 to 7.0. However, the highest removal efficiency of dissolved organic matter when alum was used happened at lower pH values (< 5.5), whereas for chitosan the optimal pH value was around 7.0. In regions with higher efficiency, the turbidity of clarified waters obtained with the use of chitosan presented lower value than that coagulated with alum, regardless of the presence of cyanobacteria in the studied waters. In regions with lower removal efficiency of turbidity, the use of chitosan as coagulant increased the apparent color of coagulated water. No trihalomethanes were detected after oxidation with chlorine, regardless the coagulant used, suggesting that the use of chitosan as coagulant, for studied waters, does not have influence on the trihalomethane formation.

Keywords: Chitosan, Coagulation, *Microcystis aeruginosa*, Trihalomethanes.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 - TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULANTES NATURAIS.....	4
3.1.1 – Fundamentos teóricos da coagulação	4
3.1.2 – Coagulantes poliméricos.....	9
3.1.3 – Uso da quitosana como coagulante.....	12
3.2 – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA – RELEVÂNCIA DA COAGULAÇÃO	16
3.2.1 – Introdução	16
3.2.2 – Mecanismos de coagulação e eficiência de remoção de cianobactérias em processos convencionais de tratamento de água.....	17
3.3 – SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO COM CLORO	20
4 – MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 – ÁGUAS DE ESTUDO.....	30
4.2 – CULTIVO DE CIANOBACTÉRIAS	31
4.3 – COAGULANTES	32
4.4 – ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO	33
4.5 – ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	36
4.5.1 – Filtração direta ascendente em instalação piloto para produção de água usada nos experimentos de oxidação	37
4.5.2 – Filtração em papel de filtro para produção de água usada nos experimentos de oxidação.....	41
4.5.3 – Ensaio para avaliação da formação de trihalometanos	44
4.6 – MÉTODOS DE ANÁLISE	45
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 – DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO	48
5.1.1 – Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	48
5.1.1.1 – Água de estudo 1 (sem adição de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>).....	48

5.1.1.2 – Água de estudo 2 (com adição de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>)	52
5.1.2 – Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação utilizando quitosana como coagulante.....	57
5.1.2.1 – Água de estudo 1 (sem adição de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>).....	58
5.1.2.2 – Água de estudo 2 (com adição de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>)	65
5.1.3 – Síntese dos resultados e discussão.....	70
5.2 – FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS	71
5.2.1 – Doses de coagulante adotadas e qualidade da água produzida na filtração direta ascendente.....	72
5.2.2 – Determinação das doses de cloro aplicadas nos ensaios de oxidação.....	74
5.2.3 – Formação de trihalometanos nos experimentos de filtração direta ascendente em instalação piloto.....	75
5.2.4 – Formação de trihalometanos nos experimentos de filtração em papel de filtro	79
5.2.5 – Considerações finais.....	83
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICES	96
APÊNDICE A: DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	97
APÊNDICE B: CROMATOGRAMAS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Visão geral dos grupos de cianotoxinas produzidas por cada gêneros de cianobactérias (Sivonen e Jones, 1999)	17
Tabela 3.2 - Trihalometanos formados durante a cloração da água.....	22
Tabela 3.3 - Ácidos haloacéticos formados durante a cloração da água.....	23
Tabela 4.1 - Doses de quitosana aplicadas para cada água de estudo.....	34
Tabela 4.2 - Parâmetros operacionais dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.....	35
Tabela 4.3 – Métodos e equipamentos usados na caracterização da água.....	46
Tabela 4.4 – Parâmetros e condições utilizadas na determinação de trihalometanos.....	46
Tabela 5.1 – Características da água de estudo 1 utilizada na construção dos diagramas de coagulação, com sulfato de alumínio e sem adição de células de <i>M. aeruginosa</i>	49
Tabela 5.2 – Caracterização da água base e da água de estudo 2 utilizada na construção do diagrama de coagulação, com sulfato de alumínio e adição de células de <i>M. aeruginosa</i>	52
Tabela 5.3 – Características da água de estudo 1 utilizada na construção dos diagramas de coagulação, com quitosana e sem adição de células de <i>M. aeruginosa</i>	58
Tabela 5.4 – Características da água de estudo 2 usada na construção dos diagramas de coagulação, com quitosana e com adição de células de <i>M. aeruginosa</i>	65
Tabela 5.5 – Maiores eficiências de remoção obtidas a partir dos diagramas de coagulação da Etapa 1.....	70
Tabela 5.6 - Resultados dos testes de jarros com adaptação para filtração direta para escolha das doses de coagulante usadas no sistema de filtração.....	72
Tabela 5.7 - Determinação da demanda de cloro para as duas águas de estudo coaguladas com sulfato de alumínio e quitosana e filtradas em instalação piloto.....	74
Tabela 5.8 - Determinação da demanda de cloro para as duas água de estudo coaguladas com sulfato de alumínio e quitosana e filtradas em papel de filtro.....	5
Tabela 5.9 – Caracterização das águas de estudo 1 e 2, brutas e filtradas em instalação piloto, utilizando sulfato de alumínio e quitosana como coagulante.....	76
Tabela 5.10 – Caracterização das águas de estudo 1 e 2 brutas e filtradas em papel, utilizando sulfato de alumínio e quitosana como coagulante.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama de coagulação do alumínio, proposto por Amirtharajah e Mills (1982), e sua relação com o potencial zeta (Amirtharajah e O’Melia, 1990)...	8
Figura 3.2 – Estrutura química da quitina e da quitosana (Kawamura, 1991).....	11
Figura 4.1 – Sala de cultivo de cianobactérias do Laboratório de Análise de Águas da UnB.....	32
Figura 4.2 – Fluxograma de desenvolvimento dos ensaios da etapa experimental 1, com água de estudo sem e com adição de <i>M. aeruginosa</i> em concentração de 10^5 cél/mL.....	36
Figura 4.3 – Equipamento utilizado nos ensaios de testes de jarros.....	35
Figura 4.4 – Fluxograma dos ensaios de oxidação com duas concentrações de cloro residual livre e análise de trihalometanos.....	37
Figura 4.5 - Equipamento utilizado nos ensaios de testes de jarros com adaptação para filtração direta (Schleicher, 2011).....	38
Figura 4.6 – Esquema do filtro de laboratório de areia utilizado nos testes de jarros (Fernandes, 2007).....	38
Figura 4.7 – (a) Vista da instalação piloto no interior do Laboratório de Análise de Águas; (b) Vista da instalação piloto fora do Laboratório de Análise de Águas.....	39
Figura 4.8 – Esquema da instalação piloto utilizada (Nascimento 2009, adaptado por Schleicher, 2011).....	40
Figura 4.9 – Recipiente de vidro usado para mistura rápida e floculação, para produção de água para filtração em papel.....	42
Figura 4.10 – Paletas em aço inoxidável usadas para mistura rápida e floculação, para produção de água nos experimentos de filtração em papel.....	43
Figura 4.11 - Cromatograma típico obtido na análise de trihalometanos.....	47
Figura 5.1 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 1,4 uT).....	50
Figura 5.2 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = $2,1\text{m}^{-1}$).....	51

Figura 5.3 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 18 uH).....	52
Figura 5.4 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 5,6 uT).....	53
Figura 5.5 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de clorofila <i>a</i> após sedimentação (clorofila <i>a</i> inicial = 39,6 µg/L).....	55
Figura 5.6 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com sulfato de alumínio - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 1,9 m ⁻¹).....	56
Figura 5.7 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 42 uH).....	57
Figura 5.8 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 1,1 uT).....	59
Figura 5.9 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 2,3 m ⁻¹).....	61
Figura 5.10 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 12 uH).....	63
Figura 5.11 – Variação da cor aparente de água destilada em diferentes valores de pH, com adição de diferentes doses de quitosana.....	64
Figura 5.12 – Flocos amarelados formados pela adição do coagulante quitosana nas doses 1,0 mg/L (cubeta 1) e 1,5 mg/L (cubeta 2), em valor de pH de coagulação igual a 6,5.....	64
Figura 5.13 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 6,1 uT).....	66

Figura 5.14 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com quitosana - remoção percentual de clorofila <i>a</i> após sedimentação (clorofila <i>a</i> inicial = 75,8 µg/L).....	67
Figura 5.15 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 1,9 m ⁻¹).....	68
Figura 5.16 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de <i>M. aeruginosa</i> (AE2) com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (Cor aparente inicial = 55 uH).....	69
Figura 5.17 – Evolução da turbidez ao longo dos experimentos de filtração para AE1 (a) e AE2 (b) (Schleicher, 2011).....	73
Figura 5.18 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em instalação piloto e oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre.....	77
Figura 5.19 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em instalação piloto e oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	77
Figura 5.20 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em filtro piloto com sulfato de alumínio e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	78
Figura 5.21 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em filtro piloto com quitosana e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	79
Figura 5.22 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em papel e oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	81
Figura 5.23 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em papel de filtro com sulfato de alumínio e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	82

Figura 5.24 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em papel de filtro com quitosana e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.....	82
Figura 5.25 – Concentrações de cloro residual livre e cloro residual combinado após 48 horas de tempo de contato em água deionizada contendo quitosana (Q) e sulfato de alumínio (S).....	85

THM..... trihalometano
TOX..... halogenados totais
UFRJ..... Universidade Federal do Rio de Janeiro
UnB Universidade de Brasília
uH..... Unidade Hazen
USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
uT Unidade de Turbidez

1 – INTRODUÇÃO

O acesso à água de qualidade é essencial para a saúde e um direito básico do ser humano. A água destinada ao consumo humano deve ser segura e apresentar características compatíveis com o padrão de potabilidade, o que no caso do Brasil é estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde¹ (Brasil, 2004).

As ameaças à qualidade da água têm origem, em grande parte, na crescente urbanização nas proximidades dos corpos hídricos. Consequentemente, o aporte elevado de nutriente aos mananciais de abastecimento podem acarretar em processos de eutrofização e de florações de cianobactérias. Alguns gêneros de cianobactérias são capazes de produzir toxinas, que podem afetar organismos aquáticos, animais terrestres e seres humanos.

Para a remoção desses organismos, a água deve passar por uma sequência de tratamento antes de ser distribuída para a população. No tratamento convencional, mais utilizado no Brasil, as etapas envolvidas são: coagulação, floculação, sedimentação, filtração rápida e desinfecção. Essa sequência tem se mostrado capaz de remover as células de cianobactérias, porém apresenta limitações com relação a remoção das cianotoxinas, exigindo tratamentos complementares caso a água apresente quantidades elevadas dessas substâncias.

No tratamento convencional, para remoção de cianobactérias e outras impurezas presentes na água, a etapa de coagulação é fundamental para garantir a eficiência dos demais processos, dado que a coagulação inadequada resultará em problemas de sedimentabilidade dos flocos e/ou retenção insuficiente nos filtros.

O sulfato de alumínio tem sido o coagulante mais usado devido ao seu bom desempenho, baixo custo e fácil manuseio. Contudo, esse coagulante apresenta algumas desvantagens, como ter sua atuação fortemente dependente do pH, e gerar lodo com elevada concentração de alumínio, dificultando a utilização e o manejo desse resíduo. Assim, vários coagulantes alternativos vêm sendo estudados, dentre eles a quitosana.

¹ No momento da realização deste trabalho, a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde encontra-se em processo de revisão.

A quitosana é um polieletrólito catiônico que pode ser obtido a partir da desacetilação da quitina, que é o segundo biopolímero mais abundante no mundo, ficando atrás apenas da celulose. Devido às suas propriedades coagulantes, a quitosana tem se mostrado capaz de coagular partículas presentes em mananciais usados para abastecimento.

Em comparação com os coagulantes a base de sais metálicos, a quitosana apresenta como vantagens: (i) maior eficiência de remoção em menores concentrações; (ii) produção de flocos de maior tamanho, favorecendo a velocidade de sedimentação; (iii) não deixar residual de metal na água, evitando problemas de contaminação secundária; (iv) produção de menor volume do lodo no tratamento, em maior densidade, facilidade de desaguamento e biodegradabilidade. Entretanto, são escassos os trabalhos que avaliam a aplicação desse coagulante no tratamento de águas eutrofizadas.

A etapa final do tratamento de água é a desinfecção, com vista à inativação de microrganismos patogênicos. Vários agentes químicos ou físicos podem ser usados para realizar a desinfecção, como o cloro, dióxido de cloro, ozônio e radiação ultra-violeta. Devido ao baixo custo, elevada eficiência, fácil manuseio e por deixar residual na água tratada, o cloro é o agente desinfetante que tem sido mais utilizado no Brasil e em várias partes do mundo.

A reação dos desinfetantes químicos, particularmente o cloro, com a matéria orgânica natural, assim como com as algas e cianobactérias, e com alguns íons presentes nas águas de abastecimento, resulta na formação de subprodutos, alguns deles tóxicos, tais como: trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetonas e haloacetoneitrilas.

Por se tratar de um composto orgânico, apesar das vantagens citadas, o uso da quitosana como coagulante pode contribuir para o aumento da formação de subprodutos durante a etapa de desinfecção com cloro.

Este estudo busca avaliar a eficiência da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo, ou não, *Microcystis aeruginosa*, bem como a formação de trihalometanos a partir da desinfecção com cloro.

2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do coagulante natural quitosana no tratamento de água para consumo humano e sua influência na formação de trihalometanos.

Este trabalho inclui, como objetivos específicos, os seguintes pontos:

- Estudar a eficiência de remoção de turbidez, cor aparente, absorvância a 254nm e clorofila *a*, sob diferentes condições de pH de coagulação e dose de coagulante, utilizando a quitosana como coagulante natural e o sulfato de alumínio como base comparativa.
- Comparar as eficiências de coagulação da quitosana e do sulfato de alumínio no tratamento de águas com baixa turbidez com presença ou não da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*.
- Avaliar a contribuição da quitosana como fonte de matéria orgânica na água, decorrente de sua utilização como coagulante, e sua influência na formação de trihalometanos em duas concentrações de cloro residual livre: 1,0 e 5,0 mg/L.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água é um elemento indispensável para o ser humano e manutenção da vida, mas pode conter uma diversidade de substâncias de origem natural, ou advindas das atividades antrópicas, algumas das quais podem impor risco à saúde humana. Assim, a água deve passar por uma sequência de tratamento antes de ser distribuída para a população

As técnicas de tratamento de água existentes podem ser divididas em dois grupos: sem coagulação química e com coagulação química. A água quimicamente coagulada pode passar por distintos processos de tratamento antes da filtração rápida, e a eficiência dessas etapas de separação de impurezas vai depender fundamentalmente das condições da coagulação, incluindo o tipo de coagulante.

Independentemente da técnica utilizada, é indispensável se ter como última etapa do tratamento a desinfecção. No Brasil, o cloro é o agente desinfetante utilizado na vasta maioria das estações de tratamento de água. Um dos problemas associados à desinfecção com cloro é a possibilidade de formação de subprodutos halogenados potencialmente prejudiciais à saúde humana. Entretanto, a formação desses subprodutos depende da presença de compostos precursores.

3.1 - TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULANTES NATURAIS

3.1.1 – Fundamentos teóricos da coagulação

As impurezas presentes em águas utilizadas como fonte para abastecimento para consumo humano podem apresentar tamanho e peso insuficientes para serem removidas por processos de separação gravitacional, ou ainda, carga superficial que prejudique o processo de filtração. Assim, para que as impurezas possam ser removidas, geralmente é preciso alterar essas características por meio da coagulação.

A coagulação atua sobre as partículas em suspensão, em particular as de tamanho coloidal, e é empregada para aumentar a taxa com que os colóides se agregam. Esse processo é

realizado por meio da adição de coagulantes, que são substâncias químicas que neutralizam as cargas elétricas repulsivas responsáveis por manter os colóides separados.

Na água, a maioria dos colóides desenvolve carga primária negativa, e quando partículas de mesma carga se aproximam ocorre a repulsão entre elas. Por outro lado, partículas de carga contrária são atraídas.

Diferentes coagulantes químicos podem ocasionar a desestabilização dos colóides de diferentes maneiras. Além disso, dependendo das condições sob as quais essas substâncias são usadas, podem atuar como coagulantes ou como auxiliares de coagulação, e podem efetuar a desestabilização coloidal por mais de um mecanismo (O'Melia, 1972).

São conhecidos quatro mecanismos a partir dos quais ocorre a desestabilização coloidal: (1) compressão da dupla camada; (2) adsorção e neutralização de cargas; (3) varredura; (4) adsorção e formação de pontes.

A desestabilização por compressão da dupla camada é realizada por íons de cargas contrárias que comprimem a camada difusa que circunda a partícula coloidal. Essa compressão ocorre devido à presença de elevadas concentrações de eletrólitos na solução, que resultam em altas concentrações de íons de cargas opostas na camada difusa. Desse modo, para se manter eletricamente neutra, o volume da camada difusa é reduzido e, conseqüentemente, sua espessura é diminuída, reduzindo seu potencial elétrico e, portanto, as forças de repulsão existentes.

Quando sais de cátions metálicos, como os de alumínio e ferro, são adicionados à água, ocorre uma série de reações de hidrólise desses cátions, levando à formação de espécies hidrolisadas solúveis. As espécies hidrolisadas solúveis positivamente carregadas são adsorvidas à superfície dos colóides, neutralizando sua carga negativa, ocorrendo então o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas. Se uma elevada concentração de sais de cátions metálicos é adicionada à água, pode ocorrer a reestabilização e, eventualmente, a reversão das cargas, ou seja, a carga na partícula é revertida de negativa para positiva pela adsorção de um excesso de íons com cargas opostas.

O mecanismo de adsorção e neutralização de carga é muito importante quando o tratamento é realizado por meio da técnica de filtração direta, na qual é necessária a formação de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular.

Se sais metálicos forem usados como coagulantes em concentrações suficientemente elevadas de modo a causar rápida precipitação de hidróxidos metálicos, as partículas coloidais podem ser aglutinadas nesses precipitados enquanto estes são formados. Por fim, as próprias partículas coloidais passam a servir como um núcleo para a formação do precipitado, assim a taxa da precipitação aumenta com o aumento da concentração das partículas coloidais a serem removidas. Essa sequência de fenômenos caracteriza o mecanismo de varredura.

A varredura conduz à formação de flocos maiores, que sedimentam com maior velocidade que aqueles obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de neutralização de cargas. Portanto, no tratamento de água onde é compreendida a etapa de sedimentação (ciclo completo) é preferível a predominância do mecanismo de varredura durante a coagulação.

Polímeros orgânicos, sintéticos ou naturais, também são utilizados como agentes desestabilizantes das partículas coloidais no tratamento de água. Para uma efetiva desestabilização, uma molécula do polímero precisa conter grupos químicos que possam ser adsorvidos na superfície da partícula, deixando fragmentos da molécula livre na solução. Se uma segunda partícula, com sítios de adsorção vagos, entrar em contato com esse segmento livre, uma ligação pode ocorrer. Um complexo partícula-polímero-partícula é então formado, em que o polímero serve como uma ponte de ligação, caracterizando o mecanismo de adsorção e formação de pontes.

Polímeros carregados positivamente (catiônicos) podem funcionar como agentes desestabilizantes por formação de ponte, neutralização de carga, ou ambos. Uma consequência prática da habilidade de um polímero catiônico adsorver em colóides negativos e neutralizar sua carga primária é que esses materiais não requerem grande peso molecular para serem eficientes na desestabilização (O'Melia, 1972).

Para a seleção do tipo e dose ótimos do coagulante é necessária a realização de experimentos de estabilização. A elaboração e interpretação dos experimentos de

desestabilização requerem estudo; entretanto, teorias de desestabilização coloidal podem ser convenientemente empregadas para sugerir os parâmetros que influenciam a efetividade do coagulante (O'Melia, 1972).

O pH da água influencia diretamente o mecanismo de coagulação que irá predominar. No intervalo de pH abaixo do ponto isoelétrico (valor de pH onde uma molécula apresenta carga elétrica superficial igual a zero), polímeros positivamente carregados irão prevalecer. A adsorção desses polímeros positivos pode desestabilizar colóides carregados negativamente por neutralização de cargas (O'Melia, 1972).

Um instrumento que auxilia a compreensão dos mecanismos atuantes no processo de desestabilização coloidal e agregação de partículas é o diagrama de coagulação. Esse diagrama é construído a partir de ensaios experimentais com testes de jarros (do inglês *jar test*), nos quais são variados a dose do coagulante e o pH da solução, medindo-se a turbidez residual (ou outro parâmetro de interesse) após períodos apropriados de floculação, sedimentação, flotação e filtração.

Com a construção do diagrama de coagulação para uma determinada água e um determinado coagulante, é possível predizer dosagens específicas do coagulante, o pH ótimo em que a coagulação irá ocorrer e inferir sobre o mecanismo de coagulação atuante. A partir das informações do diagrama é possível induzir a predominância do mecanismo de coagulação que será o mais eficiente em função da técnica de tratamento utilizada.

Amirtharajah e Mills (1982), a partir do diagrama de solubilidade do alumínio e da revisão de dados da literatura sobre coagulação de diferentes tipos de águas, construíram um diagrama de coagulação com sulfato de alumínio apresentado na Figura 3.1. A interação entre as partículas coloidais com o hidróxido de alumínio e sua relação com o potencial zeta para o diagrama de coagulação é mostrado na parte inferior da Figura 3.1.

É possível observar que a interação do hidróxido de alumínio carregado positivamente com colóides carregados negativamente produzem dois pontos de potencial zeta zero (carga elétrica superficial nula), nos valores de pH 4,8 e 6,8. Uma coagulação favorável é esperada nessas condições de pH. Na faixa de valores de pH entre 4,8 e 6,8, pode ocorrer a

reestabilização de cargas do colóide pela adsorção em excesso das espécies positivamente carregadas.

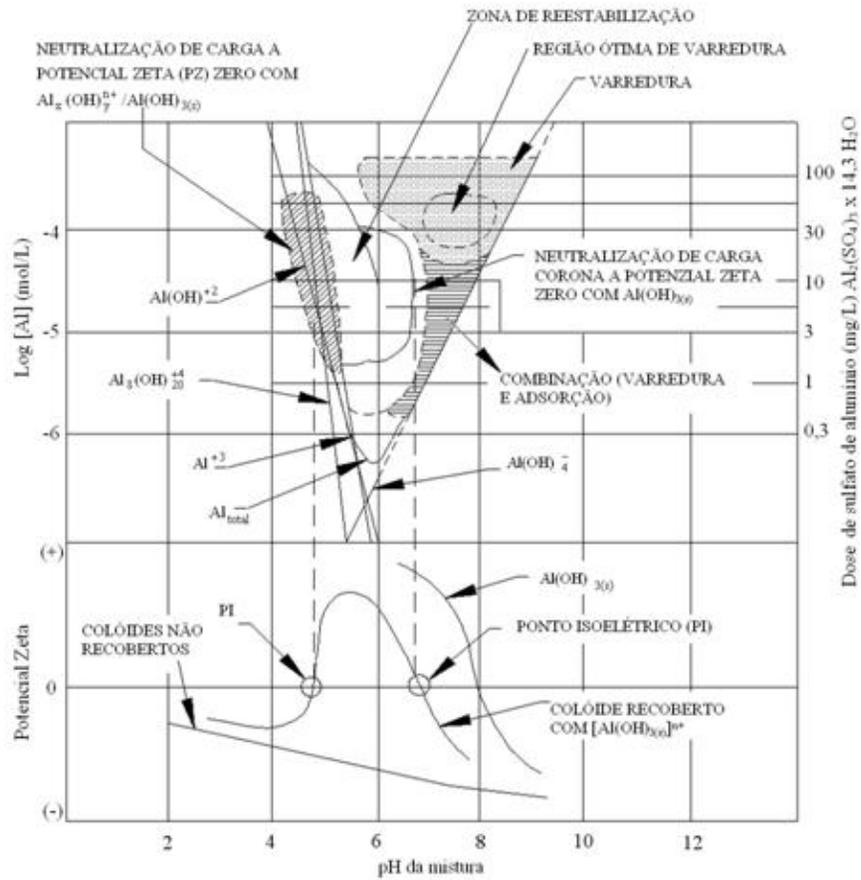


Figura 3.1 – Diagrama de coagulação do alumínio, proposto por Amirtharajah e Mills (1982), e sua relação com o potencial zeta (Amirtharajah e O’Melia, 1990).

A região da corona, que aparece na região ao redor da zona de reestabilização, apresenta potencial zeta zero e proporciona condições químicas favoráveis para a coagulação para a filtração direta (Amirtharajah e O’Melia, 1990).

Em doses mais elevadas de sulfato de alumínio (próximas de 30mg/L) em valores de pH entre 7,0 e 8,0, tende a ocorrer a precipitação do hidróxido de alumínio na forma sólida, e o mecanismo de varredura é predominantemente atuante nessas condições.

3.1.2 – Coagulantes poliméricos

Um polímero é uma cadeia de pequenas sub unidades, ou monômeros. Dependendo do tipo do grupo ionizável da unidade monomérica, um polieletrólito pode ser chamado de catiônico, aniônico ou anfólito (contém grupos positivos e negativos). Polímeros sem agrupamentos ionizáveis são chamados não-íonicos (Bolto e Gregory, 2007; O'Melia, 1972).

Como já visto, os coagulantes podem ser classificados em dois grupos: polieletrólitos e coagulantes metálicos. Nos polieletrólitos, as cadeias poliméricas já estão formadas quando são colocados na água. Já com os coagulantes metálicos, a hidrólise se inicia quando são adicionados na água e, a depender da dose e pH, formarão compostos hidrolisados de maior tamanho que poderão atuar de forma similar aos polieletrólitos (Arboleda, 1992; Di Bernardo e Dantas, 2005).

Quando polímeros catiônicos são usados para desestabilizar colóides negativos, a desestabilização é realizada por neutralização de cargas ou formação de pontes, ou, ainda, pela combinação desses dois mecanismos. Nesses dois processos há necessidade de relação estequiométrica adequada entre a concentração do colóide e a dose do coagulante, e ambos podem resultar na reestabilização por excesso de dosagem (O'Melia, 1972).

Dentre todos os coagulantes disponíveis, o mais utilizado é o sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$. A desestabilização coloidal produzida por esse sal é influenciada principalmente por três fatores: dose de coagulante, pH e concentração de partículas coloidais na água. Entretanto, o uso de sais de alumínio como coagulante pode ocasionar em produção de resíduo contendo residual de alumínio, ocasionando em problemas de disposição, dado que o metal poderia se acumular no meio ambiente caso o lodo não receba destinação adequada. Outro problema relacionado com o uso desse coagulante é que o volume de lodo produzido é maior e de difícil desaguamento. Por essas razões, coagulantes alternativos vêm sendo estudados.

O uso combinado de polímeros com sais metálicos de alumínio, ou o uso somente de polímeros, vem gradualmente ganhando atenção no tratamento de água, uma vez que a

dose necessária, do próprio polímero ou do sal metálico, é menor quando o polímero é usado.

Polieletrólitos sintéticos exigem menores doses e produzem menores volumes de lodo, que, por sua vez, apresentam melhores características de desaguamento do que os coagulantes convencionalmente usados (Pan *et al.*, 1999). Entretanto, seus efeitos a longo prazo para a saúde ainda não são conhecidos.

Geralmente os polímeros usados no tratamento de água são sintéticos, embora alguns produtos naturais estejam atraindo interesse. Algumas características os tornam atraentes para serem utilizados como coagulantes, como, por exemplo: são biodegradáveis, geram menor quantidade de lodo e acarretam em menores problemas de disposição por disposição de resíduos. Nesse grupo estão incluídos biopolímeros como a quitosana, amido e alginatos, e também compostos produzidos por microrganismos como bactérias, fungos e leveduras. Outro polímero natural que vem sendo utilizado é o extrato aquoso obtido da maceração de sementes de *Moringa oleifera*, que contém proteínas catiônicas (Ndabigengesere *et al.*, 1995).

Existem vários polímeros naturais que possuem propriedades catiônicas ou que podem ser modificados para que possam apresentar propriedades de um polieletrólito catiônico. Um dos polímeros naturais mais utilizados é a quitosana (Kawamura, 1991; Strand *et al.*, 2001; Bolto e Gregory, 2007; Renault *et al.*, 2009), que apresenta como vantagens, dentre outros fatores, a elevada ocorrência natural no meio ambiente e o fato de não apresentar toxicidade (USEPA, 1995).

A quitosana é um polieletrólito catiônico que pode ser obtida a partir da desacetilação da quitina (Figura 3.2), segundo biopolímero mais abundante no mundo, ficando atrás apenas da celulose. A quitina pode ser obtida a partir de fungos, leveduras e do exoesqueleto de crustáceos, especialmente dos camarões e caranguejos, e artrópodes (Kawamura, 1991; Li *et al.*, 1992; Strand *et al.*, 2001; Bolto e Gregory, 2007; Vogelsang *et al.*, 2004; Kurita, 2006; Rinaudo, 2006; Renault *et al.*, 2009).

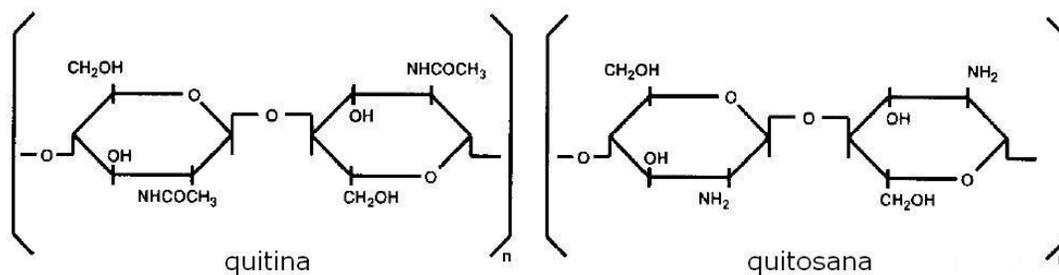


Figura 3.2 – Estrutura química da quitina e da quitosana (Kawamura, 1991).

Devido as suas propriedades coagulantes, espera-se que a quitosana coagule partículas, orgânicas e inorgânicas, suspensas e dissolvidas, geralmente encontradas em águas usadas para abastecimento para consumo humano. Além disso, o uso da quitina para produção de quitosana permitiria a reciclagem de uma grande quantidade de resíduos originados da indústria pesqueira.

A quitosana possui características intrínsecas que a torna um efetivo coagulante e/ou floculante, como, por exemplo, alta densidade de carga catiônica, longas cadeias poliméricas e formação de pontes entre agregados (Renault *et al.*, 2009). Os principais parâmetros que influenciam essas características são seu peso molecular e grau de desacetilação (caracterizado pelo número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica). Esses parâmetros são determinados pelas condições de preparação do produto (Kurita, 2006; Rinaudo, 2006).

Em comparação com os sais metálicos, a quitosana é mais eficiente em menores concentrações, produz flocos de maior tamanho, favorecendo a velocidade de sedimentação, assim como outros polímeros, não deixa residual de metal evitando problemas de contaminação secundária. O volume do lodo produzido é menor, devido às baixas concentrações do produto que são utilizadas, aumentando a densidade do lodo e facilitando seu desaguamento. Além disso, o lodo produzido é biodegradável e de menor impacto ambiental (Renault *et al.*, 2009). Entretanto, sua eficiência de coagulação é limitada em uma faixa de pH, e quando adicionada em excesso pode causar restabilização das cargas das partículas.

Apesar do manuseio da quitosana ser considerado fácil e não perigoso, essa substância é insolúvel em água e solventes orgânicos, devendo, portanto, ser diluída em ácidos orgânicos, como os ácidos acético, clorídrico e fórmico, levando à protonação dos grupos amino livres tornando o polímero solúvel em água (Kurita, 2006; Rinaudo, 2006; Janegitz *et al.*, 2007). Entretanto, a solubilidade depende do grau de desacetilação e do peso molecular, bem como do tipo e da concentração do ácido usado para dissolver o polímero.

3.1.3 – Uso da quitosana como coagulante

Kawamura (1991) avaliou a eficiência da quitosana como coagulante, em escala de bancada, utilizando diferentes águas superficiais. Em águas com alcalinidade em torno de 30 mg CaCO₃/L e turbidez na faixa de 10 a 15 uT, com doses menores que 5 mg/L de quitosana, foi obtida uma turbidez residual menor que 1 uT.

Em outro trabalho, realizado por Huang e Chen (1996) em escala de bancada (mistura rápida - 100 rpm por 2 minutos, floculação - 30 rpm por 20 minutos e sedimentação - 10 minutos), o uso da quitosana como coagulante foi avaliado utilizando uma solução sintética onde foram adicionadas bentonita e caulinita para proporcionar turbidez, se obtendo solução final com 30 uT para suspensão com bentonita e 25 uT para caulinita. O efeito do pH também foi avaliado na faixa entre 4,0 e 9,0; de 1,0 em 1,0. Os autores concluíram que a quitosana se revelou um coagulante efetivo para suspensão de bentonita, sendo o processo muito pouco influenciado pelo valor do pH, mas não formou um bom agregado quando adicionado na suspensão de caulinita.

Por outro lado, Divakaran e Pillai (2001) obtiveram resultados positivos para a coagulação de soluções contendo caulinita em várias concentrações, em experimento realizado em escala de bancada com mistura rápida de 5 segundos, floculação em 60 rpm por 30 minutos e sedimentação por 30 minutos. 1 mg/L de quitosana promoveu máxima clarificação para soluções com turbidez variando de 10 a 160 uT, sendo que o acréscimo de coagulante acima dessa dose não gerou aumento da eficiência de coagulação. Em solução com turbidez inicial fixada em 40 uT, a eficiência da coagulação foi melhor em valores de pH entre 6,5 e 7,5, apresentando máxima eficiência em pH 7,5. Para essa mesma solução, o uso de dose de 1 mg/L resultou em turbidez residual menor que 5 uT, sendo formados flocos que sedimentaram, quase completamente, em poucos minutos.

Divakaran e Pillai (2002a) avaliaram também a coagulação/floculação da água de um rio na Índia utilizando quitosana, em experimento realizado em escala de bancada nas mesmas condições do trabalho supracitado. Várias frações do sedimento do fundo do rio foram misturadas e agitadas com a água de modo a obter diferentes valores de turbidez, entre 10 e 160 uT. Foi observado que, para concentrações de quitosana em torno de 0,5 e 1,0 mg/L, a turbidez residual foi menor que 5 uT, independentemente do valor da turbidez inicial. A coagulação foi mais eficiente em valores de pH entre 7,0 e 7,5, sendo que os valores estudados variaram entre 4,0 e 9,0 (de 0,5 em 0,5).

Pan *et al.* (1999) compararam os efeitos da coagulação com quitosana e PACl em água natural e água preparada sinteticamente pela adição de bentonita e caulinita. Os experimentos foram realizados em escala de bancada com 3 minutos de mistura rápida a 100 rpm, floculação por 20 minutos a 30 rpm, seguida de 10 minutos de sedimentação. Os resultados mostraram que para obter a mesma eficiência, a quitosana exige menor dose que o PACl, produzindo flocos de maior tamanho e que sedimentaram com maior velocidade. A dose ótima da quitosana (0,3mg/L) foi menor em pH ácido (igual a 3). Cabe ressaltar que esse valor de pH não é usual em estações de tratamento, e que o aumento da dose ótima do coagulante em função do aumento do valor do pH corresponde a uma diferença pouco significativa (por exemplo, em pH igual a 7,0 a dose ótima foi 1,2 mg/L). Embora uma melhor remoção de turbidez foi observada em valor de pH baixo, o tamanho dos flocos nessa situação foi menor, resultando em uma velocidade de sedimentação menor.

Brown e Emelko (2009) compararam as eficiências de remoção de turbidez e oocistos de *Cryptosporidium parvum* em filtração direta descendente em filtro piloto de antracito e areia, usando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. A água sintética usada nos experimentos foi preparada pela adição de caulinita, com valores de turbidez entre 2,5 e 5,0 uT. Também foram adicionados à água oocistos de *Cryptosporidium parvum*, em concentração de 10^5 oocistos/L. A taxa de filtração adotada foi de 250m/d. Foram empregadas doses de quitosana de 0,1, 0,5 e 1,0mg/L, e 5,0mg/L de sulfato de alumínio, em valor de pH de coagulação próximo de 7. Os autores relatam que até para a menor dose de quitosana empregada (0,1mg/L) foram obtidos residuais de turbidez menores que 0,1uT, também observados com o uso do sulfato de alumínio. Entretanto, em relação a remoção

de oocistos, a quitosana só obteve eficiência de remoção menor que 1log, enquanto o sulfato de alumínio atingiu 3 log de remoção.

Roussy *et al.* (2005a) avaliaram a influência da variação das características da quitosana (grau de desacetilação e peso molecular) na coagulação e floculação de suspensões orgânicas. Pó de cogumelo foi utilizado para introduzir matéria orgânica na água tratada, em concentração de 3g/L. Os experimentos foram realizados em escala de bancada com 3 minutos de mistura rápida a 200 rpm, floculação por 20 minutos a 40 rpm, seguida de tempos variáveis de sedimentação, em valores de pH igual a 5, 7 e 9. A quitosana se mostrou eficiente na coagulação e floculação da suspensão, e o processo foi sensível ao valor do pH. Em pH ácido (igual a 5) os grupos funcionais amino da quitosana estavam completamente protonados, permitindo sua interação com as partículas coloidais. Nessas condições de pH, as características avaliadas da quitosana (grau de desacetilação e peso molecular) tiveram efeito limitado na eficiência da coagulação. Já em baixas concentrações da quitosana, a eficiência aumentou com o aumento do peso molecular e não foi influenciada pelo grau de desacetilação.

As algas possuem carga superficial negativa, assim como outras impurezas presentes na água, tornando possível sua coagulação pelos coagulantes convencionais. Em mais um estudo realizado por Divakaran e Pillai (2002b), os autores avaliaram a utilização da quitosana no tratamento de águas contendo algas e cianobactérias (*Spirulina*, *Oscillatoria*, *Chlorella*, *Synechocystis*). As condições do experimento, em escala de bancada, foram as mesmas citadas anteriormente nos trabalhos dos mesmos autores. Na água contendo algas, foi medida a turbidez e clorofila *a* antes e depois da coagulação. A clorofila *a* apresentou relação linear com a turbidez medida, indicando a baixa presença de material em suspensão de origem mineral. A eficiência de remoção foi avaliada para dose de 5,0 mg/L de quitosana, variando-se o valor do pH de 4 a 10, de 1 em 1. Foi observado que a eficiência de remoção diminuía rapidamente com o aumento do valor do pH, obtendo-se uma eficiência máxima de remoção (90%) em pH 7.

Os autores analisaram ainda a eficiência de remoção de algas no valor de pH definido anteriormente como ótimo (igual a 7), variando a dose do coagulante (0 a 15 mg/L, de 2,5 em 2,5) e a densidade inicial de algas (medida pela turbidez nos valores 10, 20, 30 e 55 uT). Foi verificado que para os valores de turbidez inicial iguais a 10, 20 e 30 uT, 5mg/L

de quitosana foi suficiente para se obter valores de turbidez residual próximos de 5 uT. Já para turbidez inicial de 55uT (maior densidade de algas), a maior dose utilizada (15mg/L) resultou em turbidez residual de aproximadamente 10uT. Para águas com baixa densidade inicial de algas, foram formados flocos com tendência a flutuar; para águas com elevadas densidades iniciais de algas, foram formados flocos que decantaram em pouco tempo. Estudo microscópico mostrou que as células permaneceram intactas após a coagulação.

No Brasil são escassos os trabalhos realizados empregando quitosana como coagulante para o tratamento de água para consumo humano. Moraes *et al.* (2005), na Universidade Estadual de Maringá (UEM), avaliaram o uso da quitosana para produção de água potável pelo processo de ultrafiltração, encontrando resultados satisfatórios de remoção de cor, turbidez e UV-254nm, nas condições estudadas.

Spinelli (2001), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), avaliou a remoção de turbidez com uso da quitosana como coagulante. Em escala de bancada utilizando equipamento de teste de jarros, foram realizados ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com água de rio de baixa turbidez. Com emprego de doses de 1,5 e 2,0 mg/L de quitosana foi possível obter 90% de eficiência de remoção de turbidez após sedimentação. Sob as mesmas condições e com dose de 14,0 mg/L, o sulfato de alumínio promoveu 75% de remoção de turbidez.

Schleicher (2011), na Universidade de Brasília (UnB), comparou a eficiência dos coagulantes quitosana e sulfato de alumínio na remoção de turbidez e células de *Microcystis aeruginosa*, pelo processo de filtração direta ascendente, usando filtro em escala piloto. A taxa de filtração adotada foi de 120 m/d. O valor do pH de coagulação foi próximo de 7,0 e foram empregadas doses de 1mg/L de quitosana e 12mg/L de sulfato de alumínio. O sulfato de alumínio apresentou melhores resultados que a quitosana, tanto em relação à remoção de turbidez e células de *Microcystis aeruginosa*, como na evolução da perda de carga ao longo da carreira de filtração.

3.2 – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA – RELEVÂNCIA DA COAGULAÇÃO

3.2.1 – Introdução

As cianobactérias, originalmente consideradas algas por causa de sua morfologia, pigmentação e capacidade de fotossíntese, também historicamente conhecidas como algas azuis, estão entre os grupos de seres vivos mais antigos existentes na Terra. São organismos procarióticos gram-negativos, fotossintetizantes, e variam de unicelulares a multicelulares, de incolores a intensamente pigmentados, de autotróficos a heterotróficos, de acidófilos a alcalófilos, de água doce a água salgada, incluindo água hipersalina (Thajuddin e Subramanian, 2005).

As cianobactérias são capazes de sobreviver em diversos ambientes aquáticos, inclusive ambientes que apresentem situações adversas para a maioria dos organismos vivos. Algumas cianobactérias, por exemplo, podem tolerar temperaturas tão altas como 75°C, e outras ocorrem em fontes termais próximas ao ponto de ebulição da água. Entretanto, ambientes de água doce são os mais favoráveis para o crescimento de cianobactérias, visto que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutroalcalinas (pH 6-9), temperatura entre 15°C a 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (Ricklefs, 1993).

Algumas cianobactérias são capazes de produzir substâncias tóxicas à organismos aquáticos, animais terrestres e seres humanos. As toxinas de cianobactérias constituem um grupo variado de moléculas orgânicas, que apresentam efeitos tóxicos diversos, tais como efeitos hepatotóxicos, neurotóxicos e dermatotóxicos.

Em ambiente aquático, a maioria das cianotoxinas geralmente permanecem como substâncias intracelulares de cianobactérias, e são liberadas para a água durante a lise das células, que ocorre durante a fase de envelhecimento, em situação de estresse celular ou de uso de algicidas e oxidantes.

Na Tabela 3.1 é apresentado um resumo dos gêneros das cianobactérias e as toxinas produzidas por cada gênero, além dos respectivos órgãos afetados por essas substâncias.

Cabe ressaltar que nem todas as espécies dos gêneros apresentados são produtoras de cianotoxinas.

Tabela 3.1 - Grupos de cianotoxinas produzidas por gênero de cianobactérias (Sivonen e Jones, 1999).

TOXINAS	PRINCIPAL ÓRGÃO AFETADO	GÊNERO DE CIANOBACTÉRIAS
Microcistinas	fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularinas	fígado	<i>Nodularia</i>
Anatoxina-a	sinapse nervosa	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a (S)	sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxinas	pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Cilindrospermopsinas	fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lingbiatoxina-a	pele, sistema gastro-intestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxinas	axônios	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
Lipopolissacarídeos (LPS)	afeta todos os tecidos expostos	Todos

Além de apresentar toxicidade, muitas espécies são problemáticas por serem precursoras de subprodutos de desinfecção ou de compostos que conferem gosto e odor à água, o que compromete sua aceitabilidade.

3.2.2 – Mecanismos de coagulação e eficiência de remoção de cianobactérias em processos convencionais de tratamento de água

As cianobactérias podem causar vários problemas operacionais em estações de tratamento, tais como: dificuldade de coagulação e floculação, baixa eficiência do processo de sedimentação, colmatação dos filtros e aumento da demanda de produtos para a desinfecção (Brandão *et al.*, 2009).

Não é recente a preocupação com a remoção de microalgas nos processos de tratamento de água para consumo humano. Diante do aumento de florações tóxicas de cianobactérias em mananciais utilizados para abastecimento público, grandes esforços têm sido feitos por pesquisadores ao redor do mundo para avaliar a eficiência de diferentes processos de tratamento de água na remoção de cianobactérias e cianotoxinas.

Em função do uso difundido do tratamento convencional (ciclo completo) em todo o mundo, a remoção de células de cianobactérias pelos processos de sedimentação e flotação tem sido objeto de várias pesquisas.

Segundo Vlaški *et al.* (1996), as etapas de coagulação e floculação durante o tratamento são, provavelmente, as mais críticas para a remoção de algas. Edzwald (1993), atribui a estabilidade da suspensão de algas, o que dificulta a sua remoção por processos de tratamento de água convencionais, a três fatores: (1) interações eletrostáticas repulsivas por causa da carga superficial, (2) efeito hidrofílico em razão das moléculas de água adsorvidas na superfície das células e (3) efeito estérico devido às macromoléculas adsorvidas ou matéria orgânica extracelular.

De acordo com Benhardt e Clasen (1991) a remoção de bactérias e microalgas por coagulação, floculação e filtração, é governada pelos mesmos princípios que a remoção de partículas coloidais e em suspensão, independentemente da natureza orgânica ou inorgânica de cada um desses grupos. Desse modo, pode ser concluído que as cianobactérias podem ser desestabilizadas e floculadas de acordo com os mesmos mecanismos que atuam no caso de partículas inorgânicas.

Em pesquisa realizada na Universidade Federal de Viçosa (UFV) foi avaliada a remoção de cianobactérias por meio de técnicas convencionais de tratamento de água (Morais *et al.*, 2009). Foram realizados ensaios de bancada, com água de estudo contendo 10^6 cél/mL de *Microcystis aeruginosa* ou *Cylindrospermopsis raciborski*, utilizando sulfato de alumínio como coagulante, e faixa de valores de pH entre 5 e 8, variando de 0,5 em 0,5. A remoção de células de *M. aeruginosa* após sedimentação foi superior a 99% (1 log) para valores de pH acima de 6,5 e doses maiores que 13mg/L de sulfato de alumínio. Com células de *C. raciborskii*, a faixa de pH que apresentou melhores resultados de remoção (acima de 90%) foi de 6,5 a 7,5, principalmente com as doses mais altas de coagulante (20 a 25 mg/L).

Vlaški *et al.* (1996), em experimentos em escala de bancada com cultura de *Microcystis aeruginosa* em concentração de 10^4 cel/mL, compararam a eficiência da sedimentação e da flotação por ar dissolvido. Adotando valor de pH de coagulação de 8, sob condições de dose ótima de um sal de ferro, os autores relatam que a performance da sedimentação foi superior à da flotação, com eficiências de remoção de, respectivamente, 87% e 71%. No mesmo trabalho, o uso combinado de coagulante metálico com polieletrólito catiônico como auxiliar de floculação resultou em aumento da eficiência de remoção dessa cianobactéria pelos dois processos, atingindo, em ambos os casos, remoções da ordem de 99%.

No trabalho realizado por Kaur *et al.* (1994) foi encontrada baixa eficiência na remoção de microalgas por flotação por ar dissolvido. A instalação piloto foi operada em dois períodos distintos, onde predominavam na água de estudo, respectivamente, as cianobactérias *Aphanizomenon sp.* e *Oscillatoria sp.* A eficiência de remoção de células das cianobactérias do gênero *Aphanizomenon* (10^4 cel/mL) com flotação por ar dissolvido foi inferior a 30%. Entretanto, os próprios autores sugerem que o baixo rendimento pode ter ocorrido em virtude das condições inadequadas de coagulação observadas nos experimentos, ressaltando a importância da coagulação em processos de tratamento por flotação.

Esses resultados contradizem os obtidos por Zabel (1985) e Edzwald e Wingler (1990). Zabel (1985) observou que, em escala real, a flotação por ar dissolvido apresentou eficiência de remoção de cianobactérias maior que da sedimentação. No estudo realizado por Edzwald e Wingler (1990), com cultura de *Chlorella vulgaris* e *Cyclotella sp.* em concentração de 5×10^4 cel/mL, a flotação por ar dissolvido apresentou melhor eficiência (99%) do que a sedimentação (90%), tanto em relação a remoção de turbidez quanto a de microalgas, inclusive em baixas temperaturas.

Cabe ressaltar que pequena, ou nenhuma, remoção foi observada pelos últimos autores quando não se adicionou coagulante (sulfato de alumínio), ou quando foi adicionado em pequenas doses. No pH utilizado no experimento (6,5), aumento do coagulante acima da dose ótima (10 mg/L) não resultou em aumento da eficiência de remoção, evidenciando que o mecanismo predominante nessa faixa de doses era o de varredura.

Alguns trabalhos relatam a ocorrência de lise celular durante as etapas do tratamento de água, bem como liberação de toxinas intracelulares e compostos que conferem gosto e odor à água, enquanto outros relatam não ter havido liberação de tais compostos na água (Teixeira e Rosa, 2006).

Em trabalho realizado por Chow *et al.* (1999) foi avaliado o efeito do processo de tratamento de água convencional usando sulfato de alumínio com integridade das células de *M. aeruginosa*, em escala de bancada ($G_{\text{MisturaRápida}} = 480\text{s}^{-1}$; $G_{\text{MisturaLenta}} = 18\text{s}^{-1}$) e escala real ($G_{\text{MisturaRápida}} = 600\text{s}^{-1}$; $G_{\text{MisturaLenta}} = 12\text{s}^{-1}$). Foi verificado que nem o tratamento químico, nem a agitação mecânica da água resultaram em lise celular, obtendo boa remoção das células intactas da água.

Teixeira e Rosa (2006) compararam a eficiência de remoção de células de *M. aeruginosa* pelos processos de flotação por ar dissolvido e sedimentação, em escala de bancada. Ambos os tratamentos removeram satisfatoriamente as células da cianobactéria e de forma intacta, nas condições operacionais testadas: $G_{\text{MisturaRápida}} = 380$ e 743s^{-1} ; $G_{\text{MisturaLenta}} = 24$ e 70s^{-1} . Entretanto, a flotação por ar dissolvido se mostrou mais eficiente por exigir menores doses de coagulante e menor gradiente de coagulação.

Verifica-se, assim, que a maioria dos estudos relatados se dedica à remoção de algas e cianobactérias utilizando coagulantes convencionais, mas ainda não se encontram estudos disponíveis com o emprego de coagulantes naturais, mais especificamente, a quitosana.

3.3 – SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO COM CLORO

A matéria orgânica presente na água pode ser proveniente de uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais. No ambiente, o tamanho das moléculas dessas substâncias pode variar em amplas faixas, e assim, mesmo que as características usualmente medidas (como por exemplo a cor verdadeira e o carbono orgânico total) de duas águas sejam aproximadamente iguais, a coagulação de uma pode ser conseguida com sucesso enquanto a da outra não (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A ineficiência do processo de coagulação prejudica todo o restante do processo, resultando em remoção ineficaz das impurezas presentes na água e, dependendo da natureza das substâncias remanescentes, durante a etapa de desinfecção pode haver formação de subprodutos indesejados.

A desinfecção é essencial para a produção de água potável, pois nessa fase é realizada a inativação dos microorganismos patogênicos. Vários agentes químicos ou físicos podem ser usados para realizar a desinfecção, como o cloro, dióxido de cloro, ozônio e radiação ultravioleta. Devido ao baixo custo, elevada eficiência, fácil manuseio e por deixar residual na água tratada, o cloro é o agente desinfetante que tem sido mais utilizado em nível mundial (Murphy e Craun, 1999; WHO, 2008).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere 5 mg/L como concentração máxima de cloro na água tratada, mas ao mesmo tempo indica a necessidade de manter residual mínimo de 0,2 mg/L.

No Brasil, o padrão de potabilidade da água é definido pela Portaria n° 518 de 2004 do Ministério da Saúde. Nessa Portaria, o teor máximo de cloro livre permitido é 5,0 mg/L em função do padrão de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde, sendo recomendada uma concentração máxima de 2,0 mg/L, uma vez que nessa condição a água pode ser rejeitada pelo consumidor por apresentar gosto e odor. A referida Portaria recomenda, ainda, a manutenção de um residual mínimo de 0,5 mg/L após a desinfecção e 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede.

A cloração pode ser realizada com uso de cloro gasoso liquefeito, solução de hipoclorito de sódio ou pastilhas de hipoclorito de cálcio. Quando adicionado na água, o cloro, em qualquer forma utilizada, dissolve-se formando ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl⁻). A proporção entre HOCl e OCl⁻ é estabelecida em função do pH, sendo que o ácido hipocloroso predomina em pH baixo e o íon hipoclorito em pH mais alcalino. Recomenda-se que a desinfecção seja realizada com o pH mais ácido, pois o ácido hipocloroso, predominante nessa condição, é mais eficaz na destruição dos microorganismos.

Quando adicionado na água, o cloro reage com a matéria orgânica e inorgânica presente, provocando demanda de cloro, definida como a diferença entre a dose de cloro aplicada e o residual de cloro medido em determinado tempo (Haas, 1999). Como mencionado anteriormente, deve ser mantido um residual de cloro no sistema de distribuição como medida de proteção à contaminação da água no sistema de distribuição e ao desenvolvimento de biofilme na rede de abastecimento.

Outra consequência da reação dos desinfetantes químicos com a matéria orgânica natural, assim como com as algas e alguns íons presentes nas águas de abastecimento (como os brometos), é a formação de subprodutos. Estudos mostram vários efeitos adversos causados pelos subprodutos químicos que podem resultar em riscos à saúde da população (Zavaleta *et al.*, 1999).

As células das algas, bem como das cianobactérias, contém vários compostos orgânicos nitrogenados. Esses materiais, chamados de matéria orgânica extracelular (MOE), são excretados como substâncias metabólicas durante a fase de crescimento celular. Tanto as células quanto a MOE das algas e cianobactérias contribuem para a formação de subprodutos da desinfecção (SPD).

Os SPDs, segundo Chowdhury e Amy (1999), incluem uma ampla variedade de compostos. Os principais SPD formados durante a cloração são os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetonas e haloacetonitrilas, especialmente os dois primeiros. Na Tabela 3.2 são listados os trihalometanos e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 3.2 - Trihalometanos formados durante a cloração da água.

TRIHALOMETANOS	FÓRMULA QUÍMICA
clorofórmio	CHCl_3
bromodiclorometano	CHCl_2Br
dibromoclorometano	CHClBr_2
bromofórmio	CHBr_3

A maioria dos trihalometanos presentes na água é volátil. Desse modo, a exposição aos THMs pode ser decorrente da ingestão de água, inalação devido à volatilização na água tratada, inalação e contato com a pele durante o banho e ingestão de alimentos (uma vez que a maioria dos alimentos é produzida com água que podem conter THM) (WHO, 2008).

A Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA, 2009) define como concentração máxima permitida para o total de trihalometanos na água potável 80 µg/L. No Brasil, a Portaria 518/2004 define como valor máximo permitido a concentração de 100 µg/L de trihalometanos totais (Brasil, 2004).

Os ácidos haloacéticos são considerados o segundo grupo de subprodutos formados com maior frequência e em maiores concentrações durante a desinfecção com cloro. Essas substâncias são motivo de grande preocupação para a saúde pública devido aos seus potenciais efeitos carcinogênicos e mutagênicos durante a reprodução (WHO, 2008). Na Tabela 3.3 são listados os ácidos haloacéticos e suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 3.3 - Ácidos haloacéticos formados durante a cloração da água

ÁCIDOS HALOACÉTICOS	FÓRMULA QUÍMICA
ácido monocloraacético	CH ₂ ClCOOH
ácido dicloroacético	CHCl ₂ COOH
ácido tricloroacético	CCl ₃ COOH
ácido bromocloroacético	CHBrClCOOH
ácido bromodicloroacético	CBrCl ₂ COOH
ácido dibromocloroacético	CB ₂ ClCOOH
ácido monobromoacético	CH ₂ BrCOOH
ácido dibromoacético	CHBr ₂ COOH
ácido tribromoacético	CBr ₃ COOH

A USEPA define como concentração máxima permitida para o total de ácidos haloacéticos na água potável 60 µg/L. No Brasil, o padrão de potabilidade ainda não incorporou os HAA como parâmetros regulamentados.

Os principais fatores que influenciam a formação dos SPDs são: pH, tempo de contato, dose e residual dos desinfetantes, características e concentração dos precursores, temperatura e sazonalidade (Pourmoghaddas e Stevens, 1995; Krasner, 1999; Ates *et al.*, 2007; Singer e Reckhow, 2008).

A concentração dos halogenados totais (TOX) é fortemente influenciada pelo pH. No geral, a concentração dos SPD diminui com o aumento do pH, com exceção dos trihalometanos que tem sua concentração aumentada (Pourmoghaddas e Stevens, 1995; Singer e Reckhow, 2008). Em valores de pH muito alto pode ocorrer a hidrólise dos SPDs, resultando em menor concentração dos halogenados totais em valores de pH maiores que 8 (Singer, 1994).

O tempo de contato está entre os fatores que mais influenciam a formação de subprodutos. Os halogenados mais formados, trihalometanos e ácidos haloacéticos, são quimicamente estáveis e se acumulam nas águas desinfetadas, portanto suas concentrações aumentam com tempo de reação enquanto existir residual do desinfetante na água (Singer, 1994; Pourmoghaddas e Stevens, 1995; Singer e Reckhow, 2008).

Por outro lado, se não houver residual, a concentração de ácidos haloacéticos tende a zero após longos tempos de detenção no sistema de distribuição, o que é atribuído à biodegradação desses compostos. Esse fato não ocorre com os trihalometanos, que são biodegradáveis apenas em condições anaeróbicas (Singer e Reckhow, 2008; Ye *et al.*, 2009).

A dose do desinfetante também é um fator importante que interfere na formação de SPD. Segundo Krasner (1999), elevadas dosagens e residuais favorecem a formação de HAA em relação aos THMs.

A matéria orgânica natural é considerada o principal precursor da formação de subprodutos da desinfecção com cloro. A formação de compostos halogenados é proporcional à concentração de carbono orgânico total (COT) no ponto de cloração (Singer e Reckhow, 2008).

O brometo, na presença da matéria orgânica natural, também é um precursor de subprodutos (Chowdhury e Amy, 1999). Quando a concentração de brometo é elevada, a formação de subprodutos bromados aumenta. De acordo com Singer e Reckhow (1999), em águas com baixa concentração de bromo irá predominar a formação de subprodutos pela substituição do cloro, como clorofórmio e ácidos di e tricloroacéticos. Já em águas com concentrações mais elevada de bromo haverá maior formação de subprodutos contendo esse composto, como o bromodiclorometano e ácido bromodicloroacético.

A taxa de formação dos SPDs geralmente aumenta como aumento da temperatura, apesar de em elevadas temperaturas o decaimento do residual de cloro ser acelerado. Altas temperaturas também podem acelerar o processo de degradação dos SPDs, de modo que é esperado que a biodegradação dos HAAs ocorra mais rapidamente em altas temperaturas (Singer e Reckhow, 1999).

A concentração dos subprodutos presentes na água também é fortemente influenciada pela variação das estações do ano. O principal motivo é que a temperatura e a sazonalidade induzem alterações na qualidade da água, modificando as características da matéria orgânica, brometo e pH. Em geral, as concentrações de SPD são maiores durante as estações quentes (Singer e Reckhow, 1999).

Desde a década de 70, existem pesquisas com intuito de correlacionar a presença de precursores, principalmente matéria orgânica, algas e brometos, com o potencial de formação de subprodutos da desinfecção.

Rook (1974, *apud* Symons, 1999) acreditava que a matéria orgânica natural presente nas águas era um precursor para a formação de trihalometanos, e realizou uma pesquisa que mostrou uma forte relação entre a matéria orgânica, mensurada pela cor, e a concentração de clorofórmio formado durante a cloração da água. Foi a partir dessa época que se passou a dar maior importância aos subprodutos formados durante a desinfecção. Outras pesquisas foram realizadas em busca de outros subprodutos que seriam formados durante a cloração.

Christman *et al.* (1979, *apud* Symons, 1999) utilizaram as melhores técnicas analíticas disponíveis na época e encontraram um novo grupo de subprodutos: os ácidos haloacéticos. Durante o trabalho, os autores também observaram que esses compostos

eram formados em concentrações bem próximas, ou até superiores, aos trihalometanos durante a cloração da água contendo matéria orgânica.

Devido à sua composição, tanto as células quanto a matéria orgânica extracelular (MOE) das algas e cianobactérias tem se mostrado precursores de subprodutos da desinfecção. Hoehn *et al* (1980) procuraram encontrar uma relação entre as algas presentes e a formação de trihalometanos a partir da cloração da biomassa algal e dos produtos extracelulares de duas espécies de algas verdes (*Chlorella pyrenoidosa* e *Scenedesmus quadricauda*) e duas espécies cianofíceas (*Oscillatoria tenuis* e *Anabaena flos-aquae*). Foi verificado que os produtos extracelulares são os maiores responsáveis pela formação de trihalometanos em comparação com a biomassa algal, sendo que 98% do total dos trihalometanos produzidos foi clorofórmio. Os autores definiram a produção de trihalometanos pelos compostos extracelulares dessas algas como equivalente ao que é produzido pela reação do cloro com ácidos húmicos e fúlvicos.

Graham *et al.* (1998) encontraram resultados semelhantes aos de Hoehn *et al.* (1980), verificando que o potencial de formação de trihalometanos pela cloração da biomassa algal e dos produtos extracelulares de uma espécie de alga e uma de cianobactéria (*Asterionella formosa* e *Anabaena flos-aquae*) são comparáveis com o potencial de formação de subprodutos pela cloração de ácidos húmicos e fúlvicos. Esses autores constataram ainda correlação entre o teor de clorofila *a* e a formação dos THMs.

Em estudo realizado por Huang *et al.* (2009) avaliou-se o potencial de formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir das células e da MOE de *Microcystis aeruginosa*. A cianobactéria produziu cerca de 2,26 mg/L de MOE antes de ocorrer a lise da célula devido sua morte. A produção de THM e HAA pelas células foi maior do que pela MOE correspondente, sendo que a quantidade de trihalometanos produzida pela célula e pela MOE foi de 5,76µmol/mmol C e 3,47µmol/mmol C respectivamente, e a quantidade de ácidos haloacéticos foi de 9,73µmol/mmol C e 4,61µmol/mmol C, respectivamente.

No Brasil, Kuroda (2006) realizou experimento para avaliar o potencial de formação de SPDs halogenados da oxidação com cloro, para os tempos de 3 e 7 dias, em duas águas contendo $1,4 \times 10^5$ cel/mL e $5,5 \times 10^5$ cel/mL de *Microcystis spp.*. De acordo com os resultados obtidos, a capacidade máxima de formação de trihalometanos em 3 e 7 dias,

para a água de estudo com $1,4 \times 10^5$ cel/mL foi de 0,6 e 31 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. A capacidade máxima de formação de trihalometanos em 3 e 7 dias, para a água de estudo com $5,5 \times 10^5$ cel/mL foi de, respectivamente, 129 e 183 $\mu\text{g/L}$, indicando relação entre a densidade de *Microcystis spp.* na água e a formação de trihalometanos.

Chen *et al.* (2008) avaliaram, durante um ano, o potencial de formação de subprodutos em função da presença de matéria orgânica e algas na água bruta, em uma estação de tratamento de água de ciclo completo na cidade de Tianjin, a terceira maior metrópole da China. A matéria orgânica foi analisada por meio da determinação do carbono orgânico dissolvido e a quantidade de algas em número de células por volume. Verificou-se que tanto a matéria orgânica quanto as algas são importantes precursores de SPD, sendo que as algas contribuem com 20 a 50% do potencial total de formação de SPD durante a floração.

Ates *et al.* (2007) analisaram 29 águas superficiais de abastecimento na Turquia, com coletas mensais durante o ano de 2004. As amostras foram filtradas, caracterizadas e cloradas, para posterior análise da concentração dos SPDs formados. Todas as águas apresentaram baixa concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na faixa de 0,91 a 4,42 mg/L. A amplitude anual da concentração de THM e HAA em todas as águas analisadas foi de 21 a 189 $\mu\text{g/L}$ e 18 a 149 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. A partir de análise de regressão entre as concentrações de COD e matéria orgânica natural (UV-254nm), foi encontrada uma forte relação entre as concentrações de THM e HAA, mostrando que os precursores desses subprodutos são similares na maioria das águas analisadas.

Em estudo realizado por Paschoalato *et al.* (2008) foi observada a formação de subprodutos em água subterrânea de um poço artesiano com adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso (cor aparente de aproximadamente 200 uH) por meio do uso da pré-oxidação, presença e ausência de coagulação, filtração e pós-cloração. A formação de ácidos haloacéticos foi superior à de trihalometanos e a coagulação com sulfato de alumínio proporcionou redução na formação de trihalometanos, sugerindo que esse processo auxiliou na remoção dos precursores desse subproduto.

Vários trabalhos também vêm sendo realizados com intuito de verificar a interferência de diversos fatores no potencial de formação de SPD. Um deles, realizado por Pourmoghaddas e Stevens (1995) avaliou o efeito da concentração de brometos, do valor

do pH e do tempo de contato na formação de trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAA), bem como a formação dos halogenados totais (THM e HAA), na cloração de água potável. Foi observado um efeito significativo do valor do pH na formação dos halogenados totais (TOX), sendo que o aumento do valor do pH promoveu a redução da formação de TOX, o que pode estar relacionado com o fato de que em valor de pH mais baixo ocorre uma maior formação de ácidos haloacéticos. Em valor de pH mais alcalino (9,4) a presença de brometo influenciou fortemente a produção de TOX. Essas observações sugerem que tanto o aumento da concentração de brometos quanto o aumento do valor do pH proporcionam maior formação de trihalometanos bromados, com conseqüente redução de ácidos haloacéticos, enquanto que em valor de pH 5 a concentração do ácido tricloroacético supera a concentração dos THMs. O tempo de contato também influenciou fortemente a produção de TOX, sendo que quanto maior o tempo de contato, maior a formação dos subprodutos. Esses resultados são corroborados pelos encontrados por Kim *et al.* (2002).

Em estudo realizado por Ye *et al.* (2009) também foi verificado que a concentração de THM aumenta com o aumento do pH e que em pH alcalino a concentração de HAA é reduzida.

Malliarou *et al.* (2005) analisaram águas de abastecimento de três companhias do Reino Unido, com 30 amostras de cada local, objetivando correlacionar o potencial de formação dos THMs e dos HAA, bem como a influência da temperatura, pH e concentração de cloro na formação dos subprodutos. A formação do total de THM e HAA foi significativamente correlacionada com a temperatura, pH e concentração de cloro. Entretanto, não houve correlação entre as taxas de formação dos trihalometanos e ácidos haloacéticos.

Em trabalho realizado por Rizzo *et al.* (2008) com o objetivo de avaliar a toxicidade da água clorada após tratamento com diferentes coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico e quitosana) foi revelado que, além das características da água, o tipo e dose do coagulante influenciaram a formação de subprodutos. A água bruta continha substâncias húmicas e o organismo usado para os ensaios de toxicidade foi a *Daphnia magna*. Os autores relataram que a água clorada que apresentou a maior toxicidade foi a produzida a partir do uso da quitosana como coagulante. Esta observação pode estar associada ao fato de que a quitosana, por ser de origem natural, poderia aumentar a concentração de carbono

orgânico total na água e, conseqüentemente, o potencial de formação de subprodutos durante a desinfecção.

Vasyukova *et al.* (2010) avaliaram o potencial de formação de trihalometanos em água tratada com quitosana. Foram realizados ensaios de teste de jarros (mistura rápida em $G=1000s^{-1}$ por 30 segundos, seguida de mistura lenta em $G=60s^{-1}$ por 20 minutos, completado com sedimentação por 20 minutos) seguido de filtração da água sedimentada em membrana de $0,45\mu m$. No teste de jarros foi empregada dose de quitosana igual a $3,5mg/L$ em valor de pH igual a 5,0. A concentração de carbono orgânico dissolvido na água bruta era em média $6,7mg/L$ e a remoção máxima de COD nos foi de 22%. Os autores relatam que para dose de cloro igual a $2,0 mg/L$, após 48 horas de tempo de contato, ocorreu formação de $50\mu g/L$ de trihalometanos na água.

O número ainda limitado de estudos que abordam o uso da quitosana como no tratamento de água com diferentes características e a carência de estudos que avaliem o impacto desse coagulante no potencial de formação de subprodutos da desinfecção motivaram o presente trabalho.

4 – MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Análise de Águas (LAA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Na primeira etapa foram construídos diagramas de coagulação para avaliar a eficiência do coagulante natural quitosana no tratamento de águas de baixa turbidez em presença, ou não, de cianobactérias. Como base de comparação também foi avaliada a eficiência de um coagulante convencional, o sulfato de alumínio, para as mesmas águas de estudo.

Os diagramas de coagulação foram construídos a partir de ensaios em escala de bancada, utilizando equipamento para teste de jarros, compreendendo as fases de coagulação, floculação e sedimentação.

Na segunda etapa foi avaliado o potencial de formação de trihalometanos, subproduto da oxidação com cloro, para ambos os coagulantes, em valor de pH de coagulação igual a 7,0, empregando a dose ótima de cada coagulante obtida em teste de jarros com adaptação para filtração direta.

Para avaliar a formação de trihalometanos, as águas de estudo coaguladas com quitosana e sulfato de alumínio foram filtradas de duas maneiras para posterior oxidação com cloro: filtração direta ascendente em filtro em escala piloto e em papel de filtro com retenção de 8 μm .

4.1 – ÁGUAS DE ESTUDO

A água base utilizada no desenvolvimento do trabalho foi proveniente do Lago Paranoá (Brasília – DF), manancial que será utilizado para abastecimento humano em futuro breve.

A água do Lago Paranoá é caracterizada pela baixa turbidez, presença de microalgas e teores de clorofila *a* que sugerem estado oligotrófico (Nascimento, 2009; Ermel, 2010). Para simular condições de presença de cianobactérias tóxicas nessa água foi necessário

adicionar células cultivadas de *Microcystis aeruginosa*, até atingir concentração de, aproximadamente, 10^5 cél/mL.

A adição de células na água, além de alterar a turbidez e o teor de clorofila *a*, também contribuiu para aumento da concentração de matéria orgânica, fator relevante para o estudo de formação de subprodutos da desinfecção.

Assim, foram avaliadas duas águas de estudo:

- Água de Estudo 1 (AE1): Água do Lago Paranoá sem inoculação de células.
- Água de Estudo 2 (AE2): Água do Lago Paranoá inoculada com células de *Microcystis aeruginosa*, com concentração de 10^5 cél/mL.

As águas de estudo foram caracterizadas quanto à alcalinidade, absorvância a 254 nm, clorofila *a*, cor aparente, turbidez, pH e contagem de células de cianobactérias.

4.2 – CULTIVO DE CIANOBACTÉRIAS

O cultivo de *Microcystis aeruginosa* (cepa NPLJ4 – tóxica, produtora de microcistina) foi realizado no LAA. Essa cepa foi originalmente fornecida pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

As condições da sala no LAA onde são cultivadas as cianobactérias são as seguintes: temperatura em torno de 24° C e 12 horas com uma intensidade de iluminação em torno de $40 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ e 12 horas sem iluminação, durante todo o período de cultivo. O cultivo é unialgal em meio de cultura ASM-1, composto apenas por substâncias inorgânicas. A Figura 4.1 mostra a sala de cultivo das cianobactérias.

Sabendo-se que o cultivo dessa espécie atinge crescimento exponencial em 15 a 18 dias, a idade de cultivo utilizada neste trabalho foi nessa faixa. Como já se sabia também, na fase exponencial, o cultivo produzido no LAA atinge a ordem de 10^7 cél/mL. Dessa forma, para se manter a água de estudo com aproximadamente 10^5 cél/mL, procedeu-se ao controle do cultivo por meio de contagem de células e a devida diluição na água base.



Figura 4.1 – Sala de cultivo de cianobactérias do Laboratório de Análise de Águas da UnB.

4.3 – COAGULANTES

No trabalho foram utilizados dois coagulantes: um inorgânico (sulfato de alumínio) e outro orgânico (quitosana).

O sulfato de alumínio, por ser um coagulante muito utilizado no Brasil e no mundo, foi escolhido para servir de base para comparação com o coagulante quitosana, tanto em relação à eficiência de remoção de impurezas, como em relação à formação de subprodutos da desinfecção. O sulfato de alumínio utilizado (Sulfato de Alumínio hidratado – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \text{H}_2\text{O}$; PA; Vetec Química Fina) foi fornecido na forma de partículas sólidas que foram dissolvidas em água deionizada para o preparo da solução (3,68g/L) utilizada nos experimentos.

A quitosana, coagulante objeto principal do estudo, também apresentava pureza analítica (PA), é produzida pela Sigma-Aldrich e fornecida na forma de pó. O produto possui grau de desacetilação de 0,75-0,85 e baixo peso molecular, na faixa de 50-190 kDa.

Como a quitosana é pouco solúvel em água em valores de pH neutro-alcalino, para preparar a solução coagulante o pó de quitosana foi solubilizado em água acidificada. Assim como em outros trabalhos (Divakaran e Pillai, 2002b; Rizzo *et al.*, 2008), foi utilizado ácido clorídrico para solubilização da quitosana, evitando-se a interferência de outra fonte de matéria orgânica na formação dos subprodutos.

Para o preparo da solução de coagulante durante a Etapa 1 (ensaios de testes de jarros) foi adotado o procedimento utilizado por Vasyukova (2010): dissolução de 0,5 gramas do pó em 1 L de solução de HCl 0,5 mol/L, deixado sob agitação em aproximadamente 30 rpm durante 48 horas, seguido de 30 minutos em banho de ultra-som.

Entretanto, durante os experimentos de filtração em escala piloto (Etapa 2) verificou-se a necessidade do preparo de soluções dos coagulantes em concentrações mais baixas, em função da limitação da regulação da bomba dosadora de coagulante para vazões muito pequenas.

Desse modo, baseando-se em trabalho realizado por Janegitz *et al.* (2007), outras formas de preparo da solução de quitosana foram testadas e o procedimento adotado para preparo da solução de quitosana durante a segunda etapa do trabalho foi: dissolução de 0,1g do pó em 1 L de solução de HCl 0,05 mol/L, deixado sob agitação em aproximadamente 30 rpm durante 30 minutos, sem necessidade de ultra-som. Com esse procedimento, foi observada, visualmente, a total dissolução da quitosana em pó.

4.4 – ENSAIOS PARA CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Nessa etapa foi avaliada a eficiência de remoção de turbidez, absorbância a 254nm, cor aparente e clorofila *a*, utilizando dois tipos de coagulantes (quitosana e sulfato de alumínio) em diferentes doses e em valores de pH entre 5,0 e 8,0, variando, aproximadamente, de 0,5 em 0,5. Para controlar o valor do pH foram utilizadas soluções acidificantes (HCl 0,5 mol/L) ou alcalinizantes (NaOH 0,2 mol/L e NaOH 0,7 mol/L).

A faixa de doses de sulfato de alumínio avaliada variou de 0 a 18 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, em intervalos de 2 mg/L, faixa já investigada em trabalhos realizados no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília (PTARH) (Assis, 2006; Ermel, 2010).

Para definição da faixa de doses de quitosana, foram considerados os trabalhos relatados na revisão bibliográfica (Huang e Chen, 1996; Divakaran e Pillai, 2002b; Rizzo *et al.*, 2008) e o fato da água de estudo tipo 2 (AE2) apresentar característica bem distinta das estudadas por outros autores, sugerindo a necessidade de uma dose maior. Assim, as doses de

quitosana utilizadas nos ensaios (Tabela 4.1) foram diferentes para água do Lago Paranoá sem e com adição de *Microcystis aeruginosa*.

Tabela 4.1: Doses de quitosana aplicadas para cada água de estudo.

ÁGUA	DOSE DE QUITOSANA (mg/L)									
AE1 - Lago Paranoá	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
AE2 - Lago Paranoá + <i>M. aeruginosa</i>	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0

A Figura 4.2 mostra o fluxograma de desenvolvimento da etapa experimental 1.

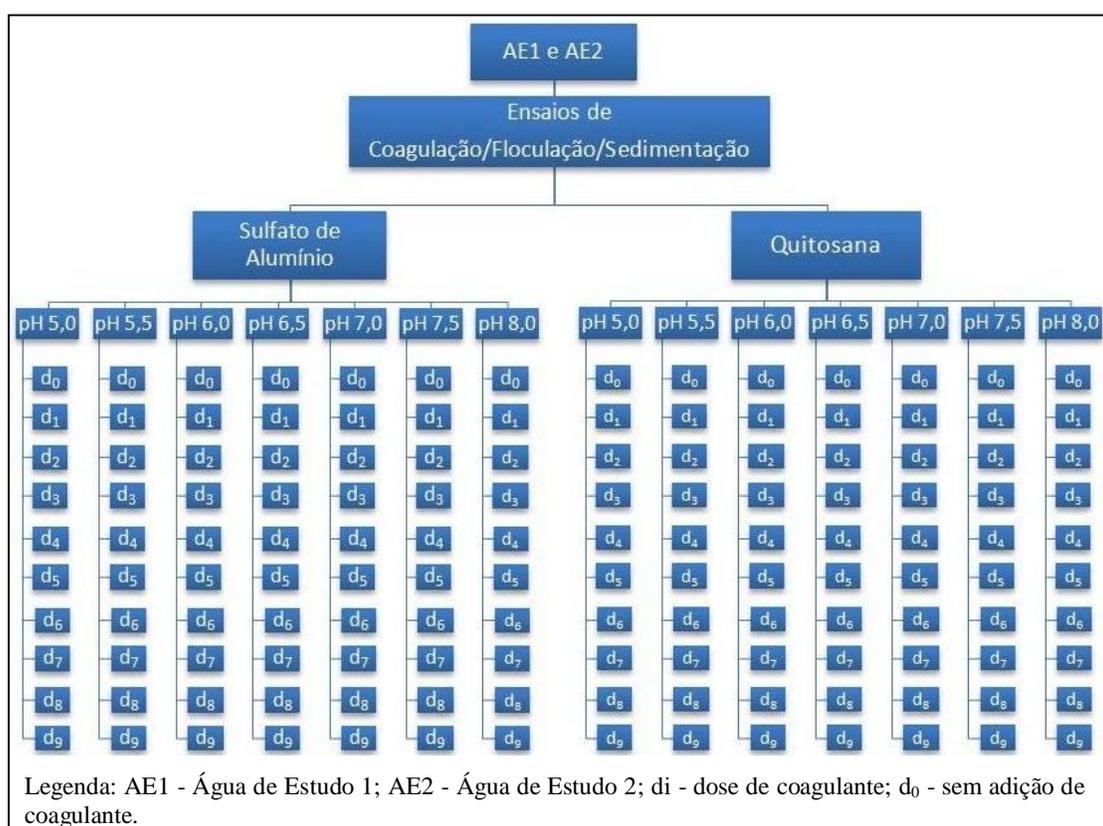


Figura 4.2 – Fluxograma de desenvolvimento dos ensaios da etapa experimental 1, com água de estudo sem e com adição de *M. aeruginosa* em concentração de 10^5 cél/mL.

Os parâmetros operacionais utilizados durante os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação são mostrados na Tabela 4.2. Esses parâmetros se basearam em trabalhos já realizados com a quitosana como coagulante (Huang e Chen, 1996; Pan *et al.*, 1999; Roussy *et al.*, 2005a; Vasyukova *et al.*, 2010).

Tabela 4.2-Parâmetros operacionais dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.

UNIDADE	GRADIENTE DE VELOCIDADE (s ⁻¹)	TEMPO DE DETENÇÃO/SEDIMENTAÇÃO
Mistura rápida	1000	30 s
Floculação	40	20 min
Sedimentação	-	20 min

O equipamento utilizado para realização dos ensaios, mostrado na Figura 4.3, é um reator estático (Nova Ética, modelo 218/LDB), com configuração para acomodar seis cubetas de base quadrada com dimensões de 115 x 115 mm² e capacidade para 2 L. Esse equipamento possui agitadores do tipo paleta de eixo vertical medindo 25 x 75 mm² e é capaz de fornecer gradientes de velocidade entre 10 e 1200 s⁻¹.



Figura 4.3 – Equipamento utilizado nos ensaios de testes de jarros.

Após a sedimentação era realizada a coleta de aproximadamente 200 mL da água sedimentada para a realização das análises. O ponto para coleta da amostra de água clarificada situa-se a 7 cm abaixo da superfície do líquido.

Considerando a profundidade do ponto de amostragem nas cubetas e o tempo de sedimentação definido na Tabela 4.2, pode-se verificar que a taxa de aplicação superficial adotada nos ensaios (igual a 5,0 m³/m².d) foi bem menor que as recomendadas pela norma

brasileira de projetos de Estações de Tratamento de Água, que variam de 25 a 40m³/m².d (ABNT, 1992).

No presente trabalho optou-se por esta condição conservadora de sedimentação, também utilizada em outros trabalhos da literatura (Huang e Chen, 1996; Pan *et al.*, 1999; Roussy *et al.*, 2005a), para que a comparação entre a eficiência dos dois coagulantes fosse melhor visualizada e para possibilitar a comparação dos resultados com os estudos descritos na literatura.

4.5 – ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Nessa etapa foi investigada a formação de trihalometanos, subproduto da oxidação, a partir da cloração das águas de estudo, sem e com adição de *M. aeruginosa*, tratadas com quitosana e sulfato de alumínio.

O valor do pH empregado nos experimentos dessa Etapa 2 foi próximo a 7, já que os diagramas construídos na Etapa 1 para as duas águas de estudo indicaram que os dois coagulantes apresentam boa condição de coagulação nesse valor de pH. Além disso, o método utilizado para análise do potencial de formação de subprodutos (método 5710 do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*) (APHA, AWWA e WEF, 2005) recomenda que se trabalhe nesse valor de pH.

Para a realização dos experimentos de oxidação, as águas de estudo passaram por dois processos diferentes de tratamento. Um deles foi a filtração direta ascendente em escala piloto, do qual a água filtrada era obtida com valor de turbidez muito baixo. Desse modo, para simular condição menos favorável, optou-se por tratar as águas de estudo de outra maneira: mistura rápida e floculação em recipiente de vidro e posterior filtração em filtro de papel com retenção de partículas de tamanho maior que 8 µm.

As águas tratadas pelos dois processos foram oxidadas com cloro em duas concentrações para posterior análise da formação de trihalometanos (THM). As análises para formação de THM foram realizadas em quatro repetições para possibilitar a análise estatística dos resultados. Em cada amostra foram pesquisadas as quatro espécies de THM. A Figura 4.4 mostra o arranjo dos experimentos da Etapa 2.

A solução de cloro utilizada nos experimentos de oxidação foi produzida no próprio LAA, utilizando Gerador Dosador de Solução Oxidante (Hidrogerox, modelo GE 25). A solução produzida pelo gerador é produto da reação eletroquímica de cloreto de sódio, que se transforma em uma solução oxidante contendo basicamente hipoclorito de sódio e ácido hipocloroso, porém a maior parte é de hipoclorito de sódio (Paixão, 2000).

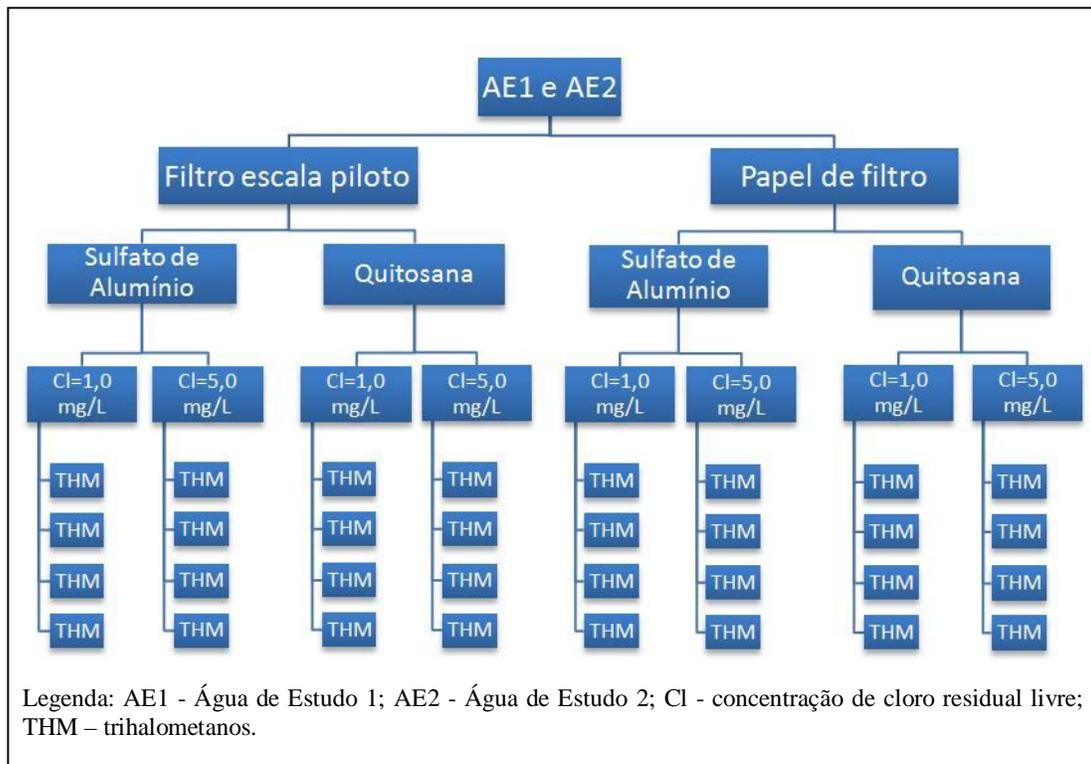


Figura 4.4 – Fluxograma dos ensaios de oxidação com duas concentrações de cloro residual livre e análise de trihalometanos.

4.5.1 – Filtração direta ascendente em instalação piloto para produção de água usada nos experimentos de oxidação

Para determinação da dose de coagulante a ser utilizada nos experimentos de filtração direta ascendente foram realizados novos ensaios de teste de jarros, agora com adaptação para filtração direta, segundo as recomendações de Di Bernardo *et al.* (2003) (Figura 4.5). Essa adaptação consiste em alimentar os filtros de laboratório de areia com água floculada da cubeta do teste de jarros. O esquema do filtro de laboratório de areia é mostrado na Figura 4.6.



Figura 4.5 - Equipamento utilizado nos ensaios de testes de jarros com adaptação para filtração direta (Schleicher, 2011).



Figura 4.6 – Esquema do filtro de laboratório de areia utilizado nos testes de jarros (Fernandes, 2007).

Nos testes de jarros com adaptação para filtração direta foram empregadas as mesmas condições experimentais do trabalho de Nascimento (2009). Na etapa de mistura rápida foi utilizado gradiente de velocidade de 1000 s^{-1} e tempo de mistura de 30 segundos. Após a mistura, o gradiente de velocidade era reduzido para 40 s^{-1} , simulando a floculação que

ocorre na tubulação da instalação piloto, por um período de 4 minutos, já que esse era o tempo de detenção entre a unidade de mistura rápida e a camada suporte do filtro piloto.

Após as etapas de mistura rápida e lenta, a agitação era mantida para minimizar os efeitos do processo de sedimentação. A partir daí iniciava-se a filtração por meio dos filtros de laboratório de areia, usando taxa de filtração de 60 m/d e vazão de 12 mL/min, conforme recomendação de Di Bernardo *et al.* (2003).

Ao longo dos primeiros 20 minutos o filtrado era descartado e as vazões eram monitoradas e mantidas aproximadamente constantes. Após esse período, era coletado aproximadamente 40 mL da amostra para determinação da turbidez. A partir dos dados de turbidez determinava-se a dose de coagulante que seria utilizada no sistema piloto. A instalação piloto usada nos experimentos de filtração direta ascendente foi montada por Nascimento (2009) e apresenta a configuração mostrada nas Figuras 4.7 e 4.8.

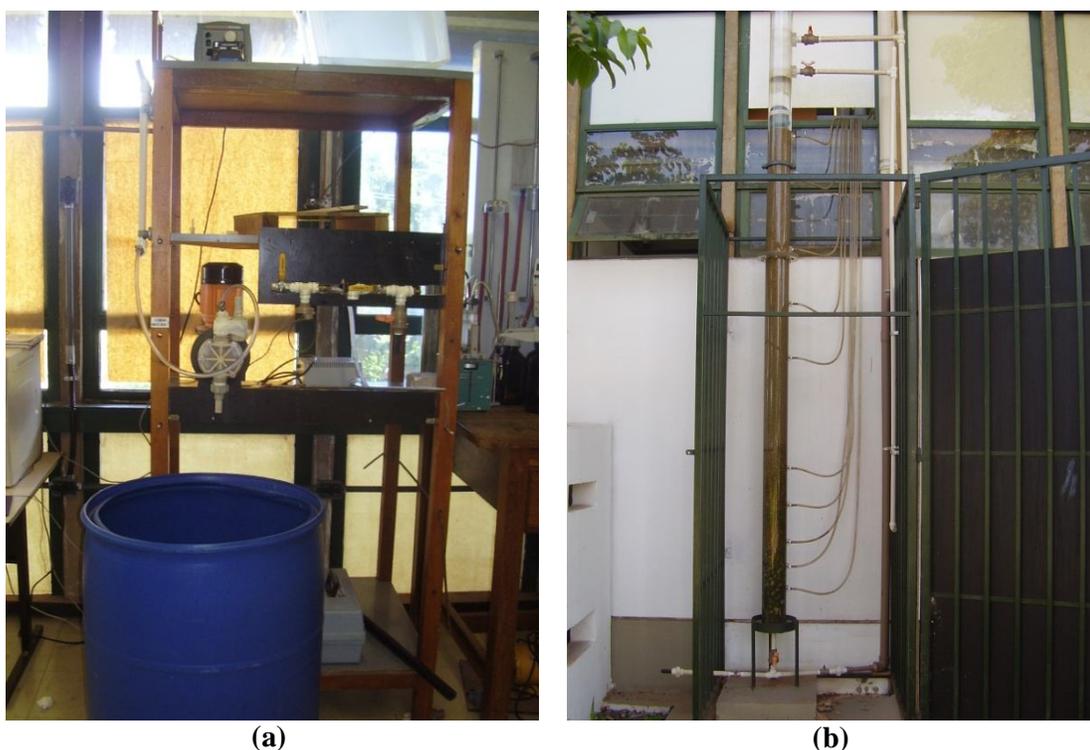


Figura 4.7 – (a) Vista da instalação piloto no interior do Laboratório de Análise de Águas;
(b) Vista da instalação piloto fora do Laboratório de Análise de Águas.

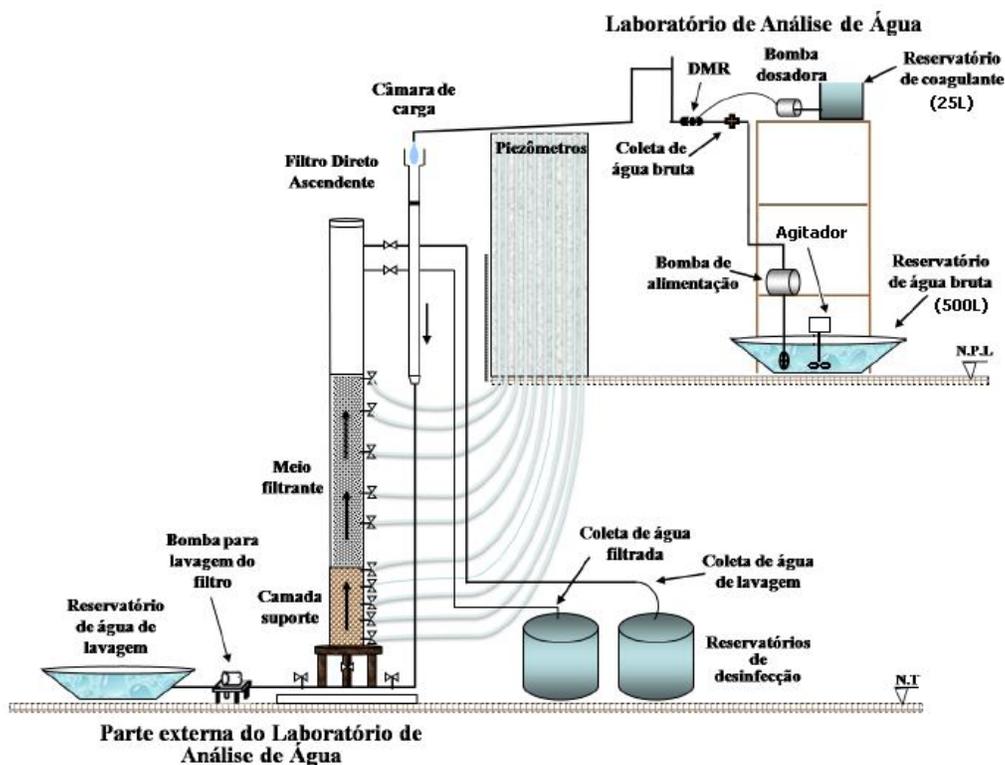


Figura 4.8 – Esquema da instalação piloto utilizada (Nascimento 2009, adaptado por Schleicher, 2011).

O filtro de escoamento ascendente foi confeccionado em acrílico com 4,00 m de comprimento, diâmetro interno de 0,123 m e espessura de parede de 5 mm, e composto por segmentos de 2 m, unidos por flange. A camada suporte e o meio filtrante foram montados segundo recomendações de Di Bernardo *et al.* (2003). A taxa de filtração adotada foi de 120m/d.

Os experimentos de filtração tinham início com a coleta da água do Lago Paranoá, a qual era disposta no reservatório de alimentação de água bruta. Logo após o armazenamento da água, era realizada a determinação do pH e da alcalinidade para, então, dar início ao teste de jarros no equipamento adaptado para filtração direta. De posse dos resultados do teste de jarros era definida a dose de coagulante que seria utilizada nos experimentos de filtração.

Antes de iniciar o experimento de filtração usando a quitosana como coagulante, a água bruta armazenada no reservatório de alimentação era alcalinizada com hidróxido de sódio

(NaOH) para garantir que a coagulação ocorresse no valor de pH desejado. Nos experimentos com sulfato de alumínio não foi necessário alcalinizar a água bruta.

Nos experimentos com AE2, a água bruta era inoculada com células de *Microcystis aeruginosa* de modo obter concentração de 10^5 cél/mL. Nessas condições, os testes de jarros eram realizados com a água já inoculada.

Durante todo o experimento de filtração, a água bruta era mantida sob suave agitação para minimizar a sedimentação do material em suspensão, inclusive das células de cianobactérias.

A coleta da água filtrada que era utilizada para realização dos ensaios de oxidação com cloro ocorria cerca de 1,5 horas após o início do processo de filtração. Segundo Schleicher (2011), transcorrido esse período verifica-se a estabilização do valor da turbidez residual. Aproximadamente 6L de água filtrada eram coletados, como volume necessário e suficiente para realizar a caracterização da água e os ensaios de oxidação. A água filtrada foi caracterizada quanto à turbidez, alcalinidade, cor aparente, trihalometanos, clorofila *a* e, no caso da AE2, contagem de células de *M. aeruginosa*.

É importante mencionar que nos experimentos com água com presença de células de *M. aeruginosa*, toda a água filtrada, a água proveniente da lavagem do filtro e a água restante no reservatório de água bruta eram armazenadas em tambores para posterior oxidação.

4.5.2 – Filtração em papel de filtro para produção de água usada nos experimentos de oxidação

A definição das condições operacionais desse estudo foi baseada em trabalhos encontrados na literatura sobre a formação de subprodutos da desinfecção em água filtradas por papel de filtro com retenção de 8 μ m (Holmes e Oemcke, 2002; Pascholato, 2005).

Nessa etapa, por ser necessário volume de aproximadamente 6L de água filtrada, para a realização das etapas de mistura rápida e floculação, foi confeccionado um recipiente (aos moldes dos jarros do equipamento *jarrest*) em vidro de 6mm de espessura com dimensões de 27x27x45 cm e volume útil de 32 L (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Recipiente de vidro usado para mistura rápida e floculação, para produção de água para filtração em papel.

Nesse recipiente eram adicionados 25 L das mesmas águas de estudo usadas no experimento de filtração direta ascendente. Como a água bruta já tinha sido alcalinizada no próprio reservatório e a dose de coagulante aplicada no recipiente foi a mesma usada no experimento de filtração, não foi necessária adição de mais alcalinizante nesse recipiente.

Cabe mencionar que nos experimentos com água com adição de cultivo de *M. aeruginosa*, a inoculação também ocorria no reservatório. Portanto, a água usada no recipiente já estava alcalinizada e inoculada.

A mistura rápida do coagulante era feita com uma haste com duas paletas acoplada a um agitador mecânico (Cole-Parmer Stir-Pak, modelo 4554-12). A Figura 4.10 ilustra as paletas usadas, as quais foram confeccionadas em aço inoxidável nas dimensões 9x5cm cada uma.

Para realizar a mistura rápida do coagulante no recipiente foi empregado um agitador mecânico, no qual a rotação do motor era mantida no máximo nível permissível (250rpm), de modo a proporcionar agitação adequada; o coagulante era adicionado à água e após 30 segundos a rotação do motor era reduzida (25rpm) para a realização da mistura lenta, mantida por 20 minutos.



Figura 4.10 – Paletas em aço inoxidável usadas para mistura rápida e floculação, para produção de água nos experimentos de filtração em papel.

Para definir a rotação usada durante a mistura lenta, foram realizados vários testes com rotações diferenciadas, procurando obter flocos similares aos produzidos em ensaios de testes de jarros nas mesmas configurações operacionais usadas nos experimentos da Etapa 1.

Após a mistura lenta, a coleta da água floculada era realizada por sifonamento próxima do centro do recipiente, com a água mantida sob a agitação usada na mistura lenta para evitar a sedimentação das partículas. O volume inicial da água sifonada era descartado e posteriormente coletava-se 6 L da água floculada.

A água floculada era filtrada em papel de filtro com retenção de 8 μm (Boeco Germany) e o filtrado era caracterizado da mesma maneira que a água filtrada produzida no filtro piloto. A partir de então tinha início o experimento de oxidação, tanto para água filtrada no filtro piloto, quanto para a água filtrada pelo papel de filtro.

4.5.3 – Ensaio para avaliação da formação de trihalometanos

A formação de trihalometanos foi avaliada em duas situações de cloro residual livre: 1,0 e 5,0 mg/L. O primeiro valor é comumente encontrado na saída das estações de tratamento de água. Porém, com a preocupação de que a formação dos trihalometanos não fosse limitada pela indisponibilidade de cloro, e como a dose do oxidante é um dos fatores que interferem na formação de trihalometanos, optou-se também por avaliar a formação na concentração de 5,0 mg/L.

A concentração de 5,0 mg/L de cloro residual livre na água para consumo humano é a máxima admitida na Portaria MS 518/2004. Além disso, no procedimento descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2005) para avaliar o potencial de formação de trihalometanos, recomenda-se concentrações de cloro residual livre entre 3,5 e 5,0 mg/L após 7 dias de tempo de contato. Entretanto, o presente trabalho foi realizado com 48 horas de tempo de contato.

De modo a garantir as concentrações de cloro residual desejadas, procedeu-se a construção de uma curva de demanda de cloro. Às águas de estudo eram adicionadas alíquotas de hipoclorito de sódio, em seguida as amostras eram homogeneizadas e, após 30 minutos de tempo de contato, eram lidas as concentrações residuais de cloro livre e combinado. De posse dos valores, a curva de demanda de cloro para a água em estudo era construída. Na curva era verificada qual dose de cloro promovia as concentrações de cloro livre desejadas após o “break point”. Assim, a dose de hipoclorito de sódio que garantisse, após 30 minutos de tempo de contato, 1,0 e 5,0 mg/L de cloro residual livre após o “break point” era aplicada às águas filtradas.

As amostras das águas filtradas eram colocadas em frascos de vidro (marca Boeco) com capacidade total de aproximadamente 300 mL. Previamente à distribuição da água filtrada nos frascos, eram adicionadas as alíquotas de hipoclorito de sódio, de modo que ao completar o volume com água filtrada as concentrações de cloro aplicadas fossem as desejadas.

Cabe ressaltar que esse tipo de frasco adotado foi escolhido por apresentar boa capacidade de vedação, já que o composto analisado é volátil e poderia se perder para a atmosfera.

Após completar o frasco com as águas, era colocado parafilme e o frasco era então fechado, sempre com atenção para evitar a formação de bolhas no interior do mesmo. A importância de se evitar a presença de bolhas de ar nos frascos é também para evitar a perda do composto para o ar.

Os recipientes contendo as amostras oxidadas eram identificados quanto à concentração de cloro residual livre, tipo e dose de coagulante e, a seguir, armazenados em temperatura ambiente por 48 horas. Cabe salientar que durante o período de incubação das amostras a temperatura ambiente local se encontrava em torno de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$, como recomendado no método para avaliação do potencial de formação de trihalometanos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2005).

Após as 48 horas de oxidação, alíquotas das amostras eram inseridas em frascos *vials* de 40 mL contendo solução de ácido ascórbico para interromper a reação do cloro, sendo a seguir armazenadas a temperatura de 4°C por no máximo 3 dias para posterior análise de trihalometanos. O restante das amostras foi imediatamente analisado quanto ao teor de cloro residual livre e combinado.

4.6 – MÉTODOS DE ANÁLISE

Os parâmetros analisados durante os experimentos foram: turbidez, pH, alcalinidade, contagem de células, UV-254nm, cor aparente, clorofila *a*, cloro livre, cloro total e trihalometanos. Na análise de trihalometanos, foram pesquisadas as quatro espécies de trihalometanos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Na Tabela 4.3 são apresentados os métodos e equipamentos utilizados na avaliação de cada parâmetro avaliado.

Para a caracterização das águas quanto a concentração de células foi utilizado microscópio óptico (Leica, modelo DM LB2) e câmara de Neubauer (lâmina de microscopia com marcações em quadrantes de dimensões conhecidas), onde eram adicionados $100\mu\text{L}$ da amostra e realizadas as contagens de células de *Microcystis aeruginosa*. A contagem foi realizada em oito quadrantes para cada amostra. O limite de detecção para contagem de células utilizando a câmara de Neubauer é de $1,3 \times 10^3$ cél/mL.

Tabela 4.3 – Métodos e equipamentos usados na caracterização da água.

PARÂMETRO	MÉTODO	EQUIPAMENTO
UV-254nm (m ⁻¹)	medição da absorção de raios ultravioleta (UV) a um comprimento de onda de 254nm	Espectrofotômetro HACH/DR 4000
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	titulométrico - ácido sulfúrico a 0,02mol/L	-
Cloro livre (mg/L)	colorimétrico	Espectrofotômetro HACH/DR 2010
Cloro total (mg/L)	colorimétrico	Espectrofotômetro HACH/DR 2010
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	extração com clorofórmio-metanol (2:1) e medição da absorbância em comprimentos de onda λ = 750 nm e λ = 665 nm	Espectrofotômetro HACH/DR 4000
Cor aparente (uH)	medição da absorbância em comprimentos de onda λ = 455 nm	Espectrofotômetro HACH/DR 2010
pH	potenciométrico	pHmetro Orion - 210
Turbidez (uT)	nefelométrico	turbidímetro HACH - 2100NA
Trihalometanos (µg/L)	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa	Shimadzu – GC 2010 Plus

As análises de trihalometanos foram realizadas pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, por meio de cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa (Shimadzu, GC2010 Plus), com limite de detecção de 0,1µg/L para cada espécie de trihalometano formada. O método empregado para determinação foi o 6200B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA e WEF, 2005). A Tabela 4.4 mostra os parâmetros e as condições utilizadas nas análises de trihalometanos. A Figura 4.11 mostra um cromatograma típico obtido na análise.

Tabela 4.4 – Parâmetros e condições utilizadas na determinação de trihalometanos.

PARÂMETRO	CONDIÇÃO OU DESCRIÇÃO
Coluna de purga	Vocarb 3000
Coluna de detecção	Rtx – IMS - crossbond
Gás de arraste	Hélio
Tempo total aproximado	25min
Volume injetado	5mL

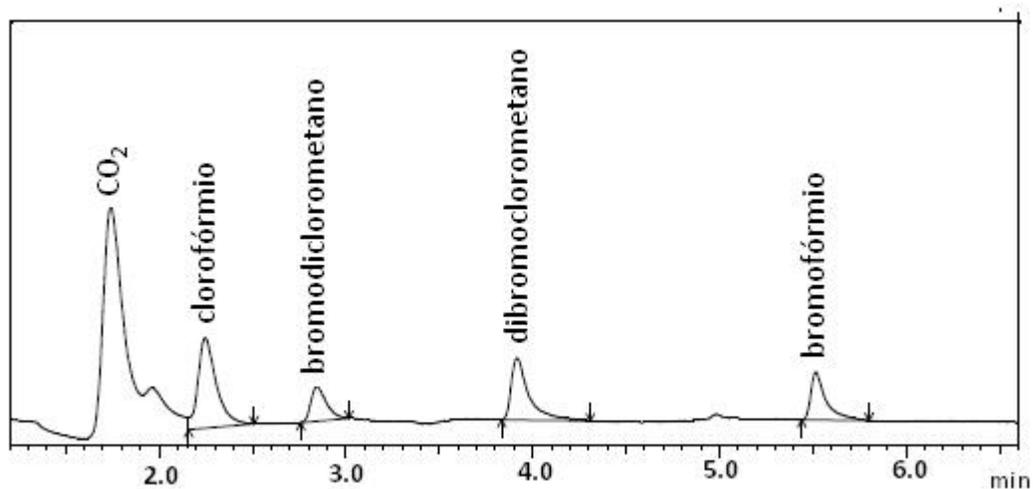


Figura 4.11 - Cromatograma típico obtido na análise de trihalometanos.

A concentração de trihalometanos é obtida a partir do cálculo da área gerada pelo aparecimento de picos para cada composto resultante no cromatograma (indicada na Figura 4.11 pelas setas). O valor da área é então inserido na curva de calibração, resultando no valor da concentração de cada composto presente na amostra.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do trabalho experimental são apresentados e discutidos em dois tópicos, relativos aos diagramas de coagulação (Etapa 1) e aos resultados dos ensaios da formação de trihalometanos (Etapa 2).

5.1 – DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Na Etapa 1 do trabalho, durante a qual foram construídos diagramas de coagulação, buscou-se avaliar a eficiência do emprego da quitosana como coagulante para o tratamento de água. Como base comparativa, também foram construídos diagramas de coagulação empregando o sulfato de alumínio, já que o mesmo é um coagulante largamente utilizado.

A eficiência do processo de coagulação/floculação/sedimentação usando dois coagulantes foi analisada quanto à remoção de turbidez, cor aparente e matéria orgânica dissolvida (UV-254nm) para as duas águas de estudo. Além disso, para a água de estudo 2 (com adição de células de *M. aeruginosa*) foi analisada a eficiência de remoção de fitoplâncton mediante o parâmetro clorofila *a*.

Para observar reprodutibilidade no comportamento do processo de coagulação/floculação/sedimentação, foram realizados dois conjuntos de testes de jarros para cada coagulante (sulfato de alumínio e quitosana) para as duas águas de estudo (AE1 e AE2). No entanto, para a análise e discussão dos resultados é apresentado no texto um diagrama de cada duplicata. A totalidade dos diagramas obtidos é mostrada no Apêndice A. Cada diagrama foi construído com cerca de 70 pares de pontos pH x dose.

5.1.1 – Ensaios de coagulação, floculação e sedimentação utilizando sulfato de alumínio como coagulante

5.1.1.1 – Água de estudo 1 (sem adição de células de *Microcystis aeruginosa*)

As características da água de estudo 1 (sem adição de células de *Microcystis aeruginosa*) usada na construção dos diagramas de coagulação usando sulfato de alumínio como coagulante são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Características da água de estudo 1 utilizada na construção dos diagramas de coagulação, com sulfato de alumínio e sem adição de células de *M. aeruginosa*.

PARÂMETROS	ÁGUA DO LAGO PARANOÁ
pH	7,3
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	8
Turbidez (uT)	1,4
Cor aparente (uH)	18
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	2,8
UV-254nm (m ⁻¹)	2,1

Na Tabela 5.1 se constata que a turbidez e a alcalinidade da água usada na construção dos diagramas de coagulação eram muito baixas. Além disso, observa-se concentração de clorofila *a* de 2,8 µg/L, causada essencialmente pela presença de microalgas na água do Lago Paranoá. Observa-se, ainda, baixa concentração de matéria orgânica dissolvida (mensurada pelo parâmetro UV-254nm). O ponto onde a água de estudo foi coletada é o local em que a água do Lago Paranoá apresenta melhor qualidade, e por essa razão foi selecionada para captação futura para fins de abastecimento.

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, os diagramas de coagulação representativos da eficiência de remoção de turbidez, absorvância a 254nm e cor aparente obtidos a partir dos ensaios realizados com AE1 e uso do sulfato de alumínio como coagulante.

No diagrama apresentado na Figura 5.1 pode ser observado que para doses de sulfato de alumínio entre 4 e 14 mg/L e valor de pH entre 7,0 e 7,5 foi encontrada a maior eficiência de remoção de turbidez, entre 60% e 70%. Essa região de maior eficiência corresponde à região na qual, segundo Amirtharajah e Mills (1982), ocorre a combinação dos mecanismos de varredura e adsorção-neutralização de cargas (ver Figura 3.1). Na região de maiores remoções, a turbidez residual foi aproximadamente 0,40 uT. Para doses menores que 4mg/L, a remoção de turbidez foi desprezível.

Na mesma Figura 5.1, verifica-se ainda que nos valores de pH de coagulação mais baixos (de 5,0 a 5,5), quando aplicadas doses maiores do coagulante (acima de 8 mg/L), ocorreu aumento do valor da turbidez na água sedimentada, gerando resultados negativos de

remoção. Uma possível explicação para esse aumento de turbidez seria que algumas partículas presentes na água no estado coloidal teriam sido coaguladas (precipitando sob forma de sólidos) com o uso de doses mais elevadas. Entretanto, mesmo obtendo sucesso na coagulação, os flocos formados apresentavam características (tamanho e densidade) insuficientes para garantir o sucesso da sedimentação, permanecendo em suspensão na água coagulada e, conseqüentemente, elevando a turbidez.

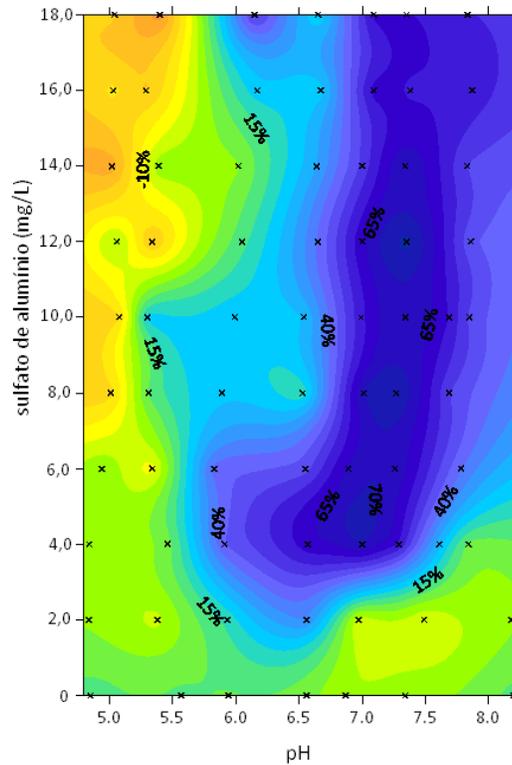


Figura 5.1 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 1,4 uT).

A Figura 5.2 mostra o diagrama de redução percentual da absorvância a 254nm, o qual representa uma medida indireta da matéria orgânica dissolvida presente na água. Para valores de pH mais baixos (entre 5,0 e 5,5) combinados com doses mais elevadas do coagulante (acima de 10mg/L) ocorreram as maiores remoções de matéria orgânica: 55 e 60%. Em valores de pH maiores que 6,0, a máxima remoção encontrada foi 40%.

A redução de UV-254nm em valores de pH mais baixos e doses mais elevadas do coagulante sugere a confirmação da hipótese apresentada na discussão da remoção de turbidez (Figura 5.1). Os flocos formados pela precipitação da matéria orgânica dissolvida,

que causaram aumento da turbidez residual nessa região, eram pequenos e não foram removidos pela sedimentação. Entretanto, como a leitura de UV-254nm é realizada com a amostra filtrada em membrana de 0,45 μm , os flocos foram removidos durante a filtração para realização da análise, resultando em valores reduzidos de absorvância e, portanto, em remoção de matéria orgânica dissolvida.

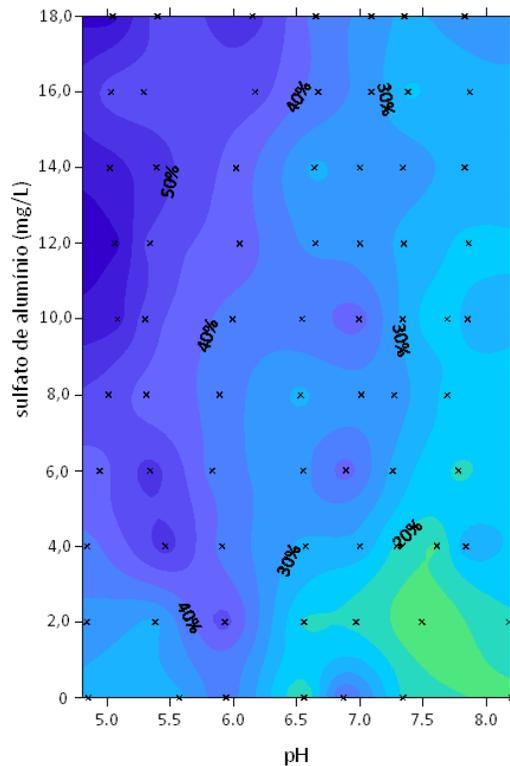


Figura 5.2 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = $2,1\text{m}^{-1}$).

A Figura 5.3 mostra o diagrama de coagulação para remoção percentual de cor aparente. Como esperado, a remoção da cor aparente foi fortemente influenciada pela remoção das partículas em suspensão na água, caracterizada pela turbidez, já que o parâmetro cor aparente inclui a cor causada por pigmentos dissolvidos e por partículas em suspensão.

Assim como para a remoção de turbidez, a remoção de cor aparente foi maior em valores de pH entre 7,0 e 7,5 e doses do coagulante acima de 4 mg/L, chegando a alcançar remoções da ordem de 85%. Na região de valores de pH mais baixos também se observa alguma remoção de cor aparente, o que deve estar associado à remoção da cor causada pela presença de matéria orgânica dissolvida na água.

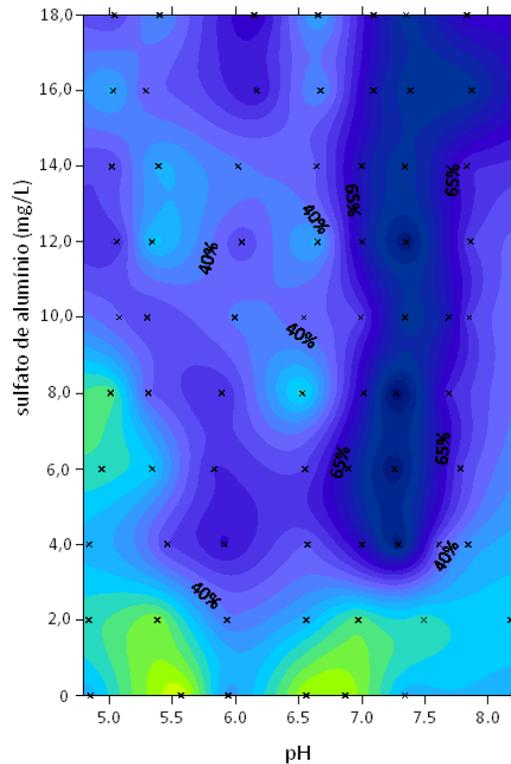


Figura 5.3 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com sulfato de alumínio - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 18 uH).

5.1.1.2 – Água de estudo 2 (com adição de células de *Microcystis aeruginosa*)

As características da água base (água do Lago Paranoá) e da água de estudo 2 (água base inoculada com células de *M. aeruginosa*) são mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Caracterização da água base e da água de estudo 2 utilizada na construção do diagrama de coagulação, com sulfato de alumínio e adição de células de *M. aeruginosa*.

PARÂMETROS	ÁGUA DO LAGO PARANOÁ	ÁGUA DO LAGO + CÉLULAS DE <i>M. AERUGINOSA</i>
pH	7,2	7,3
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	7	7
Turbidez (uT)	2,0	5,6
Cor aparente (uH)	16	42
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	2,6	39,6
UV-254nm (m ⁻¹)	1,9	1,9
Células de <i>M. aeruginosa</i> (cél/mL)	ND*	1,5x10 ⁵

*ND – não detectado

Na Tabela 5.2 pode ser observado que a alcalinidade da água não foi afetada pela adição de células de *M. aeruginosa*, pois o meio de cultivo não contém íons que promovem alcalinidade. A concentração de clorofila *a* após a adição do cultivo aumentou cerca de 15 vezes, enquanto a turbidez teve aumento próximo de 3 vezes. O aumento da cor aparente foi proporcional ao aumento das partículas em suspensão, medida pela turbidez. A absorvância a 254nm não aumentou com a adição do cultivo à água, isso porque a análise não contabiliza a matéria orgânica em suspensão das algas, além da diluição do cultivo ter sido grande. Na água do Lago Paranoá não foram encontradas células de *M. aeruginosa* antes da adição do cultivo.

As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam, respectivamente, os diagramas de coagulação representativos da eficiência de remoção de turbidez, clorofila *a*, absorvância a 254nm (UV-254nm) e cor aparente, obtidos a partir dos ensaios realizados com AE2 e uso do sulfato de alumínio como coagulante.

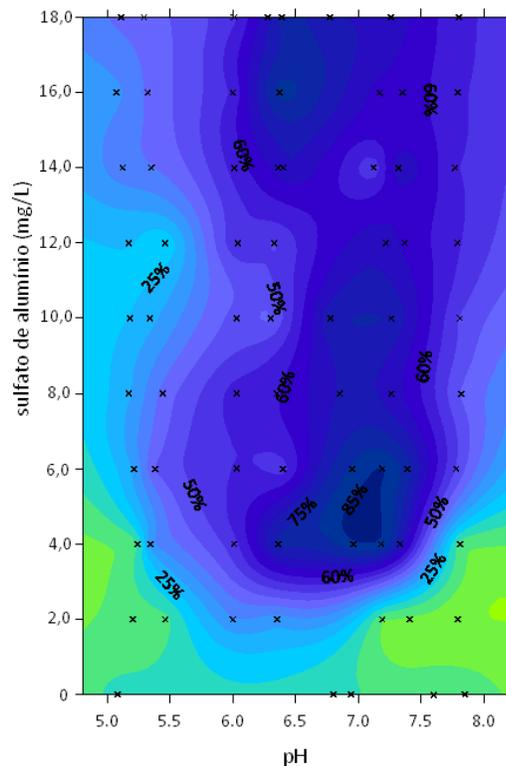


Figura 5.4 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 5,6 uT).

Nos ensaios realizados com água do Lago Paranoá simulando floração de *Microcystis aeruginosa*, a maior eficiência de remoção de turbidez foi de 85% e ocorreu em valor de pH próximo de 7,0 e doses de 4 e 6 mg/L de sulfato de alumínio, resultando em turbidez residual de 0,84 uT após a sedimentação. Essa região de maior eficiência corresponde à região na qual, segundo Amirtharajah e Mills (1982), ocorre a combinação dos mecanismos de varredura e adsorção-neutralização de cargas (ver Figura 3.1).

Ao contrário do que ocorreu com a AE1, no diagrama de coagulação para água de estudo 2 não houve incremento na turbidez residual. Em toda a região estudada houve alguma (mesmo que pequena) remoção das partículas em suspensão. A presença de maior número de partículas em suspensão (as células de *Microcystis aeruginosa*) na AE2, provavelmente, favoreceu a chance de contatos entre partículas e maior eficiência da floculação, com produção de flocos de maior sedimentabilidade, quando comparados à situação anterior, água do Lago Paranoá sem adição de cianobactérias (AE1). Ainda observa-se na Figura 5.4, que na faixa de valores de pH entre 6,5 e 7,5, para doses acima de 4 mg/L, a remoção foi sempre maior que 60%.

Esses resultados contrastam com os obtidos por Ermel (2010) que pesquisou, em escala de bancada, a remoção de turbidez da água do Lago Paranoá inoculada com cultivo de *M. aeruginosa* na densidade de 10^6 cél/mL. Nesse estudo, maiores remoções de turbidez foram encontradas em valores de pH mais baixos, entre 5,0 e 5,5, e, conforme o valor do pH aumentava, ocorria uma redução do percentual de remoção.

Por outro lado, em estudo desenvolvido em escala de bancada na Universidade Federal de Viçosa (UFV) por Morais *et al.* (2009) com a mesma espécie de cianobactéria e com o mesmo coagulante, a faixa de valores de pH em que ocorreram as maiores remoções de turbidez foi de 6,5 a 8,0, condizente com os resultados do presente trabalho. Cabe comentar, contudo, que as remoções de turbidez no trabalho de Morais *et al.* (2009) foram maiores (90%).

De acordo com Brandão *et al.* (2009), tais diferenças podem estar associadas as características da água base utilizada para preparação da água de estudo em cada caso e revelam a importância de outros parâmetros de qualidade da água (alcalinidade, matéria orgânica dissolvida, turbidez mineral, etc.) na definição da região ótima de remoção de

cianobactérias. Mesmo que Ermel (2010) também tenha usado a água do Lago Paranoá como água base para o estudo, sua pesquisa foi realizada em momento diferente do presente trabalho, e assim, as características das águas base não eram as mesmas.

Na Figura 5.5 se pode observar que a remoção de clorofila *a* para AE2 seguiu a mesma tendência da remoção de turbidez, com maiores eficiências em valores de pH próximo de 7,0 e doses maiores que 4,0 mg/L. Entretanto, os valores de eficiência de remoção de clorofila *a* foram superiores aos de turbidez. A análise estatística de correlação linear dos dados de remoção de turbidez e clorofila *a* revelou forte correlação entre esses parâmetros: $r = 0,88$ ($n = 71$, $p < 0,05$).

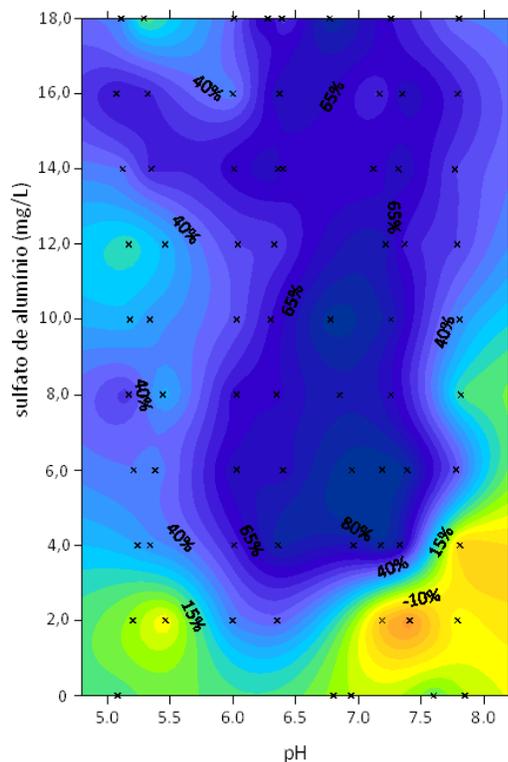


Figura 5.5 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de clorofila *a* após sedimentação (clorofila *a* inicial = 39,6 µg/L).

Ainda na Figura 5.5 se observa que para valores de pH maiores que 7,0 e doses do coagulante menores que 4,0 mg/L houve incremento na concentração da clorofila *a*. Não se encontrou nenhuma hipótese plausível para explicar tal comportamento, podendo ter ocorrido alguma falha no procedimento experimental.

A Figura 5.6 mostra o diagrama de redução de absorvância a 254nm para AE2 com sulfato de alumínio, que se mostrou semelhante ao observado para AE1: maiores remoções em valores de pH mais baixos e doses mais altas do coagulante. Entretanto, a máxima eficiência de remoção obtida foi 40%.

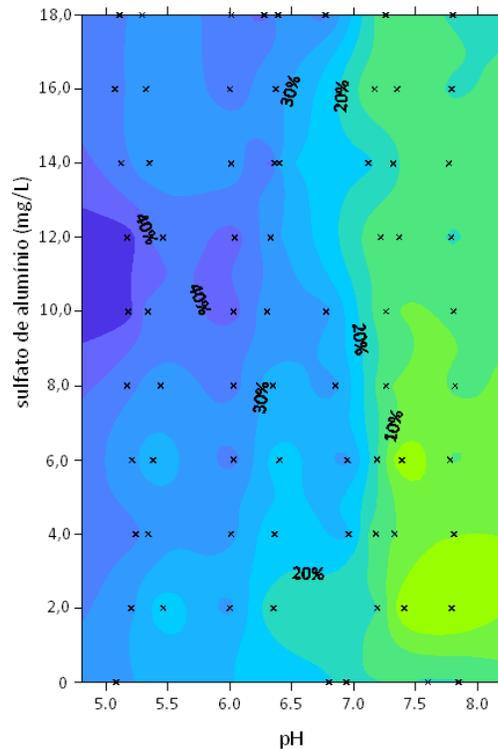


Figura 5.6 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = $1,9 \text{ m}^{-1}$).

A remoção de cor aparente da AE2, mostrada na Figura 5.7, também seguiu as tendências de remoção de turbidez, comportamento já observado nos diagramas obtidos com AE1, e de clorofila *a*. As melhores remoções ocorreram em valores de pH entre 7,0 e 7,5 nas doses entre 4,0 e 6,0 mg/L, chegando a 85%. Para a faixa de valores de pH entre 6,5 e 7,5 e doses maiores que 4,0 mg/L a remoção foi sempre superior a 60%.

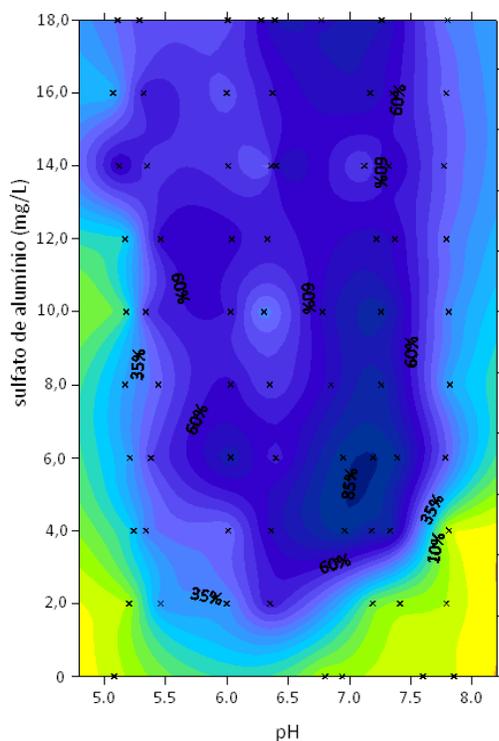


Figura 5.7 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 42 uH).

De modo geral, os parâmetros analisados nos diagramas de coagulação usando sulfato de alumínio como coagulante apresentaram comportamentos semelhantes para as duas águas de estudo. Isso reforça a ideia de que a matriz da água de estudo é fator determinante no desempenho do tratamento de água, mesmo na presença de *M. aeruginosa* na ordem de 10^5 cél/mL.

Os resultados sugerem que o aumento na quantidade de partículas na água de estudo, causado pela adição do cultivo, resultou, em geral, em maiores eficiências de remoção devido, provavelmente, ao favorecimento da chance de contato entre partículas. A floculação mais efetiva causou efeito positivo na sedimentação, ampliando a faixa de maior eficiência de remoção.

5.1.2 – Ensaios de coagulação, floculação e sedimentação utilizando quitosana como coagulante

A realização dos testes de jarros usando quitosana como coagulante demandou maior atenção durante os experimentos. Isso porque, além da solução de quitosana usada nessa

etapa ser muito ácida, a alcalinidade da água de estudo era muito baixa (7mg CaCO₃/L). A adição de 1mg/L de quitosana na água de estudo com valor de pH inicial 7,2, fazia com que o valor do pH diminuísse para 3,3. Assim, o controle do valor do pH de coagulação nos jarros era tarefa delicada e exigente.

5.1.2.1 – Água de estudo 1 (sem adição de células de *Microcystis aeruginosa*)

As características da água de estudo 1 (sem adição de células de *Microcystis aeruginosa*) usada na construção dos diagramas de coagulação usando quitosana são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Características da água de estudo 1 utilizada na construção dos diagramas de coagulação, com quitosana e sem adição de células de *M. aeruginosa*.

PARÂMETROS	ÁGUA DO LAGO
pH	7,2
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	7
Turbidez (uT)	1,1
Cor aparente (uH)	12
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	4,0
UV-254nm (m ⁻¹)	2,3

Como pode ser observado nas Tabelas 5.1 e 5.3, as águas de estudo sem adição de células de *M. aeruginosa* usadas na construção dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio e quitosana tinham características muito parecidas: alcalinidade muito baixa, baixa turbidez e absorvância a 254nm, bem como clorofila *a* causada por microalgas com concentrações muito próximas. Essa similaridade entre as águas de estudo favorece a comparação entre os diagramas obtidos.

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam, respectivamente, os diagramas de coagulação representativos da eficiência de remoção de turbidez, absorvância a 254nm (UV-254nm) e cor aparente obtidos a partir dos ensaios realizados com AE1 e quitosana como coagulante.

Na Figura 5.8 se verifica que para doses de quitosana de 1,5 e 2,0 mg/L e valores de pH entre 6,5 e 7,0 foi encontrada a região de maior eficiência de remoção de turbidez (70%). Nesses pontos de maiores remoções, a turbidez residual foi aproximadamente 0,30 uT.

Além disso, é possível observar que, independentemente da dose utilizada, para valores de pH na faixa de 6,5 a 7,0, a eficiência de remoção de turbidez foi de 60 a 70%.

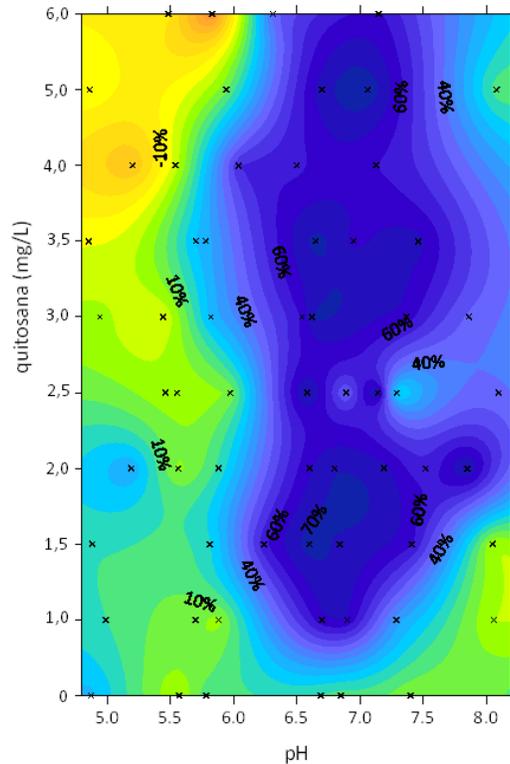


Figura 5.8 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 1,1 uT).

Verifica-se, ainda, que nos valores de pH de coagulação mais baixos (de 5,0 a 5,5), a remoção de turbidez foi desprezível. Além disso, da mesma maneira que no diagrama com sulfato de alumínio, em valores de pH mais baixos, entre 5,0 e 5,5, ocorreu aumento da turbidez na água tratada, gerando resultados negativos de remoção.

Os resultados de remoção de turbidez obtidos nos experimentos com quitosana são compatíveis com os encontrados por outros autores. Divakaran e Pillai (2001), estudando o uso da quitosana como coagulante em água com turbidez mineral, encontraram máxima remoção de turbidez para valores de pH na faixa de 6,5 a 7,5 e dose de 1 mg/L de quitosana, sendo que o acréscimo de coagulante acima dessa dose não gerou aumento da eficiência de coagulação.

Por outro lado, Pan *et al.* (1999), também em estudo sobre remoção de turbidez mineral, alegam que a dose ótima da quitosana (0,3 mg/L) foi menor em pH ácido (igual a 3,0),

condição não adotada na prática de tratamento. Entretanto, cabe ressaltar que para valor de pH igual a 7,0 a dose ótima obtida pelos autores foi 1,2 mg/L, compatível com os resultados obtidos no presente trabalho e no de Divakaran e Pillai (2001).

Já Vasyukova *et al.* (2010), estudando água com turbidez inicial (1,8 uT) similar a desse trabalho, só obteve maiores eficiências de remoção de turbidez com doses de quitosana entre 3,5 e 4,0 mg/L, em valor de pH igual a 6,0. Na dose de 1,0 mg/L de quitosana, a máxima eficiência obtida na remoção de turbidez foi 20%. Cabe ressaltar que, apesar da similaridade entre a turbidez inicial, a concentração de material orgânico dissolvido na água do estudo de Vasyukova *et al.* (2010) era aproximadamente 15 vezes maior ($35,3\text{m}^{-1}$) que a desse trabalho ($2,3\text{m}^{-1}$), o que pode ter exigido maiores doses do coagulante.

Para AE1, tanto o sulfato de alumínio (Figura 5.1) quanto a quitosana (Figura 5.8) se mostraram mais eficientes em valores de pH próximos do neutro, chegando a atingir remoções de 70% de turbidez. Como a turbidez inicial para as duas águas usadas na construção dos diagramas eram muito parecidas (1,4uT para sulfato de alumínio e 1,1uT para quitosana), os valores da turbidez residual nesses casos também foram muito próximos (0,40 uT para sulfato de alumínio e 0,30 uT para quitosana).

A principal diferença entre os dois coagulantes está na dose utilizada. Enquanto com o sulfato de alumínio só se atingiu 60% de remoção de turbidez quando aplicada dose de 4,0 mg/L, com a quitosana essa eficiência de remoção foi alcançada com 1,0 mg/L. A diferença entre as doses necessárias para uma coagulação efetiva está relacionada com os mecanismos de coagulação atuantes para cada coagulante. Por se tratar de um polímero, a quitosana é capaz de atuar como coagulante e produzir maiores flocos, mesmo quando empregada em doses mais baixas.

As propriedades da quitosana, incluindo seu comportamento catiônico e peso molecular, conferem ao coagulante a possibilidade de atuar pelo mecanismo de adsorção-neutralização de cargas ou pela captura de partículas presentes na água. A predominância do mecanismo de coagulação é influenciada pelo valor de pH da solução.

Em soluções com valor de pH abaixo do pKa da quitosana, que, segundo Roussy *et al.* (2005b) é igual a 6,5, os grupos amino da cadeia polimérica da quitosana encontram-se

completamente protonados, tornando a quitosana solúvel em água e favorecendo a ocorrência do mecanismo de adsorção-neutralização de cargas (Roussy *et al.*, 2005a). No diagrama de remoção de turbidez em água coagulada com quitosana (Figura 5.8) pode ser observado que quando o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é predominante, não houve remoção efetiva de turbidez.

A quitosana inicialmente dissolvida no meio ácido pode precipitar em soluções com valores de pH acima de 6,5, e o precipitado formado pode ser capaz de formar flocos a partir da captura das partículas presentes na água (Roussy *et al.*, 2005b). Na região do diagrama de coagulação onde esse mecanismo é predominante foram observadas as maiores eficiências de remoção de turbidez.

Na Figura 5.9 está ilustrado o diagrama de redução de absorvância a 254nm na AE1 usando quitosana como coagulante.

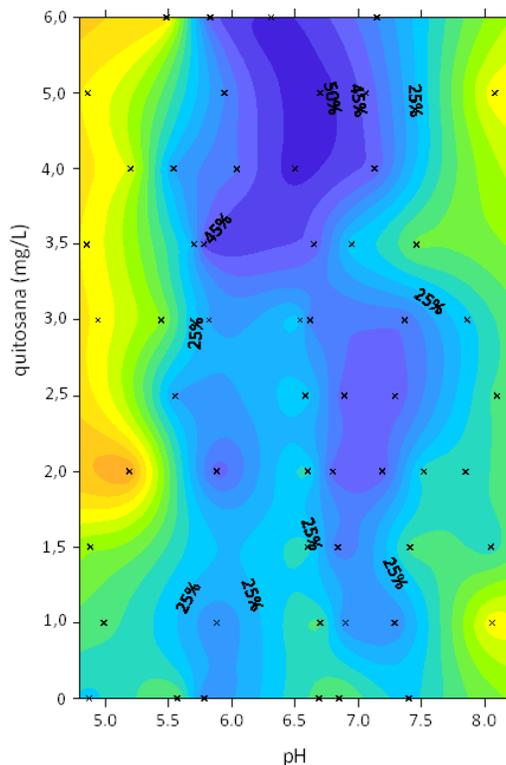


Figura 5.9 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = $2,3 \text{ m}^{-1}$).

Observa-se que o comportamento promovido pelo uso da quitosana foi distinto do obtido com o sulfato de alumínio. Enquanto o sulfato de alumínio promoveu maiores remoções de matéria orgânica dissolvida em valor de pH mais baixo, entre 5,0 e 5,5, o uso da quitosana, nos mesmos valores de pH, provocou aumento no valor da absorbância, ou seja, aumento na concentração da matéria orgânica dissolvida na água.

Esse resultado pode ser explicado pela modificação na estrutura da quitosana com a mudança do valor do pH. A quitosana é susceptível a mudanças estruturais, devido à grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas e os grupos amino presentes em sua cadeia polimérica (Santos *et al.*, 2003). Em solução de ácido clorídrico, a quitosana apresenta maior solubilidade quando a concentração de HCl é igual à concentração dos grupos amino, tendo sua solubilidade reduzida na presença excessiva do ácido (Rinauldo *et al.*, 1999; Janegitz *et al.*, 2007).

Desse modo, podemos inferir que nos valores de pH mais baixos do diagramas de coagulação, as modificações estruturais na cadeia polimérica da quitosana reduziram sua eficiência de coagulação, permanecendo na água clarificada na forma de matéria orgânica residual, aumentando o valor da absorbância em relação ao valor da água bruta.

Por outro lado, é relevante mencionar que a quitosana foi capaz de promover eficiência máxima de redução de absorbância a 254nm próxima a obtida com sulfato de alumínio, 50%, resultando em valores residuais de absorbâncias parecidos, uma vez que a água de estudo usada na construção dos diagramas apresentavam absorbâncias iniciais similares. Entretanto, essa eficiência foi atingida quando a quitosana foi empregada em doses maiores que 4mg/L em valor de pH em torno de 6,5, enquanto que o uso do sulfato de alumínio só proporcionou essa eficiência de remoção quando utilizadas doses maiores que 8mg/L em valores de pH menor que 5,5.

Ou seja, apesar de a quitosana adicionar material orgânico à água quando usada como coagulante, o residual de matéria orgânica dissolvida na água clarificada é correspondente ao residual encontrado em água tratada com um coagulante metálico.

Na Figura 5.10, onde é ilustrado o diagrama de remoção de cor aparente, observa-se que, mesmo a quitosana se mostrando eficiente na remoção de turbidez (que também contribui

para o aumento da cor aparente à água), a remoção de cor aparente somente atingiu eficiência máxima de 40%, para valores de pH entre 6,7 e 6,9 nas doses entre 1,0 e 2,0 mg/L. Além disso, somente ocorreu remoção de cor aparente na faixa de valores de pH entre 6,3 a 7,4. Em valores de pH fora dessa faixa houve forte incremento na cor aparente da água clarificada, independente da dose aplicada. Em valor de pH próximo de 5,0, para a maior dose de quitosana aplicada (6,0 mg/L) foi encontrada cor aparente residual de 60 uH, cinco vezes maior que o valor da água bruta (12 uH).

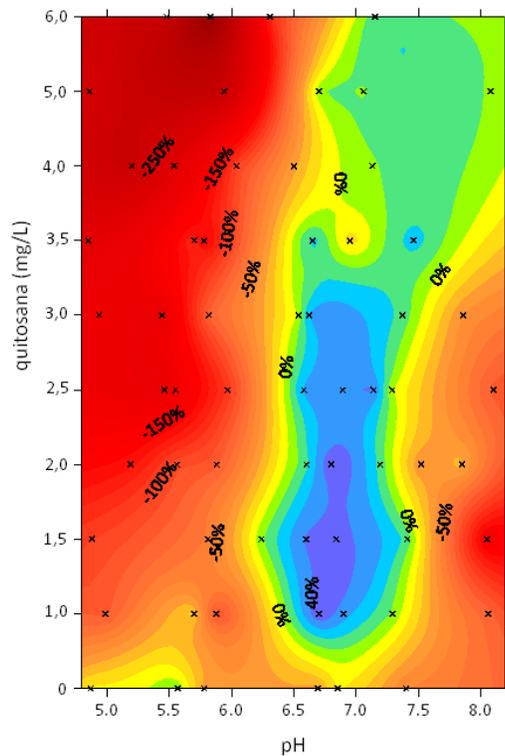


Figura 5.10 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá (AE1) com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (cor aparente inicial = 12 uH).

Para verificar possíveis interferências da quitosana na cor aparente da água, foi realizado um experimento de teste de jarros (mesmos parâmetros operacionais usados na construção dos diagramas de coagulação) onde adicionou-se à cubeta contendo água destilada doses de 1,0 a 5,0 mg/L de quitosana. A variação da cor aparente foi estudada em valores de pH entre 5,0 e 8,0. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.11.

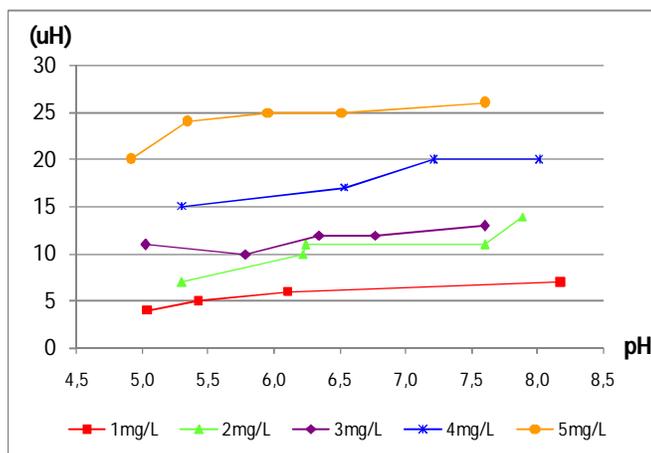


Figura 5.11 – Variação da cor aparente de água destilada em diferentes valores de pH, com adição de diferentes doses de quitosana.

Observa-se que quanto maior a concentração de quitosana na água deionizada, maior a cor aparente da mesma. Além disso, para uma mesma concentração, a cor aparente tende a aumentar com aumento do valor do pH.

Cabe ressaltar que a adição da quitosana na água de estudo acarretava formação de flocos de coloração fortemente amarelada, como pode ser observado na Figura 5.12. Entretanto, para valores de pH entre 6,5 e 7,5, os flocos formados, mesmo sendo amarelados, apresentaram boa sedimentabilidade, resultando em remoção de cor aparente na água tratada. Por outro lado, nos outros valores de pH em estudo, os flocos formados eram muito pequenos (valores de pH abaixo de 6,5), ou grandes, porém com tendência a flutuar (valores de pH acima de 7,5), resultando no aumento da cor aparente na água.



Figura 5.12 – Flocos amarelados formados pela adição do coagulante quitosana nas doses 1,0 mg/L (cubeta 1) e 1,5 mg/L (cubeta 2), em valor de pH de coagulação igual a 6,5.

5.1.2.2 – Água de estudo 2 (com adição de células de *Microcystis aeruginosa*)

As características da água base (água do Lago Paranoá) e da água de estudo 2 (água base inoculada com células de *M. aeruginosa*) são mostradas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Características da água de estudo 2 usada na construção dos diagramas de coagulação, com quitosana e com adição de células de *M. aeruginosa*.

PARÂMETROS	ÁGUA DO LAGO	ÁGUA DO LAGO + CÉLULAS DE <i>M.</i> <i>AERUGINOSA</i>
pH	7,2	7,3
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	8	8
Turbidez (uT)	1,4	6,1
Cor aparente (uH)	15	55
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	6,6	75,8
UV-254nm (m ⁻¹)	1,9	1,9
Células de <i>M. aeruginosa</i> (cél/mL)	ND*	2,3x10 ⁵

*ND – não detectado

Assim como ocorreu quando houve adição de cultivo de *M. aeruginosa* na água de estudo usada na construção dos diagramas com sulfato de alumínio (Tabela 5.2), a adição do cultivo na água usada nos experimentos com quitosana não alterou a alcalinidade da água, nem a absorbância a 254nm. A concentração de clorofila *a* após a adição do cultivo aumentou em maiores proporções que a turbidez, sendo que o aumento da cor aparente foi proporcional ao aumento da turbidez.

As Figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam, respectivamente, os diagramas de coagulação representativos da eficiência de remoção de turbidez, clorofila *a*, absorbância a 254nm (UV-254nm) e cor aparente obtidos a partir dos ensaios realizados com AE2 e uso da quitosana como coagulante.

Nos ensaios realizados com quitosana em AE2, a eficiência de remoção de turbidez (Figura 5.13) foi maior que 85% para valores de pH entre 6,5 e 7,3 e doses maiores que 1mg/L. Nota-se que com dose de 2mg/L, em valor de pH igual a 7,1, a eficiência de remoção foi de 95%, resultando em turbidez residual igual a 0,31uT.

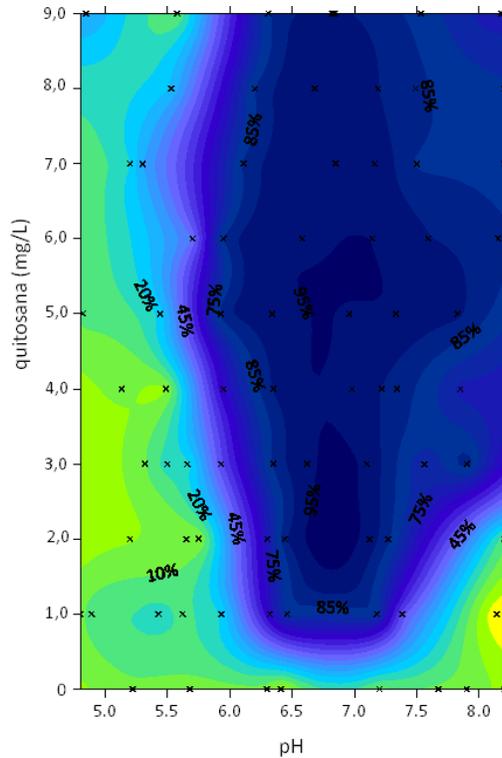


Figura 5.13 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (turbidez inicial = 6,1 uT).

Divakaran e Pillai (2002) avaliaram a utilização da quitosana no tratamento de águas contendo algas e cianobactérias (*Spirulina*, *Oscillatoria*, *Chlorella*, *Synechocystis*) em ensaios de bancada de coagulação, floculação e sedimentação. Os autores analisaram a influência do pH de coagulação em valores entre 4,0 e 9,0, com dose de 5,0 mg/L de quitosana. O valor de pH que resultou em maior eficiência de remoção de turbidez foi próximo de 7,0, condizente com os obtidos nesse estudo.

Ao contrário do observado nos ensaios realizados com água do Lago Paranoá sem adição de cianobactérias, mesmo em valores de pH mais baixos (5,0 a 5,5) ainda foi observada remoção de turbidez, embora menor que 20%.

Para os dois tipos de água de estudo, nas regiões onde a remoção de turbidez foi máxima, a turbidez residual após a sedimentação foi próxima de 0,30 uT no caso da água do Lago Paranoá (AE1) e 0,31uT no caso da água do Lago Paranoá inoculada com 10^5 cél/mL (AE2).

As diferenças notáveis no percentual de remoção de turbidez entre os dois tipos de água de estudo coaguladas com quitosana (70% e 95%, respectivamente para AE1 e AE2) são decorrentes da presença das células de *M. aeruginosa* e seu reflexo na turbidez inicial de cada uma das águas de estudo. É importante observar também que, assim como para o sulfato de alumínio, a região de máxima remoção de turbidez é similar, independentemente da presença de células na água de estudo, sugerindo a hipótese de que a matriz da água do Lago Paranoá é determinante para as condições “ótimas” de coagulação (pH e dose), ao passo que a presença de *M. aeruginosa* favoreceu a floculação e sedimentação.

Observando as Figuras 5.13 e 5.14, que apresentam, respectivamente, os diagramas de remoção de turbidez e clorofila *a*, pode ser constatado que a remoção de clorofila *a* segue a mesma tendência geral que a remoção de turbidez. Análise estatística de correlação linear dos dados de remoção de turbidez e clorofila *a* da AE2 coagulada com quitosana revela forte correlação entre desses parâmetros: $r = 0,95$ ($n = 77$, $p < 0,05$). No entanto, no diagrama de remoção de clorofila *a* (Figura 5.14) observa-se mais ampla região de eficiências mais elevadas de remoção em relação ao diagrama de remoção de turbidez.

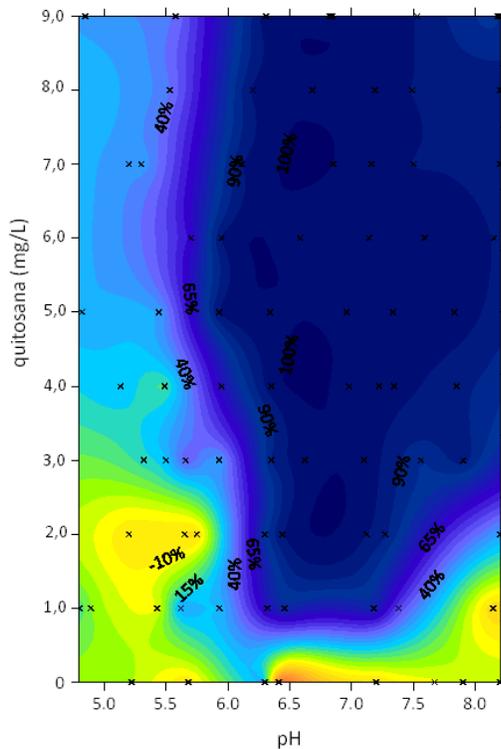


Figura 5.14 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de clorofila *a* após sedimentação (clorofila *a* inicial = 75,8 µg/L).

No diagrama de remoção de clorofila *a* (Figura 5.14), em valores de pH entre 6,4 e 7,4 e doses de quitosana maiores que 1,0 mg/L, a eficiência de remoção foi superior a 90%, chegando a atingir 95% de eficiência de remoção com dose de 2,0 mg/L em valor de pH entre 6,4 e 7,1. Remoção de 100% da clorofila *a* foi encontrada quando aplicadas doses acima de 7,0 mg/L em valor de pH em torno de 6,8. Na região onde se observa aumento na clorofila *a* residual, pode ter ocorrido erro experimental ou algum residual do coagulante presente na água clarificada pode ter interferido na leitura do parâmetro.

A remoção de matéria orgânica dissolvida na AE2 (Figura 5.15), mensurada pela remoção de UV-254nm, foi de modo geral baixa, sendo o valor máximo obtido (37%) com doses elevadas do coagulante (8,0 e 9,0 mg/L) em valor de pH próximo de 6,7. Para valores de pH entre 6,4 e 7,1 e doses acima de 5,0 mg/L a remoção foi de 25 a 35%. Observa-se ainda que para valores de pH mais baixos, menor que 5,5, e doses maiores que 1,0 mg/L houve incremento no valor residual do parâmetro.

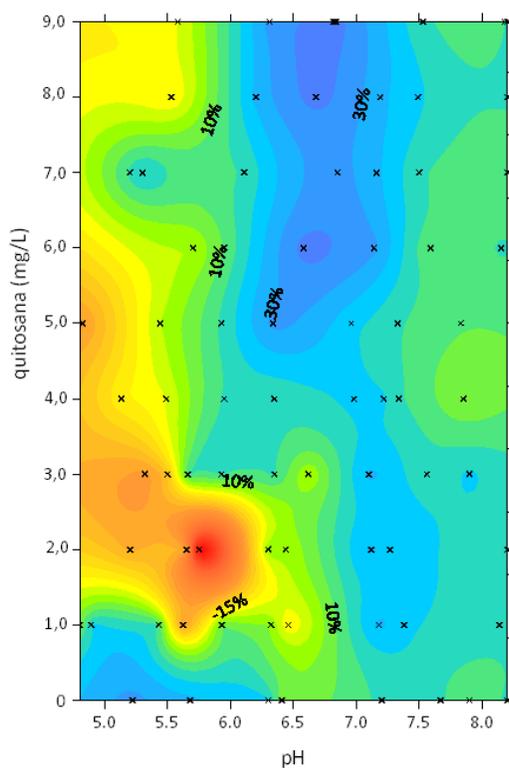


Figura 5.15 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 1,9 m⁻¹).

De modo geral, a redução da absorvância a 254nm usando quitosana como coagulante na AE2 foi similar a obtida com AE1: (i) remoção relativamente mais elevada (porém baixa em termos absolutos) foi encontrada em valores de pH próximo do neutro combinados com doses mais elevadas de coagulantes (maior que 4,0 mg/L); (ii) aumento na concentração de matéria orgânica residual em valores de pH mais baixos. Além disso, assim como para o sulfato de alumínio, a eficiência de redução de absorvância a 254nm foi menor na AE2 do que na AE1.

Da Figura 5.16 se observa que as maiores remoções de cor aparente, assim como para AE1, ocorreram em valores de pH e doses próximas àqueles para remoções equivalentes de turbidez. Com dose de 1,0mg/L de quitosana foi possível obter remoção de cor aparente de aproximadamente 80%, em valores de pH entre 6,5 e 7,2.

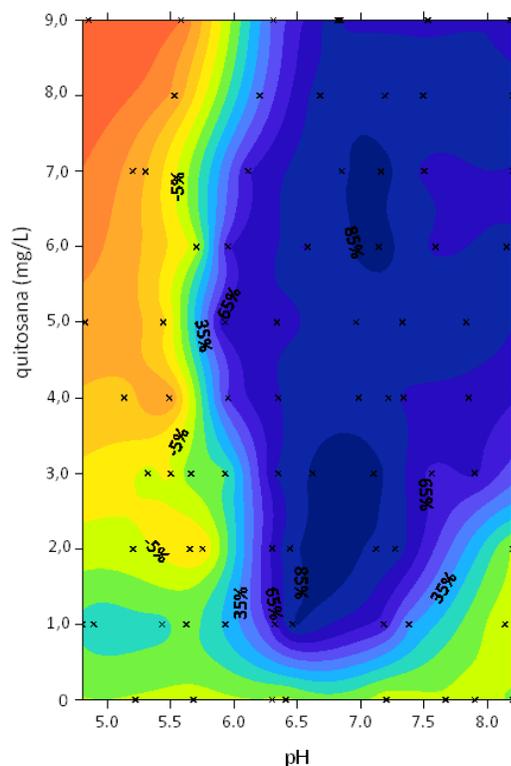


Figura 5.16 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (Cor aparente inicial = 55 uH).

Assim como no diagrama de remoção de cor aparente para AE1 com quitosana, em valores de pH mais baixos houve aumento da concentração da cor aparente residual quando combinados com doses mais elevadas do coagulante. Por outro lado, em valores de pH

mais altos no diagrama de coagulação da AE2 não houve aumento da concentração do parâmetro, provavelmente devido a alta remoção de partículas em suspensão (turbidez) na AE2.

5.1.3 – Síntese dos resultados e discussão

Os resultados de máxima eficiência de remoção obtidos a partir dos diagramas de coagulação da Etapa 1, empregando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes, para água de estudo sem e com adição de *Microcystis aeruginosa*, são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Maiores eficiências de remoção obtidas a partir dos diagramas de coagulação da Etapa 1.

PARÂMETRO	COAGULANTE	AE1				AE2			
		pH ótimo	dose ótima	eficiência máxima	residual	pH ótimo	dose ótima	eficiência máxima	residual
Turbidez (uT)	Quitosana	6,5-7,0	1,5-2,0	70%	0,30	7,1	2,0	95%	0,31
	Sulfato de alumínio	7,0-7,5	>4,0	70%	0,40	7,0	4,0-6,0	85%	0,84
Clorofila a (µg/L)	Quitosana	-	-	-	-	6,8	>7,0	100%	0
	Sulfato de alumínio	-	-	-	-	7,0	4,0	80%	7,9
UV-254nm (m ⁻¹)	Quitosana	6,5	>4	50%	1,2	6,7	>8,0	37%	1,2
	Sulfato de alumínio	5,0-5,5	>10	60%	0,8	5,0-5,5	>10	40%	1,1
Cor aparente (uH)	Quitosana	6,7-6,9	1,0-2,0	40%	7	6,5-7,2	1,0	80%	8
	Sulfato de alumínio	7,0-7,5	>4,0	85%	3	7,0-7,5	4,0-6,0	85%	6

Pode ser observado que as maiores eficiências de remoção e os menores residuais obtidos com o uso dos dois coagulantes são, em geral, muito próximos. Porém os valores de pH onde ocorreram as maiores eficiências nem sempre foram os mesmos. Para as duas águas de estudo, a faixa de valores de pH em que os dois coagulantes apresentaram maiores eficiências de remoção de turbidez, clorofila *a* e cor aparente foi similar: próximo de 6,5 e 7,0. Porém, as maiores eficiências de remoção de matéria orgânica dissolvida ocorreram em regiões distintas: pH menor que 5,5, para sulfato e próximo de 7, para quitosana.

Quanto a remoção de turbidez, as duas águas de estudo coaguladas com quitosana apresentaram valores de turbidez residual praticamente iguais, enquanto a AE2 coagulada com sulfato de alumínio apresentou turbidez residual duas vezes maior que da AE1.

A remoção de clorofila *a* seguiu a mesma tendência geral que a remoção de turbidez para os dois coagulantes utilizados. A quitosana foi o coagulante que obteve os menores residuais de turbidez e clorofila *a* na água clarificada.

Embora a adição do cultivo de *Microcystis aeruginosa* não tenha proporcionado aumento na absorbância a 254nm da água de estudo (Tabelas 5.2 e 5.4), as eficiências de redução da absorbância a 254nm obtidas para AE2 foram menores que as obtidas para AE1, tanto para quitosana como para o sulfato de alumínio. Menores valores de absorbância a 254nm residual foram encontrados com o uso do sulfato de alumínio para as duas águas de estudo. Entretanto, a diferença entre os valores residuais obtidos com o uso do sulfato de alumínio e da quitosana foi pequena, indicando que havia baixa concentração de matéria orgânica dissolvida nas AE1 e AE2 coaguladas com os dois coagulantes.

Diferenças mais significativas foram observadas com relação a cor aparente da água clarificada, em que a quitosana ocasionava o aumento da cor aparente em algumas regiões do diagrama, além de obter menores eficiências de remoção que o sulfato de alumínio.

5.2 – FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Nessa etapa do trabalho foi avaliada a formação de trihalometanos (THM) usando cloro como oxidante, em água filtrada com uso de quitosana como coagulante. As mesmas águas de estudo foram também coaguladas com sulfato de alumínio e avaliadas quanto à formação de trihalometanos, como base comparativa.

O valor do pH de coagulação adotado no tratamento das águas de estudo foi igual a 7. A formação de THM foi avaliada em duas concentrações de cloro residual livre: 1,0 e 5,0 mg/L. As amostras filtradas receberam a dose de cloro correspondente às concentrações residuais desejadas e foram analisadas quanto à formação de THM após 48 horas de tempo de contato. Cada água filtrada foi analisada quanto a formação das quatro espécies de

THM (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) em quatro repetições.

5.2.1 – Doses de coagulante adotadas e qualidade da água produzida na filtração direta ascendente

Para determinar a dose do coagulante que seria aplicada para produção de água filtrada para os ensaios de oxidação, foi necessário, como já descrito na metodologia, a realização de novos ensaios de teste de jarros, agora em equipamento com adaptação para filtração direta.

Esses ensaios foram realizados em paralelo à outro trabalho e os resultados detalhados estão disponíveis em Schleicher (2011). O valor do pH de coagulação adotado nessa etapa do trabalho foi escolhido em função dos resultados encontrados na Etapa 1. Como tanto o sulfato de alumínio quanto a quitosana se mostraram eficientes na remoção dos parâmetros analisados em pH próximo de 7,0, esse foi o valor escolhido para a Etapa 2. Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados resumidos dos testes de jarros usados para a escolha da dose de coagulante aplicada no sistema de filtração.

Tabela 5.6 - Resultados dos testes de jarros com adaptação para filtração direta para escolha das doses de coagulante usadas no sistema de filtração.

	AE1 - Turbidez inicial: 4,6 uT					
Dose de sulfato de alumínio (mg/L)	0,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Turbidez residual (uT)	2,0	0,36	0,33	0,35	0,29	0,14
	AE1 - Turbidez inicial: 2,6 uT					
Dose de quitosana (mg/L)	0,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Turbidez residual (uT)	1,8	0,52	0,63	1,2	1,2	1,1
	AE2 - Turbidez inicial: 7,2 uT					
Dose de sulfato de alumínio (mg/L)	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
Turbidez residual (uT)	0,60	0,39	0,37	0,32	0,36	0,20
	AE2 - Turbidez inicial: 6,5 uT					
Dose de quitosana (mg/L)	0,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Turbidez residual (uT)	1,7	0,48	0,72	0,42	0,32	0,38

A partir dos resultados encontrados nos testes de jarros (Tabela 5.6), para as duas águas de estudo, foram adotadas as doses 12,0 mg/L de sulfato de alumínio, e 1,0 mg/L de quitosana.

Cabe esclarecer que com doses maiores dos dois coagulantes do que as adotadas, foram obtidos menores valores de turbidez residual nos testes com AE2. Entretanto, se optou pela aplicação da mesma dose de coagulante que a usada para AE1 pela facilidade operacional e, principalmente, por ser a diferença no residual de turbidez muito pequena.

A Figura 5.17 mostra a evolução da turbidez residual ao longo dos experimentos realizados por Schleicher (2011) empregando a quitosana e o sulfato de alumínio como coagulantes na filtração direta ascendente, para águas de estudo 1 e 2.

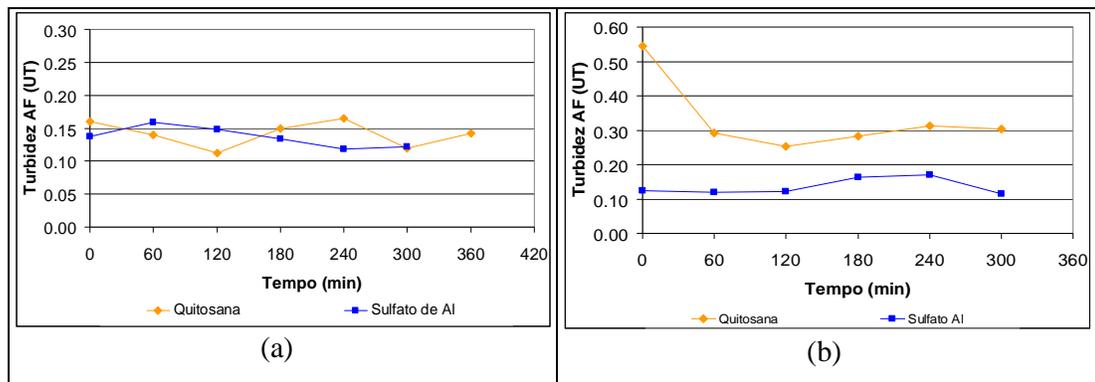


Figura 5.17 – Evolução da turbidez ao longo dos experimentos de filtração para AE1 (a) e AE2 (b) (Schleicher, 2011).

Para AE1 a tendência de estabilização da turbidez residual após filtração das águas coaguladas com quitosana e sulfato de alumínio foi bem semelhante. Entretanto, a evolução da turbidez residual nos experimentos com AE2 apontam o sulfato de alumínio como um coagulante mais eficiente do que a quitosana em sistemas empregando filtração, ao contrário do que ocorreu nos experimentos realizados na Etapa 1 com sedimentação, onde a quitosana se mostrou mais eficiente que o sulfato de alumínio.

Essa diferença de eficiência entre os coagulantes em sistemas empregando sedimentação e filtração pode ser atribuída aos mecanismos de coagulação predominantemente atuantes nas condições de coagulação empregadas nos experimentos. Enquanto o sulfato de alumínio parece atuar, segundo Armitarajah e Mills (1982), pela combinação dos mecanismos de

adsorção-neutralização de cargas e varredura, a coagulação com quitosana ocorre, principalmente, pela captura das partículas pelos precipitados formados pelo polímero.

Essa hipótese pode explicar as diferenças entre as eficiências de cada coagulante nas diferentes técnicas estudadas (filtração e sedimentação), uma vez que o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas resulta em maiores eficiências na filtração direta, e o mecanismo de varredura é preferível nos sistemas empregando a sedimentação.

5.2.2 – Determinação das doses de cloro aplicadas nos ensaios de oxidação

A formação de THM foi avaliada em duas concentrações de cloro residual livre: 1,0 e 5,0 mg/L. Para a aplicação das doses do oxidante que garantisse essas concentrações de cloro residual livre ao break point foi necessário determinar a demanda de cloro da água.

Na Tabela 5.7 são apresentadas as doses de cloro aplicadas e os residuais de cloro livre após 30 minutos de tempo de contato, para as duas águas de estudo filtradas em instalação piloto.

Tabela 5.7 - Determinação da demanda de cloro para as duas águas de estudo coaguladas com sulfato de alumínio e quitosana e filtradas em instalação piloto.

	SULFATO DE ALUMÍNIO									QUITOSANA								
	AE1									AE1								
dose (mg Cl ₂ /L)	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
residual (mg Cl ₂ /L)	0,1	0,7	1,0	1,4	2,0	2,7	3,5	4,9	6,0	0,5	1,0	1,3	1,9	2,6	3,4	4,1	4,9	5,9
	AE2									AE2								
dose (mg Cl ₂ /L)	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
residual (mg Cl ₂ /L)	0,7	1,0	1,6	2,3	3,4	4,0	4,6	5,0	5,7	0,6	1,0	1,3	2,2	3,0	3,8	4,4	4,9	6,4

Na Tabela 5.7 estão em destaque as doses do desinfetante selecionadas para obter concentrações de cloro residual livre desejadas. Para obter concentração de 1,0 mg/L de cloro residual livre para as águas de estudo 1 e 2 coaguladas com sulfato de alumínio e quitosana, foi aplicada dose de 3,5 mg/L de cloro. Para obter concentração de 5,0 mg/L de cloro residual livre em água coagulada com sulfato de alumínio, foram aplicadas doses de

8,0 e 8,5 mg/L de cloro para AE1 e AE2, respectivamente. Para obter concentração de 5,0 mg/L de cloro residual livre em água coagulada com quitosana, foi aplicada dose de 9,0 mg/L de cloro para as duas águas de estudo. Ou seja, a quitosana parece não ter provocado demanda adicional de cloro.

Na Tabela 5.8 são apresentadas as doses de cloro aplicadas e os residuais de cloro livre após 30 minutos de tempo de contato, para as duas águas de estudo filtradas em papel de filtro. Em destaque estão as doses do cloro aplicadas para obter as concentrações de cloro residual livre desejadas.

A demanda de cloro foi a mesma para quase todas as situações: 9,0 mg/L de cloro para obter concentração de cloro residual livre igual a 5,0 mg/L, após 30 minutos de tempo de contato. Somente para AE2 tratada com sulfato de alumínio, a demanda foi igual a 8,5 mg/L de cloro.

Tabela 5.8 - Determinação da demanda de cloro para as duas água de estudo coaguladas com sulfato de alumínio e quitosana e filtradas em papel de filtro.

	SULFATO DE ALUMÍNIO					QUITOSANA				
	AE1					AE1				
dose (mg Cl ₂ /L)	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
residual (mg Cl ₂ /L)	2,3	3,0	4,0	5,0	5,8	3,4	4,1	4,9	5,7	6,5
	AE2					AE2				
dose (mg Cl ₂ /L)	7,0	8,0	8,5	9,0	10,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
residual (mg Cl ₂ /L)	3,8	4,6	5,0	5,3	6,2	3,5	4,2	5,0	5,8	6,5

5.2.3 – Formação de trihalometanos nos experimentos de filtração direta ascendente em instalação piloto

Na Tabela 5.9 é apresentada a caracterização das águas de estudo 1 e 2, brutas e filtradas em filtro em instalação piloto usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes.

Tabela 5.9 – Caracterização das águas de estudo 1 e 2, brutas e filtradas em instalação piloto, utilizando sulfato de alumínio e quitosana como coagulante.

Parâmetros	SULFATO DE ALUMÍNIO				QUITOSANA			
	AE1	AE1 Filtrada	AE2	AE2 Filtrada	AE1	AE1 Filtrada	AE2	AE2 Filtrada
pH	7,0	6,8	7,1	7	7,1	6,8	7,1	6,8
alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	8	8	8	8	8	8	8	8
turbidez (uT)	5,7	0,11	7,1	0,12	4,1	0,15	6,7	0,26
cor aparente (uH)	35	0	51	3	28	1	40	3
clorofila <i>a</i> (µg/L)	2,4	0,3	23,8	1,1	2,4	0,5	28,0	1,6
células de <i>M. aeruginosa</i> (cél/mL)	ND*	ND*	1,1x10 ⁵	ND*	ND*	ND*	1,1x10 ⁵	ND*
trihalometanos totais (µg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

*ND – não detectado

A turbidez residual da água filtrada usando sulfato de alumínio como coagulante foi praticamente a mesma para as duas águas de estudo, ainda que a turbidez inicial fosse maior na água com adição de células de *M. aeruginosa*. A remoção obtida usando quitosana como coagulante foi um pouco menor, resultando em residuais de turbidez maiores do que na água filtrada coagulada com sulfato de alumínio.

Ainda em relação a Tabela 5.9, pode ser observado que a cor aparente residual das duas águas de estudo foram muito próximas, independente do coagulante usado. Não foram detectadas células de *M. aeruginosa* na filtrada, embora a remoção de clorofila *a* não tenha sido total. Isso pode ser explicado pelas características da água do Lago Paranoá onde a comunidade fitoplânctônica é composta essencialmente por organismos nanoplanctônicos. Esse organismos passam pelo filtro, ocasionando menor remoção de clorofila *a*, mas não são considerados na análise de contagem de células.

Embora não tenham sido detectados na água bruta do Lago Paranoá, os trihalometanos foram analisados também na água filtrada e, novamente, não foram detectados.

As concentrações de cloro residual livre e cloro residual combinado foram medidas nas amostras das águas, coaguladas com quitosana e sulfato de alumínio e filtradas em instalação piloto, após 48 horas de tempo de contato com o oxidante. As médias e os desvios padrões dos resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.18 e 5.19.

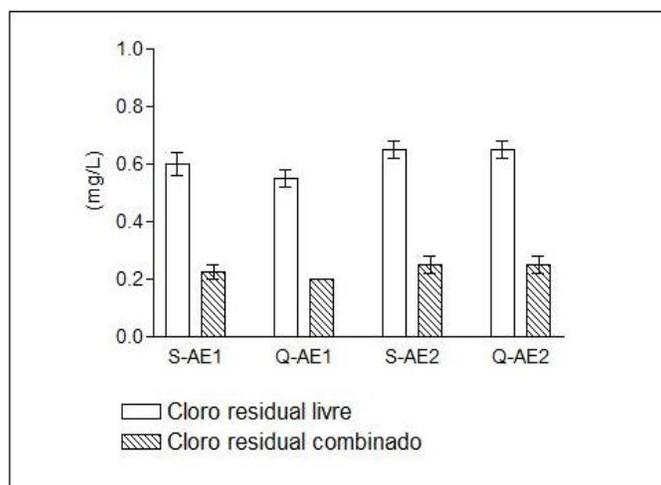


Figura 5.18 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em instalação piloto e oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre.

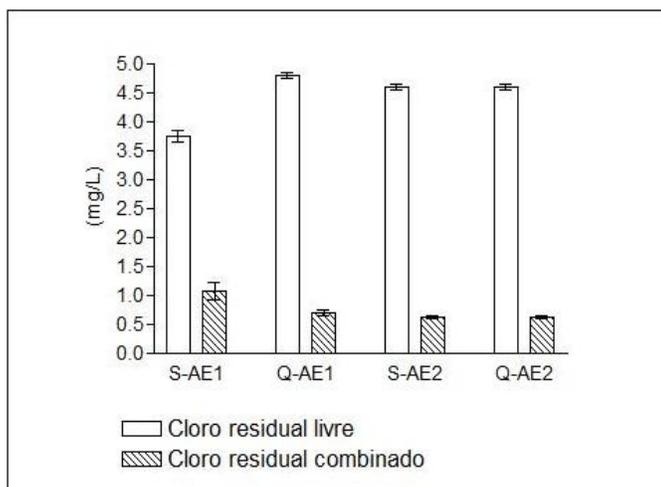


Figura 5.19 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em instalação piloto e oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

Pode ser observado nas Figuras 5.18 e 5.19 que houve formação de cloro residual combinado (cloraminas) em todas as águas filtradas, indicando a presença de nitrogênio amoniacal na água do Lago Paranoá. Nas amostras de águas coaguladas com quitosana, era esperada uma maior formação de cloraminas do que nas águas coaguladas com sulfato de alumínio, uma vez que existe nitrogênio na estrutura química da quitosana. Entretanto esse fato não foi observado, sugerindo a hipótese de que não havia residual de quitosana nas águas filtradas.

É importante observar que, após as 48 horas de tempo de contato, em todas as amostras ainda existia cloro residual livre. Ou seja, a formação de trihalometanos não foi, em nenhum caso, limitada por falta de disponibilidade de desinfetante.

Como dito na metodologia, as águas oxidadas foram analisadas quanto a formação dos quatro trihalometanos: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Em todas as amostras de água filtrada em instalação piloto usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes, e posteriormente oxidadas com cloro, a concentração de trihalometanos ficou abaixo do limite de detecção do método empregado, 0,1µg/L.

Na Figura 5.20 e 5.21 são apresentados dois cromatogramas representativos dos resultados de formação de trihalometanos em AE2 filtradas no filtro piloto usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes. A totalidade dos cromatogramas é apresentada no Apêndice B.

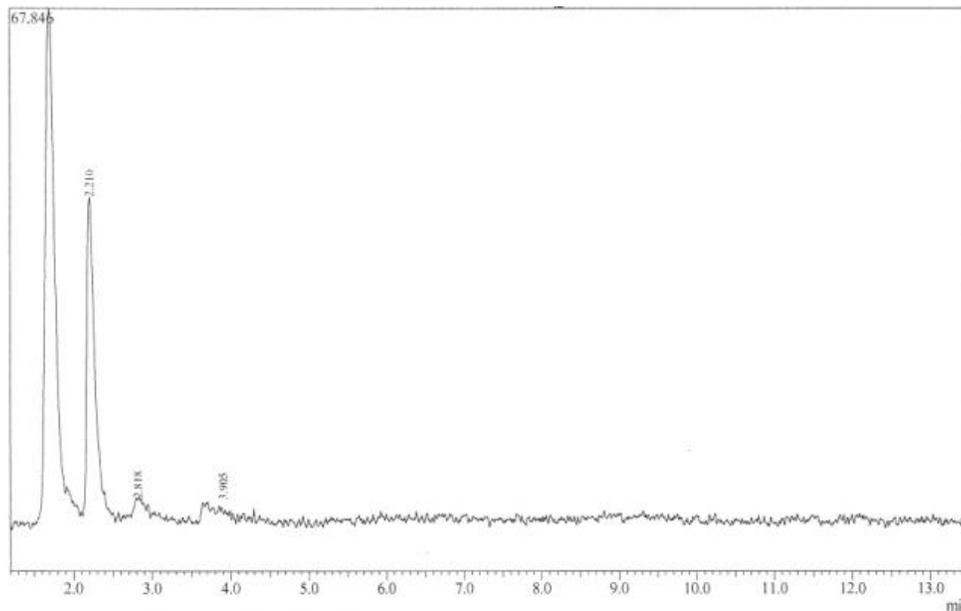


Figura 5.20 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em filtro piloto com sulfato de alumínio e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

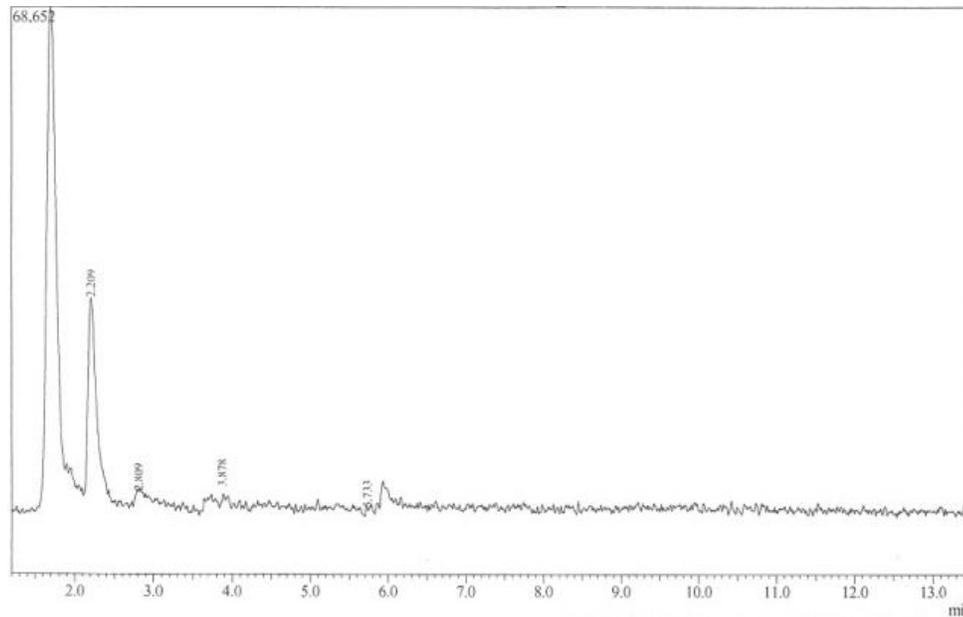


Figura 5.21 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em filtro piloto com quitosana e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

Nas Figuras 5.20 e 5.21 pode ser observado o aparecimento de picos no cromatograma referente a detecção de trihalometanos na água oxidada (ver Figura 4.11). Entretanto, o valor da área calculada abaixo do pico foi menor do que a área mínima para obtenção de resultados positivos na curva de calibração, indicando que a concentração do composto estava abaixo do limite de detecção do método empregado ($< 0,1 \mu\text{g/L}$).

Esses resultados podem ser explicados pela baixa turbidez, clorofila *a*, cor aparente e absorvância a 254nm nas águas filtradas, bem como a não detecção de células de *Microcystis aeruginosa* nas amostras. Devido a essas características da água, pode ser inferido que não havia a presença de precursores da formação de subprodutos da desinfecção nas águas.

Além disso, o emprego da quitosana nas condições ótimas de coagulação, não aparentou deixar residual do coagulante na água filtrada e, conseqüentemente, não contribuiu para a formação de THM.

5.2.4 – Formação de trihalometanos nos experimentos de filtração em papel de filtro

Na Tabela 5.10 é apresentada a caracterização das águas de estudo 1 e 2, brutas e filtradas em filtro em papel de filtro usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes.

Tabela 5.10 – Caracterização das águas de estudo 1 e 2 brutas e filtradas em papel, utilizando sulfato de alumínio e quitosana como coagulante.

Parâmetros	SULFATO DE ALUMÍNIO				QUITOSANA			
	AE1	AE1 Filtrada	AE2	AE2 Filtrada	AE1	AE1 Filtrada	AE2	AE2 Filtrada
pH	7,0	6,8	7,1	6,8	7,1	6,8	7,1	6,8
alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	8	8	8	8	8	8	8	8
turbidez (uT)	5,7	1,7	7,1	1,9	4,1	0,52	6,7	2,1
cor aparente (uH)	35	11	51	11	28	4	40	15
clorofila a (µg/L)	2,4	1,1	23,8	9,5	2,4	1,1	28,0	11,4
células de <i>M. aeruginosa</i> (cél/mL)	ND*	ND*	1,1x10 ⁵	2,4x10 ⁴	ND*	ND*	1,1x10 ⁵	ND*
trihalometanos totais (µg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

*ND – não detectado

A turbidez residual após filtração em papel de filtro com retenção de 8 µm foi muito parecida para as duas águas de estudo, usando os dois coagulante (próximo de 2 uT) como exceção, a AE1 coagulada com quitosana apresentou residual de turbidez aproximadamente 4 vezes menor que as outras águas filtradas (0,52 uT).

Cabe destacar a concentração de 10⁴ cél/mL pela filtração em papel quando usado o sulfato de alumínio como coagulante, enquanto no filtrado coagulado com quitosana não foi possível a detecção de células.

Fazendo uma análise comparativa entre os residuais obtidos nos experimentos em filtro piloto (Tabela 5.9) e os obtidos pela filtração em papel (Tabela 5.10), pode ser claramente observada maior eficiência de remoção no sistema usando o filtro piloto, em relação a todos os parâmetros analisados para caracterização da água (turbidez, cor aparente, clorofila *a* e contagem de células).

As concentrações de cloro residual livre e cloro residual combinado foram medidas nas amostras das águas, coaguladas com quitosana e sulfato de alumínio e filtradas em instalação piloto, após 48 horas de tempo de contato com o oxidante. As médias e os desvios padrões dos resultados obtidos são apresentados na Figura 5.22.

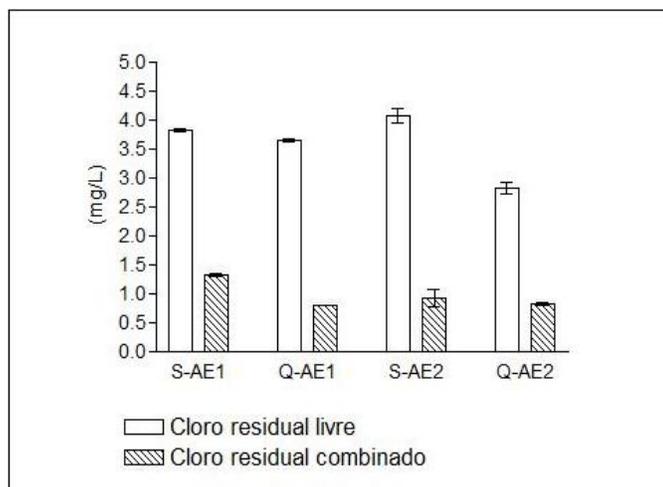


Figura 5.22 – Média e desvio padrão das concentrações de cloro, após 48 horas de tempo de contato, nas AE1 e AE2 coaguladas com sulfato de alumínio (S) e quitosana (Q), filtradas em papel e oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

Assim como nas águas filtradas em instalação piloto, a formação de cloraminas nas águas coaguladas com quitosana e sulfato de alumínio indica a presença de nitrogênio amoniacal na água do lago Paranoá. Ainda, houve maior formação de cloraminas na AE1 coagulada com sulfato de alumínio do que na AE1 coagulada com quitosana, sugerindo que a hipótese de que a quitosana não deixou residual na água filtrada é verdadeira.

Importante observar que após as 48 horas de tempo de contato, em todas as amostras ainda existia cloro residual livre. Ou seja, a formação de trihalometanos não foi, em nenhum caso, limitada por falta de disponibilidade de desinfetante.

Em todas as amostras de água filtrada em papel de filtro usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes, e posteriormente oxidadas com cloro, a concentração de trihalometanos também ficou abaixo do limite de detecção do método empregado, 0,1 µg/L, assim como ocorreu para as águas oxidadas filtradas em instalação piloto.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentados dois cromatogramas representativos dos resultados de formação de trihalometanos em AE2 filtradas em papel de filtro usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes. A totalidade dos cromatogramas é apresentada no Apêndice B.

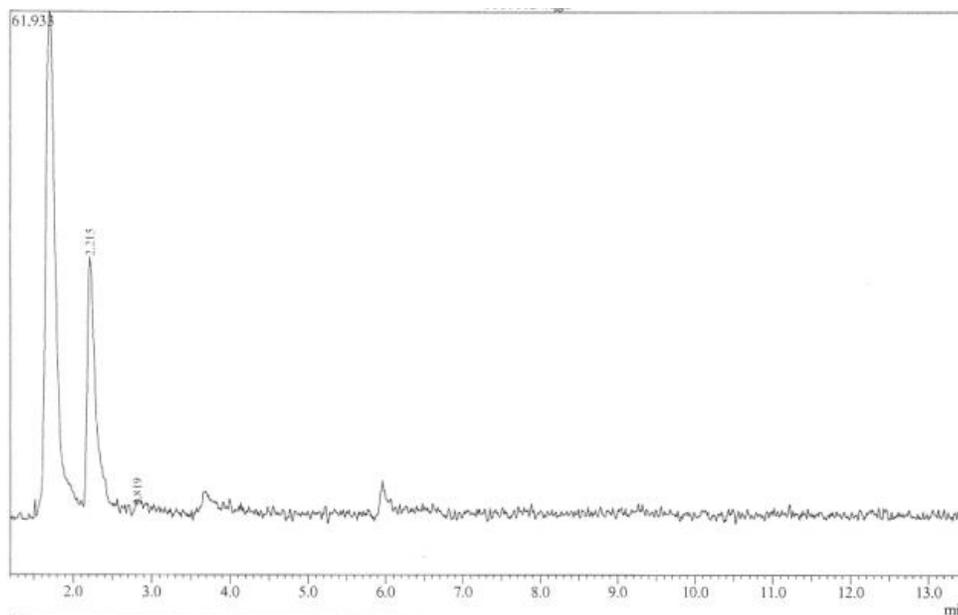


Figura 5.23 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em papel de filtro com sulfato de alumínio e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

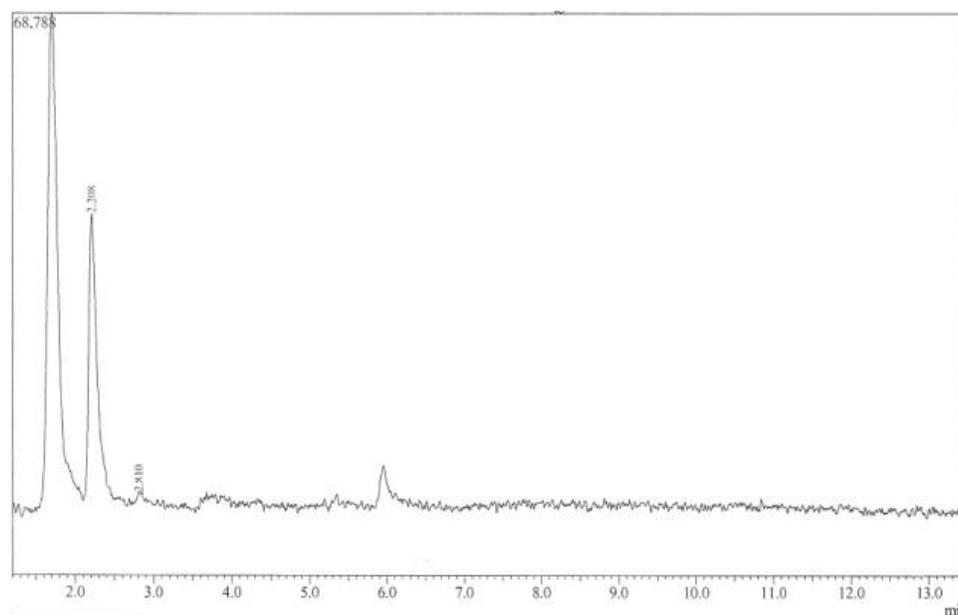


Figura 5.24 – Cromatograma da análise de trihalometanos para AE2 filtrada em papel de filtro com quitosana e oxidada em concentração de 5mg/L de cloro residual livre.

Assim como na análise de trihalometanos da água filtrada em instalação piloto, na análise da água filtrada em papel de filtro também apareceram picos referentes à formação de THM. Entretanto, as áreas dos picos também foram menores do que as necessárias para obtenção de resultados positivos na curva de calibração.

Importante salientar a presença de células de *M. aeruginosa* na água oxidada, previamente filtrada em papel de filtro usando o sulfato de alumínio como coagulante (Tabela 5.11). Como relatado na literatura, cianobactérias (tanto as células quanto a matéria orgânica extracelular) são precursores da formação de subprodutos, e a presença de $2,4 \times 10^4$ cél/mL na água oxidada indicaria a presença de precursor da formação de trihalometanos.

Em trabalho realizado por Kuroda (2006) foi avaliado o potencial de formação de subprodutos halogenados da oxidação com cloro, após 3 e 7 dias de tempo de contato, em água inoculada com cultivo de *Microcystis spp.* na densidade de $1,4 \times 10^5$ cél/mL. A autora relata que após 3 dias de tempo de contato foi verificada a formação de 0,6µg/L de trihalometanos. Esses resultados são compatíveis com os obtidos no presente trabalho, onde não ocorreu formação de trihalometanos acima de 0,1µg/L (limite de detecção do método empregado), em 48 horas, na água contendo $2,4 \times 10^4$ cél/mL.

5.2.5 – Considerações finais

Em todos os ensaios realizados usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes, em águas contendo ou não células de *Microcystis aeruginosa*, não houve formação de nenhuma espécie de trihalometano. Verifica-se, assim, que, nas condições experimentais trabalhadas, o uso da quitosana como coagulante para água do Lago Paranoá, quando empregada nas condições ótimas de coagulação, não parece ser fonte de resíduo orgânico na água tratada, não acarretando formação de trihalometanos.

Esses resultados contrastam com os obtidos por Vasyukova *et al.* (2010) que avaliaram o potencial de formação de trihalometanos em água tratada com quitosana. Esses autores relataram que com dose de cloro de 2,0 mg/L, após 48 horas de tempo de contato, ocorreu uma formação de 50µg/L de trihalometanos na água. Entretanto, cabe ressaltar que a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na água de estudo de Vasyukova *et al.* (2010) era em média 6,7mg/L, e a máxima remoção de COD obtida pelos autores foi 22% na mesma dose e valor de pH usados nos experimentos de formação de trihalometanos.

A partir dos dados disponibilizados pelos pesquisadores, pode ser deduzido que a água usada nos experimentos de formação de trihalometanos por Vasyukova *et al.* (2010)

continha em média 5mg/L de carbono orgânico dissolvido. Como a água do Lago Paranoá continha, aproximadamente, 1,2 mg/L de COD (Vasyukova, 2010), pode ser inferido que a concentração de COD na água de estudo de Vasyukova *et al.* (2010) era superior a 4 vezes a concentração da água do Lago Paranoá, isso considerando-se a não ocorrência de remoção de COD nos sistemas de filtração usados no presente trabalho. Essa diferença na concentração de COD nas águas avaliadas quanto a formação de trihalometanos pode ser a explicação para a diferença na formação de trihalometanos nos experimentos.

Para confirmar os resultados da não formação de trihalometanos (THM) nas águas filtradas, foram realizados experimentos adicionais para avaliar o potencial de formação de THM do coagulante quitosana em si.

Para tal, a solução de coagulante quitosana foi diluída em água deionizada de modo que a mistura apresentasse concentração do coagulante igual a 1,0 mg/L, ou seja, a mesma dose empregada nos experimentos de filtração. A solução foi também diluída em água deionizada de forma a obter concentração de 2,0 mg/L do coagulante, o dobro da dose usada nos experimentos de filtração. Para cada dose, o experimento foi realizado em duplicata.

Às águas deionizadas com quitosana foi aplicada dose de 5,0 mg/L de cloro. O valor do pH foi controlado com hidróxido de sódio (NaOH 0,1mol/L) de modo que ficasse próximo de 7,0, o mesmo valor de pH usado nos experimentos de formação de trihalometanos das águas filtradas. Após 48 horas de tempo de contato foram analisadas as concentrações de trihalometanos nas amostras.

Como base de comparação, também foi feita a avaliação da formação de trihalometanos em água deionizada com a mesma dose de sulfato de alumínio empregada nos experimentos de filtração (12,0 mg/L), nas mesmas condições de controle de pH e dose de cloro usadas para a quitosana. As concentrações de cloro residual livre e combinado foram medidas e os resultados são apresentados na Figura 5.25.

Na Figura 5.25 pode ser observado que a presença de quitosana na água deionizada provocou a formação de cloraminas, devido a existência de nitrogênio na estrutura química da quitosana, além de que a formação de cloraminas foi maior na solução que continha

maior concentração de quitosana. Por ser um sal metálico, a presença do sulfato de alumínio na água deionizada não promoveu a formação de cloramínas.

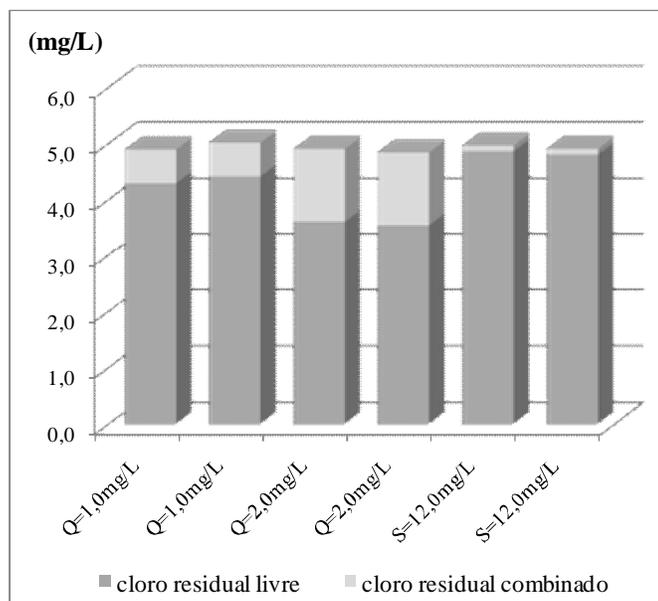


Figura 5.25 – Concentrações de cloro residual livre e cloro residual combinado após 48 horas de tempo de contato em água deionizada contendo quitosana (Q) e sulfato de alumínio (S).

Em todas as águas deionizadas contendo 1,0 mg/L e 2,0mg/L de quitosana, bem como nas amostras de água deionizada contendo 12,0 mg/L de sulfato de alumínio, não foi identificada a formação de trihalometanos acima do limite de detecção do método (0,1µg/L).

Esses resultados reforçam a ideia de que a quitosana, nas concentrações usadas nos experimentos de avaliação de potencial de formação de trihalometanos, não resulta em adição de matéria orgânica na água tratada o suficiente para promover a formação de trihalometanos em concentrações fora dos padrões de potabilidade da água.

Infere-se, assim, que o uso da quitosana como coagulante não aparenta acarretar acréscimo de precursores da formação de trihalometanos, mesmo sendo um coagulante de origem orgânica.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os diagramas de coagulação indicaram que a quitosana é um efetivo coagulante para remoção de turbidez, cor aparente, matéria orgânica dissolvida e clorofila *a*, para água com baixa turbidez e presença de microalgas e *Microcystis aeruginosa*. As doses de quitosana que apresentaram as maiores eficiências de coagulação foram bem menores que as de sulfato de alumínio. Os residuais de turbidez, clorofila *a*, absorvância a 254nm e cor aparente obtidos com o uso da quitosana foram em geral menores, ou muito próximos, aos obtidos com o uso do sulfato de alumínio.

A faixa de valores de pH em que os coagulantes quitosana e sulfato de alumínio apresentaram maiores eficiências de remoção de turbidez nas águas de estudo (sem e com adição de *M. aeruginosa*) foi similar (pH próximo de 6,5 e 7,0). Nas regiões de maior eficiência, a turbidez residual da água clarificada obtida com o uso da quitosana foi menor que a obtida com uso do sulfato de alumínio. Além disso, a quitosana foi capaz de promover valores de turbidez residual de 0,30 uT, independentemente da presença de células de *M. aeruginosa*, enquanto que com o uso do sulfato de alumínio o valor da turbidez residual na água contendo células foi o dobro (0,84 uT) da que não continha esses organismos (0,40 uT).

A adição do cultivo de *M. aeruginosa* na água de estudo não promoveu aumento de matéria orgânica dissolvida na água de estudo. As maiores eficiências de redução de absorvância a 254nm com uso do sulfato de alumínio e da quitosana ocorreram em regiões distintas dos diagramas de coagulação. Enquanto que com o sulfato de alumínio os maiores valores de eficiência de remoção foram observados em valores de pH menor que 5,5, nessa mesma região ocorreu aumento na concentração de matéria orgânica dissolvida quando usado o coagulante quitosana.

O emprego da quitosana como coagulante provocou aumento na cor aparente da água coagulada nas regiões em que a eficiência de remoção de turbidez foi baixa. Por outro lado, o uso do sulfato de alumínio como coagulante não acarretou aumento da cor aparente da água, em nenhuma situação.

De modo geral, a adição de células de *Microcystis aeruginosa* resultou em número maior de partículas em suspensão na água de estudo e, como consequência, observou-se ampliação da região de maiores eficiências de remoção de turbidez, clorofila *a* e cor aparente, para os dois coagulantes.

Nenhuma espécie de trihalometano foi detectada nos ensaios de oxidação da água filtrada realizados para as duas águas de estudo (com e sem adição de *M. aeruginosa*) e com duas concentrações de cloro residual livre (1,0 e 5,0 mg/L), independentemente do coagulante adotado, quitosana e sulfato de alumínio. Sugere-se que o uso da quitosana como coagulante, nas condições de coagulação ótimas e garantida a eficiência de remoção de impurezas, não aparenta ser fonte de precursores da formação de trihalometanos.

A partir desse estudo, são feitas algumas recomendações para o seguimento de trabalhos envolvendo a utilização da quitosana como coagulante:

- Avaliar o desempenho da quitosana como coagulante em diferentes técnicas de tratamento de água.
- Avaliar o desempenho da quitosana na remoção de cianotoxinas dissolvidas.
- Avaliar o efeito da quitosana sobre a lise de cianobactérias em lodos sedimentados, considerando a dose do coagulante e do tempo de armazenamento do lodo.
- Estudar a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos em águas coaguladas com quitosana contendo maiores teores de precursores da formação de subprodutos.
- Averiguar as questões dos custos envolvidos no emprego da quitosana como coagulante, em comparação com sais metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Public Health Association (APHA) (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21ª Ed. Washington: APHA, AWWA, WEF.
- Amirtharajah, A.; Mills, P. (1982). “Rapid mix design for mechanism of alum coagulation.” *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, **74**(4), 210-216
- Amirtharajah, A e O’Melia, C.R. (1990). “Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation.” In: Pontius, F.W. (ed), *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. American Water Works Association, E.U.A., 269-365.
- Arboleda, J. V. (1992). *Teoria y practica de la purificacion del agua*. Asociación Colombiana de Ingenieria Sanitaria y Ambiental – ACODAL, 684 p.
- Assis, R.S.S.(2006). *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistinas por flotação por ar dissolvido – Estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM 096-A/2006, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 137p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1992). “Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público”. NBR 12216, Rio de Janeiro, RJ, 18p.
- Ates, N.; Kaplan, S.S.; Sahinkaya, E.; Kitis, M.; Dilek, F.B. e Yetis, U. (2007). “Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey”. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 526–534.
- Bernhardt, H. e Clasen, J. (1991). “Flocculation of micro-organisms”. *Journal Water SRT-Aqua*, **40**(2), 76-81.
- Bolto, B. e Gregory, J. (2007). “Organic polyelectrolytes in water treatment”. *Water Research*, **41**, 2301–2324.
- Brandão, C.C.S.; Mondardo, R.I.; Bastos, R.K.X e Tangerino, E.P. (2009). “Tratamento de Água e Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas”. In: Pádua, V.L. (coord.), *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro/RJ, 152-196 (Projeto PROSAB).

- Brasil (2004). Portaria n.º 518 de 25 de março de 2004. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*. 25 mar. 2004.
- Brown, T.J. e Emelko, M.B. (2009). “Chitosan and metal salt coagulant impacts on Cryptosporidium and microsphere removal by filtration”. *Water Research*, **43**, 331–338.
- Carvalho, R.P.M. (2010). *Remoção de Saxitoxinas por Meio de Oxidação com Cloro Livre*. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (Qualificação), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 234p.
- Chen, C.; Zhang, X.; Zhu, L.; Liu, J.; He, W. e Han, H. (2008). “Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis”. *Science of the Total Environment*, **397**, 140-147.
- Chow, C. W. K.; Drikas, M.; House, J.; Burch, M. D. e Velzeboer, R. M. A. (1999). “The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*.” *Water Research*, **33**(15), 3253-3262.
- Chowdhury, Z.K. e Amy, G.L. (1999). “Modeling disinfection by-products formation”. In: Singer, P.C. (ed), *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. American Water Works Association, E.U.A., 53-64.
- Di Bernardo, L. (coord.); Mendes, C.G.N.; Brandão, C.C.S.; Sens, M.L.; Pádua, V.L. (2003). *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*. ABES, Rio de Janeiro/RJ, 480p. (Projeto PROSAB).
- Di Bernardo, L. e Dantas, A.D.B. (2005). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Ed. Rima, Brasil, 784p.
- Divakaran, R. e Pillai, V.N.S. (2001). “Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan”. *Water Research*, **35**(16), 3904- 3908.
- Divakaran, R. e Pillai, V.N.S. (2002a). “Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research*, **36**, 2414-2418.
- Divakaran, R. e Pillai, V.N.S. (2002b). “Flocculation of algae using chitosan”. *J Appl Phycology*, **14**, 418–422.
- Edzwald JK. (1993) “Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation.” *Water Science and Technology*, **27**(10), 67-81.

- Edzwald, J.K. e Wingler, B.J. (1990). “Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae”. *Journal Water SRT-Aqua*, **39**(1), 24-35.
- Ermel, A.V.B. (2010). *Análise da lise de células de Microcystis aeruginosa e de Cylindrospermopsis raciborskii e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM 128/2009, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 118p.
- Fernandes, N. M. G. (2007). “Influência do pH de coagulação e dosagem de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente”. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-106/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 144p.
- Graham, N.J.D.; Wardlaw, V.E.; Perry, R. e Jiang, J.Q. (1998). “The significance of algae as trihalomethane precursors”. *Water Science and Technology*, **37**(2), 83-89.
- Haas, C.N. (1999). “Disinfection”. In: Letterman, R.D. (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, E.U.A., 14.1-14.60.
- Hoehn, R.C.; Grizzard, T.J. e Shaffer, P.T.B. (1980). “Algae as source of trihalomethane precursors”. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, **72**(6), 344-350.
- Holmes, M. e Oemcke, D. (2002). “Optimisation of conventional water treatment processes in Adelaide, South Austrália”. *WST: Water Supply*, **2**(5-6), 157-163.
- Huang, C. e Chen, Y. (1996). “Coagulation of colloidal particles in water by chitosan”. *Journal Chem. Technol. Biotechnology*, **66**, 227-232.
- Huang, C.; Chen, S. e Pan, J.R. (2000). “Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles.” *Water Research*, **34**(3), 1057-1062.
- Huang, J.; Graham, N.; Templeton, M.R.; Zhang, Y.; Collins, C. e Nieuwenhuijsen, M. (2009). “A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation”. *Water Research*, **43**, 3009-3018.
- Janegitz, B.C; Lourenção, B.C; Lupetti, K.O; Fatibello-Filho, O. (2007). “Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias”. *Química Nova*, **30**(4), 879-884.

- Kaur, K.; Bott, T.R.; Heathcote, G.R.; Keay, G. e Leadbeater, B.S.C. (1994). "Treatment of algal-laden water: pilot-plant experiences". *Journal IWEM*, **8**, 22-32.
- Kawamura, S. (1991). "Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment." *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, **79**(6), 88-91.
- Kim, J.; Chung, Y.; Shin, D.; Kim, M.; Lee, Y.; Lim, Y e Lee, D. (2002). "Chlorination by-products in surface water treatment process". *Desalination*, **151**, 1-9.
- Krasner, S.W. (1999). "Chemistry of disinfection by-products formation". In: Singer, P.C. (ed), *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. American Water Works Association, E.U.A., 27-52.
- Kurita, K. (2006). "Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans". *Marine Biotechnology*, **8**, 203–206.
- Kuroda, E. K. (2006). Remoção de células e subprodutos de *Microcystis spp.* por dupla filtração, oxidação e adsorção. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos - EESC, Universidade de São Paulo.
- Li, Q.; Dunn, E.T.; Grandmaison, E.W. e Goosen, M.F.A. (1992). "Applications and properties of chitosan." *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **7**, 370-393.
- Malliarou, E.; Collins, C.; Graham, N. e Nieuwenhuijsen, M.J. (2005). "Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom". *Water Research*, **39**, 2722–2730
- Moraes, L.C.K.; Bergamasco, R.; Tavares, C.R.G. e Ribeiro, R.M. (2005). "Utilização do polímero natural quitosana no processo de coagulação/floculação/ultrafiltração para a produção de água potável". *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES*, Campo Grande – MS, Brasil.
- Morais, A. A.; Bastos, R. K. X.; Pimenta, J. F. P.; Mounteer, A. H.; Cavalcanti, A. A. (2009). "Diagramas de coagulação e avaliação do potencial de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* por processos convencionais de tratamento de água". *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES*, Recife – PE, Brasil.
- Murphy, P.A. e Craun, G.F. (1999). "Balancing microbial and chemical risks". In: Singer, P.C. (ed), *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. American Water Works Association, E.U.A., 119-138.
- Nascimento, M.F. (2009). Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por meio da Filtração Direta Ascendente em areia: avaliação em escala piloto. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 149p.

- Ndabigengesere, A.; Subba Narasiah, K. e Talbot, B.G. (1995). “Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*”. *Water Research*, **29**(2), 703-710.
- O’Melia, C. R. (1972). “Coagulation and flocculation”. In: Weber, W. J. (ed), *Physicochemical processes for water quality and control*. Wiley Interscience, New York, E.U.A., 61-109.
- Oliveira, J.M.B. (2005). Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e de flotação: avaliação em escala de bancada. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM 085/2005, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 122p.
- Paixão, K. V. (2000). “Aplicabilidade da solução oxidante gerada a partir da eletrólise do cloreto de sódio na inativação de microrganismos utilizando como indicadores de contaminação *Escherichia coli* e *Colifagos*”. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF.
- Pan, J.R.; Huang, C.; Chen, S. e Chung, Y-C. (1999). “Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **147**(3), 359-364.
- Paschoalato, C.F.P.R. (2005). *Efeito da Pré-Oxidação, Coagulação, Filtração e Pós-Cloração na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em Águas Contendo Substâncias Húmicas*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP.
- Paschoalato, C.F.P.R.; Trimailovas, M.R. e Di Bernardo, L. (2008). “Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica”. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, **13**(3), 313-322.
- Pourmoghaddas, H. e Stevens, A.A. (1995). “Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination”. *Water Research*, **29**(9), 2059-2062.
- Renault, F.; Sancey, B.; Badot, P.-M. e Crini, G. (2009). “Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach”. *European Polymer Journal*, **45**, 1337–1348.

- Ricklefs, R. E. (1993) A economia da natureza. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro - RJ, 470 p.
- Rinaudo, M., Pavlov, G. and Desbrières, J. (1999). “Solubilization of Chitosan in Strong Acid Medium”. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **5**(3), 267-276.
- Rinaudo, M. (2006). “Chitin and chitosan: properties and applications”. *Prog Polym Sci*, **31**, 603–632.
- Rizzo, L., Belgiorno, V. e Meriç, S. (2004). “Organic THMs precursors removal from surface water with low TOC and high alkalinity by enhanced coagulation”. *WST – Water Supply*, **4**(5-6), 103-111.
- Rizzo L., Di Gennaro A., Gallo M. e Belgiorno V. (2008). “Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts”. *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 79-85.
- Roussy, J.; Van Vooren, M. e Guibal, E. (2005a). “Influence of chitosan characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions”. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**(5), 2070-2079.
- Roussy, J.; Van Vooren, M.; Dempsey, B.A. e Guibal, E. (2005b). “Influence of chitosan characteristics on coagulation and flocculation of bentonite suspensions”. *Water Research*, **39**, 3247-3258.
- Santos, J.E.; Soares, J.P; Dockal, E.R.; Filho, S.P.C.; Cavalheiro, E.T.G. (2003). “Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**(4), 242-249.
- Schleicher, A.T. (2011). “Eficiência dos coagulantes quitosana e sulfato de alumínio: remoção de turbidez e *Microcystis aeruginosa* por filtração direta ascendente em escala piloto”. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 47 p.
- Singer, P.C. (1994). “Control of disinfection by-products in drinking water”. *Journal of Environmental Engineering*, **120**, 727–744.
- Singer, P.C. (1999). “Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products”. *Water Science and Technology*, **40**(9), 25-30.
- Singer, P.C. e Reckhow, D.A. (1999). “Chemical Oxidation”. In: Letterman, R.D. (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, E.U.A., 12.1-12.51.

- Sivonen, K.; Jones, G. (1999). "Cyanobacterial toxins". In: Chorus, I.; Bartran, J. *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E & FN SPON, London, 55-124.
- Spinelli, V.A. (2001). Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 146p.
- Strand, S.P.; Vandvik, M.S.; Vårum, K.M. e Østgaard, K. (2001). "Screening of chitosan and conditions for bacterial flocculation". *Biomacromolecules*, **2**, 121–133.
- Symons, J.M. (1999). "Disinfection by-products: a historical perspective". In: Singer, P.C. (ed), *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. American Water Works Association, E.U.A., 1-25.
- Teixeira, M. R.; Rosa, M. J. (2006) "Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions." *Separation and Purification Technology*, **52**, 84–94.
- Thajuddin, N.; Subramanian, G. (2005) "Cyanobacterial biodiversity and potential applications in biotechnology." *Current Science*, **89**(1), 47-57.
- United States Environmental Protection Agency-USEPA (1995). *Poly-D-glucosamine chitosan: exemption from the requirement of a tolerance*. U.S. Environmental Protection Agency, Final Rule, Federal Register 60, 19523–19524.
- United States Environmental Protection Agency-USEPA (2009). *Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington - DC, USA. EPA 822-R-09-011.
- Vasyukova, E. ; Terrichova, M. ; Azevedo, J. ; Brandão, C. C. S. ; Uhl, W. (2010). "Influence of Chitosan Coagulation on Disinfection By-Products Formation Potential". In: *IWA World Water Congress*, Montreal - Canada. Proceedings of IWA World Water Congress. Londres : IWA - International Water Association.
- Vlaški, A.; van Breeman, A. N.; Alaerts, G. J. (1996). "Optimisation of coagulation conditions for the removal of cianobactéria by dissolved air flotation or sedimentation." *Journal Water SRT – AQUA*, **45**(5), 253-261.
- Vogelsang C.; Andersen, D.O.; Hey, A.; Håkonsen, T.; Jantsch, T.G.; Müller, E.D.; Pedersen, M.A. e Vårum, K.M. (2004). "Removal of humic substances by chitosan". *Water Supply*, **4**(5-6), 121-129.
- Wood, L. W. (1985). "Chloroform-methanol extraction of chlorophyll-a." *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **42**, 38-43.

- World Health Organization. (2008). Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed. Geneve: WHO; 515p.
- Ye, B.; Wang, W.; Yang, L.; Wei, J. e E, X. (2009). “Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China”. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 147–152.
- Zabel, T.F. (1985). “The advantages of dissolved air flotation for water treatment”. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, **77**(5), 42-46.
- Zavaleta, J.O.; Hauchman, F.S. e Cox, M.W. (1999). “Epidemiology and toxicology of disinfection by-products”. In: Singer, P.C. (ed), *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. American Water Works Association, E.U.A., 95-117.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Diagramas de coagulação

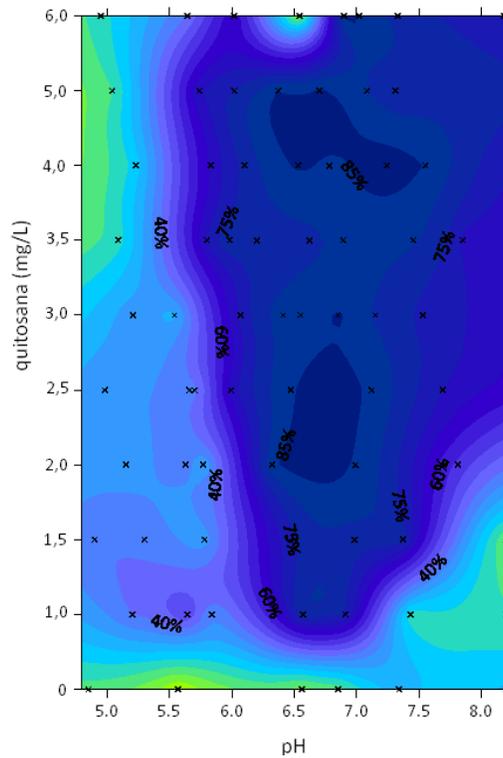


Figura A.1 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (Turbidez inicial = 2,4 uT).

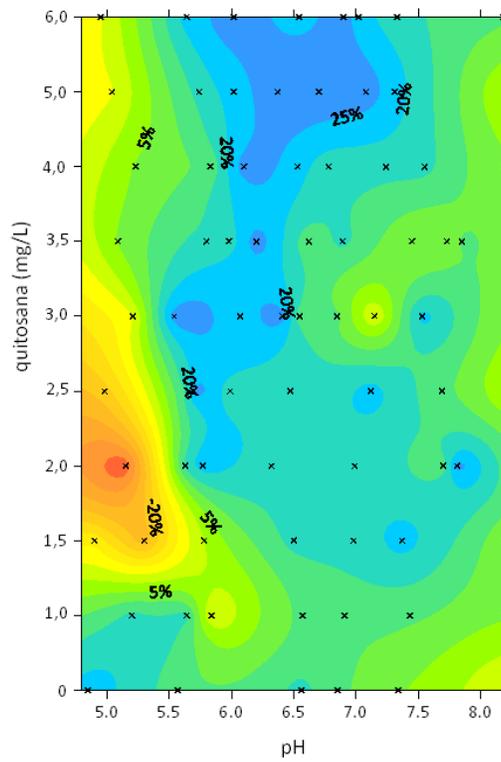


Figura A.2 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 1,8 m⁻¹).

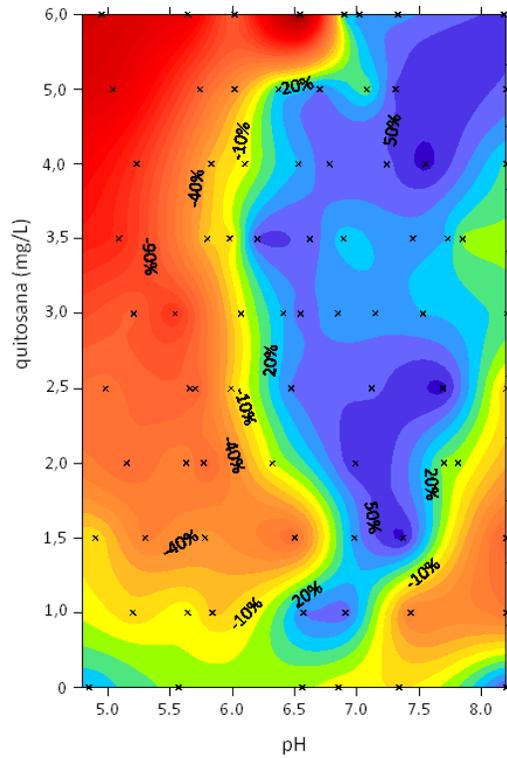


Figura A.3 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (Cor aparente inicial = 17 uH).

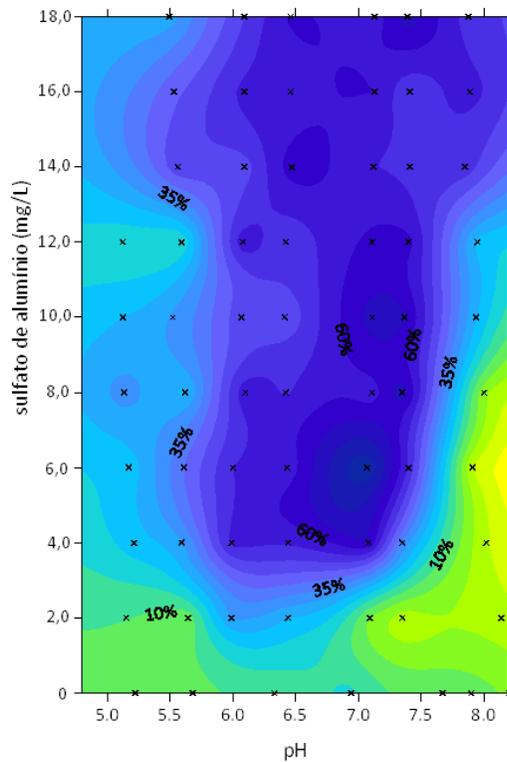


Figura A.4 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de turbidez após sedimentação (Turbidez inicial = 5,6 uT).

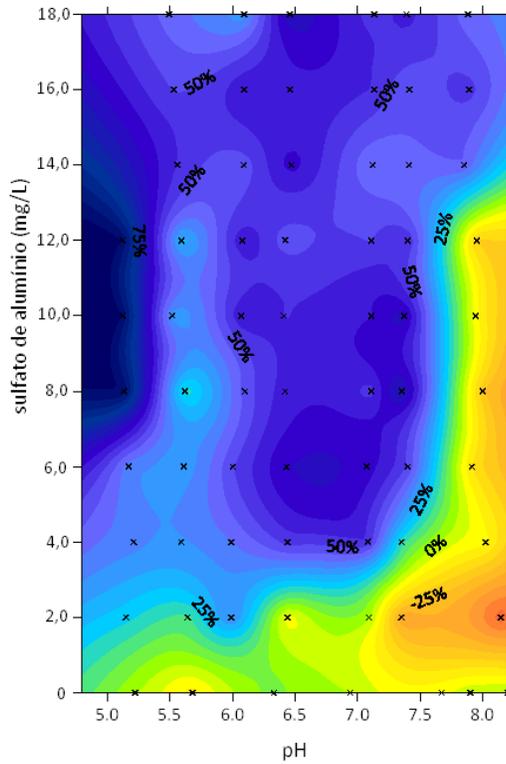


Figura A.5 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de clorofila *a* após sedimentação (Clorofila *a* inicial = 52,4 $\mu\text{g/L}$).

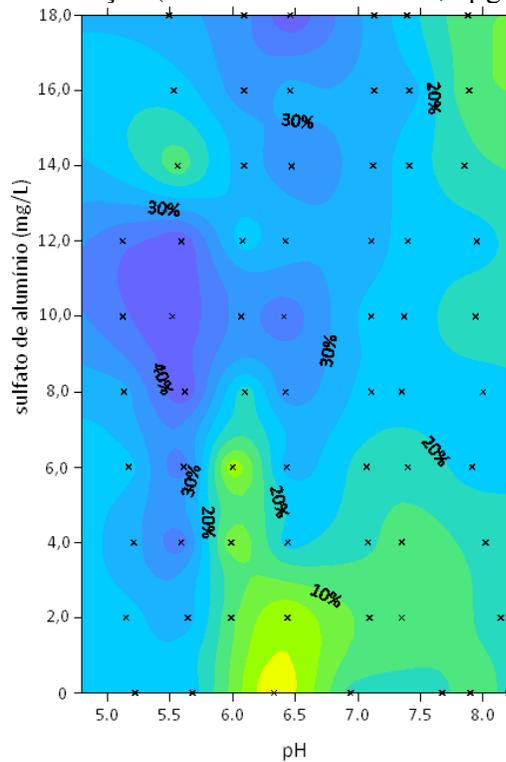


Figura A.6 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 1,8 m^{-1}).

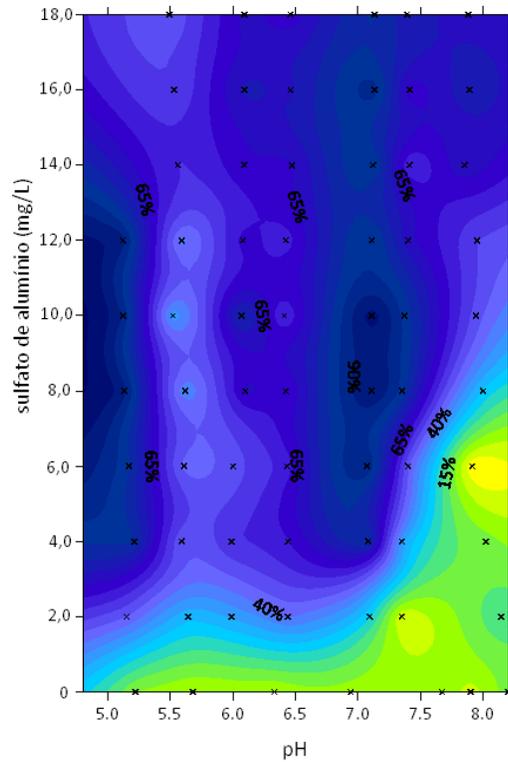


Figura A.7 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com sulfato de alumínio - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (Cor aparente inicial = 42 uH).

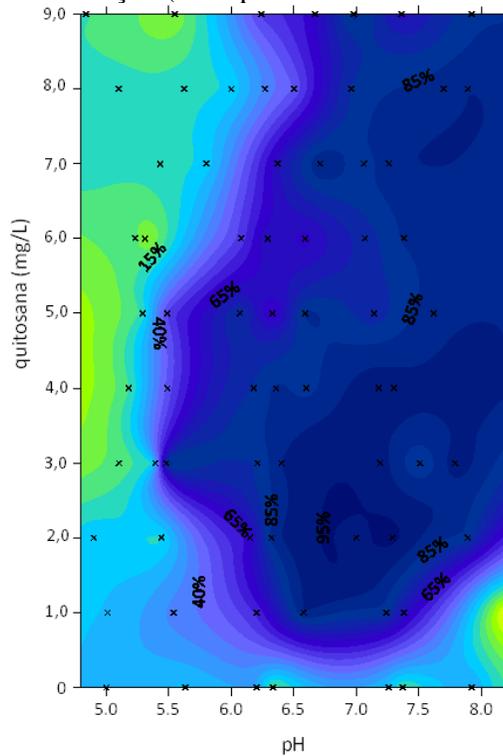


Figura A.8 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de turbidez após sedimentação (Turbidez inicial = 5,6 uT).

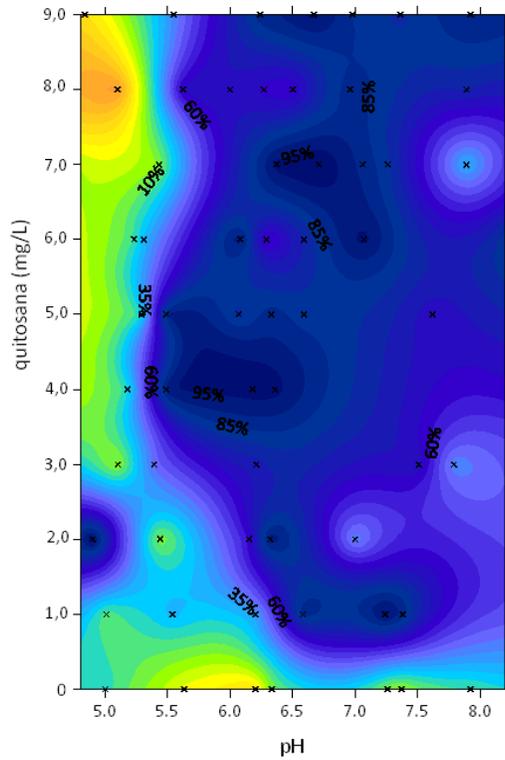


Figura A.9 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de clorofila *a* após sedimentação (Clorofila *a* inicial = 36,1 $\mu\text{g/L}$).

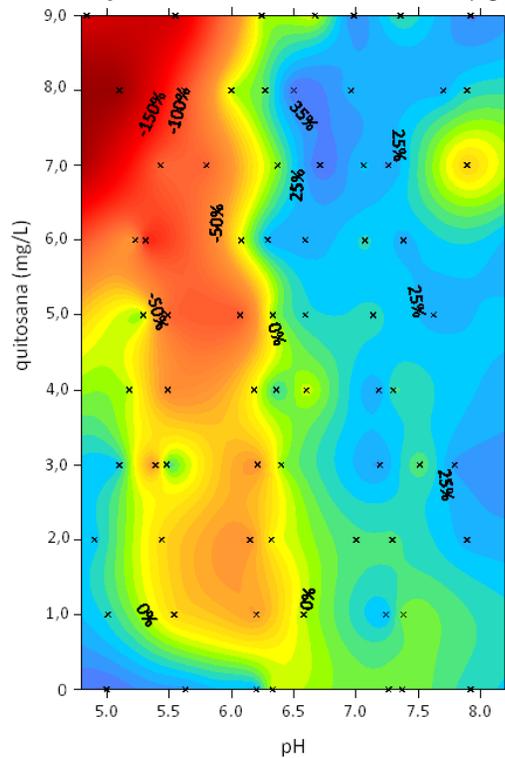


Figura A.10 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - redução percentual de absorvância a 254nm após sedimentação (UV-254nm inicial = 2,2 m^{-1}).

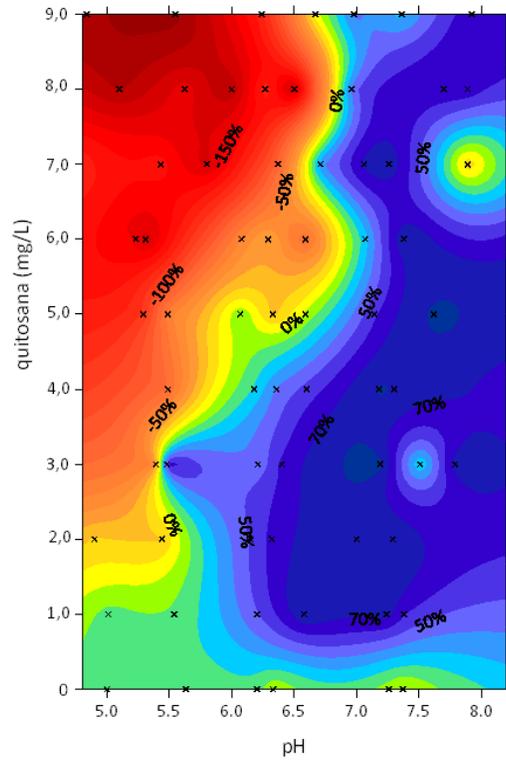


Figura A.11 – Diagrama de coagulação da água do Lago Paranoá com adição de células de *M. aeruginosa* (AE2) com quitosana - remoção percentual de cor aparente após sedimentação (Cor aparente inicial = 43 uH).

APÊNDICE B: Cromatogramas obtidos nos ensaios de formação de trihalometanos

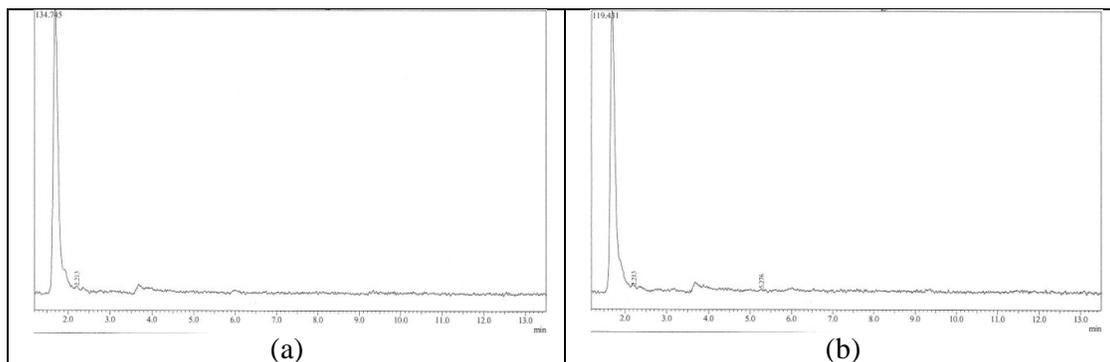


Figura B.1 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para água brutas AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto e em papel de filtro, com sulfato de alumínio.

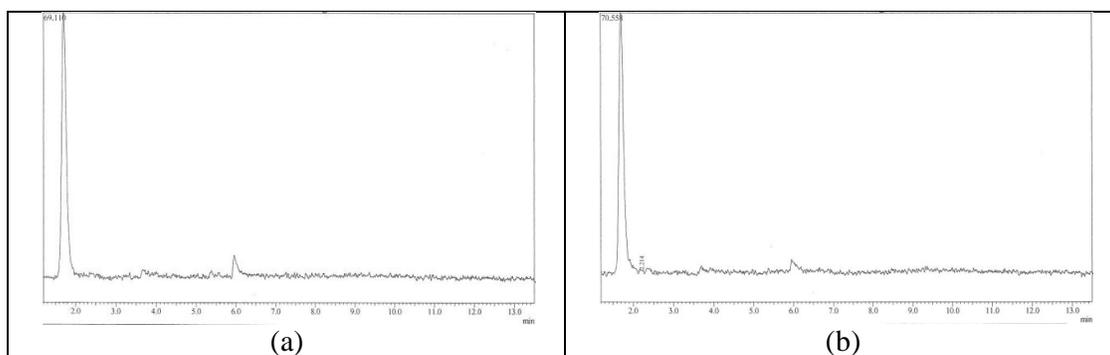


Figura B.2 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para água brutas AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto e em papel de filtro, com quitosana.

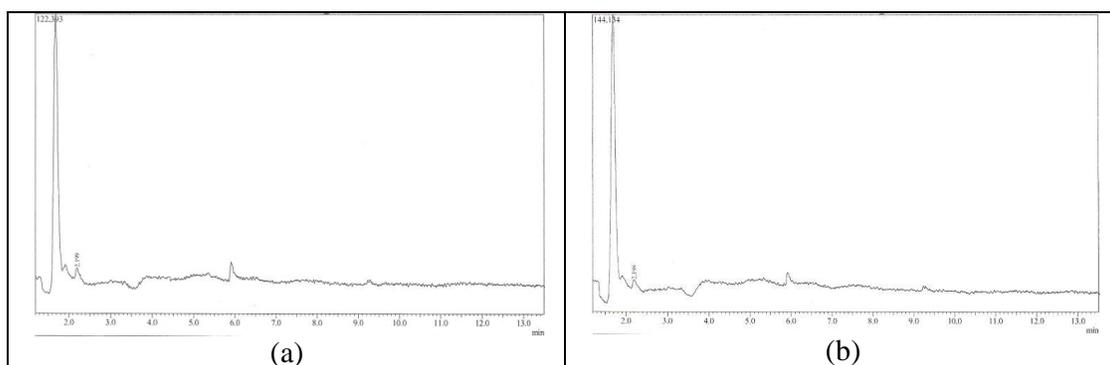


Figura B.3 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para água deionizada contendo 1 mg/L de quitosana, oxidadas com dose de 5 mg/L de cloro, em duas repetições (a,b).

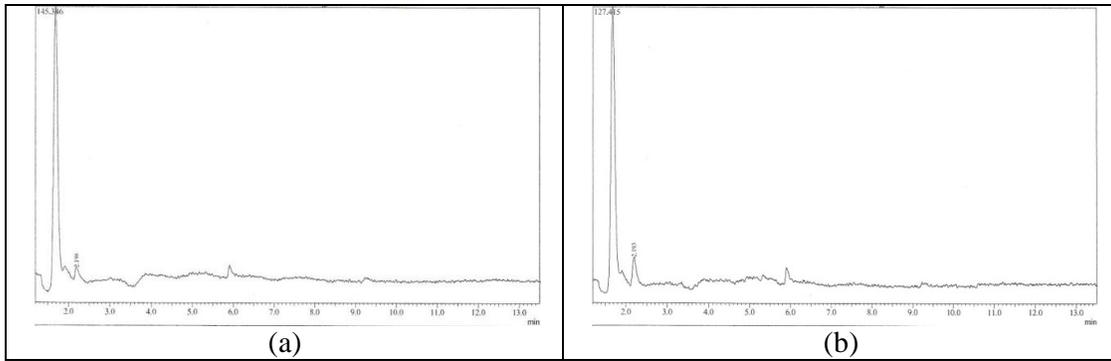


Figura B.4 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para água deionizada contendo 2mg/L de quitosana, oxidadas com dose de 5mg/L de cloro, em duas repetições (a,b).

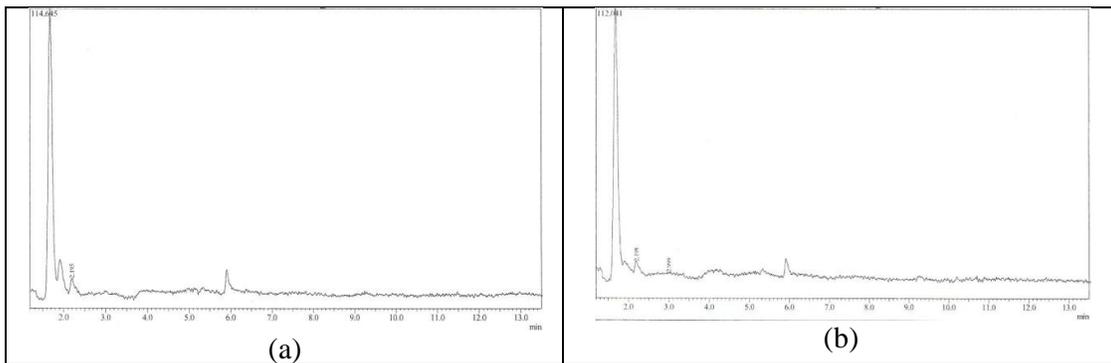


Figura B.5 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para água deionizada contendo 12mg/L de sulfato de alumínio, oxidadas com dose de 5mg/L de cloro, em duas repetições (a,b).

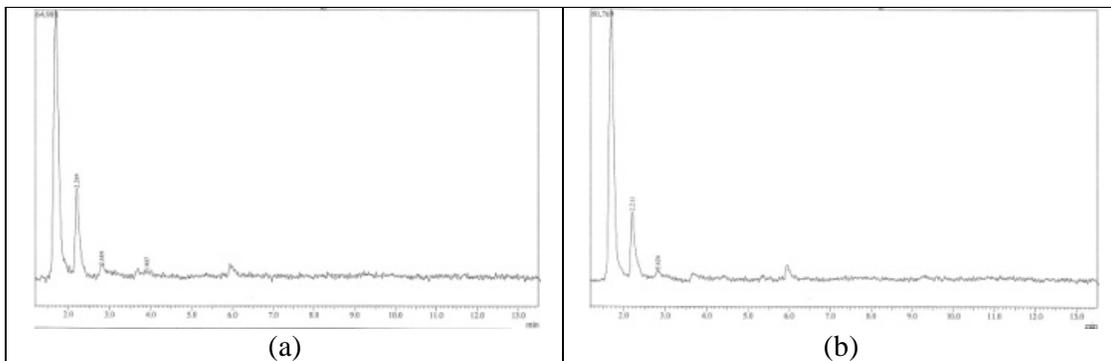


Figura B.6 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

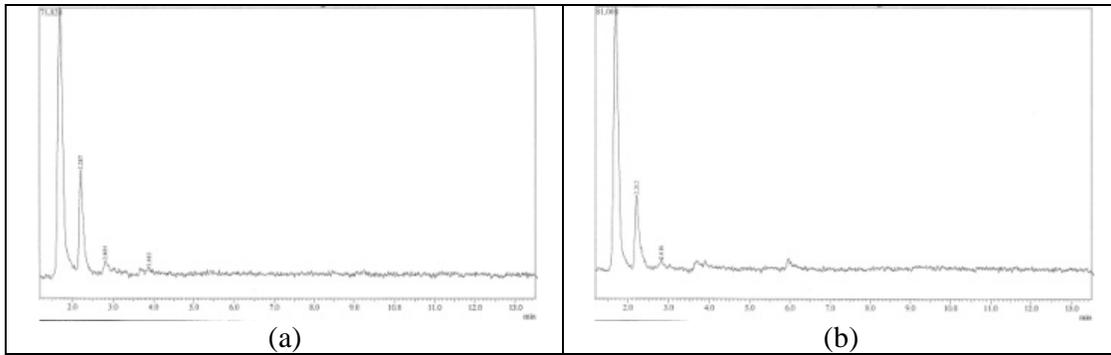


Figura B.7 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

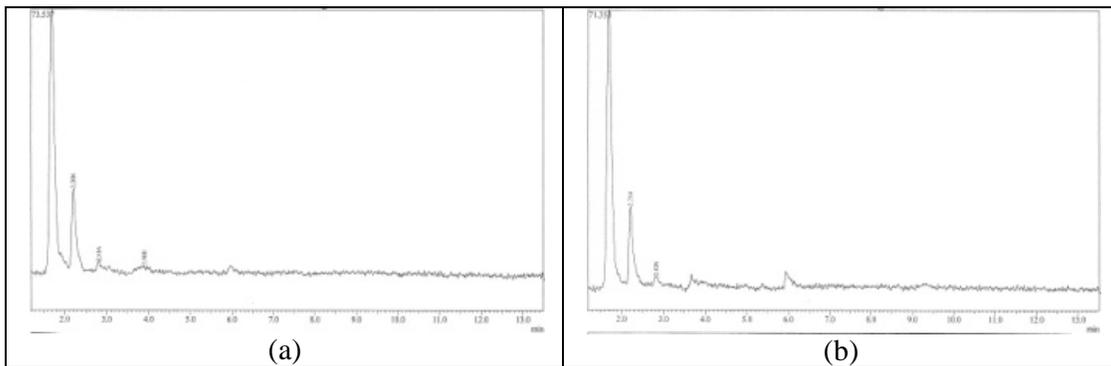


Figura B.8 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.

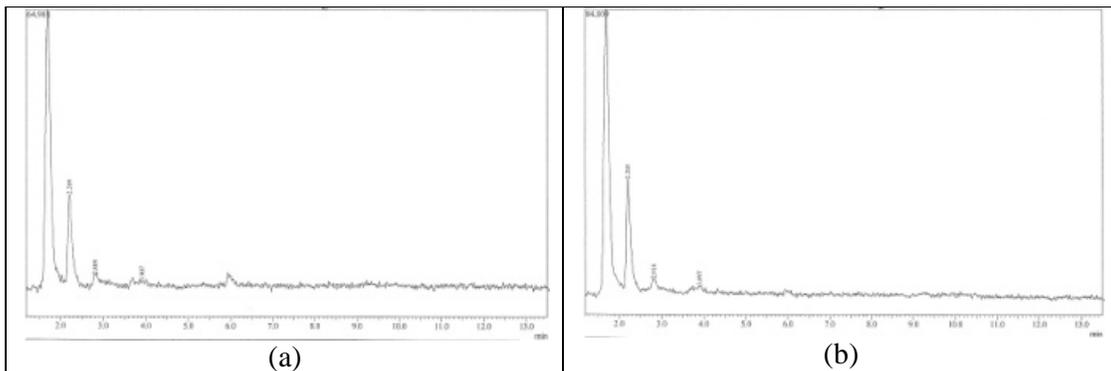


Figura B.9 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

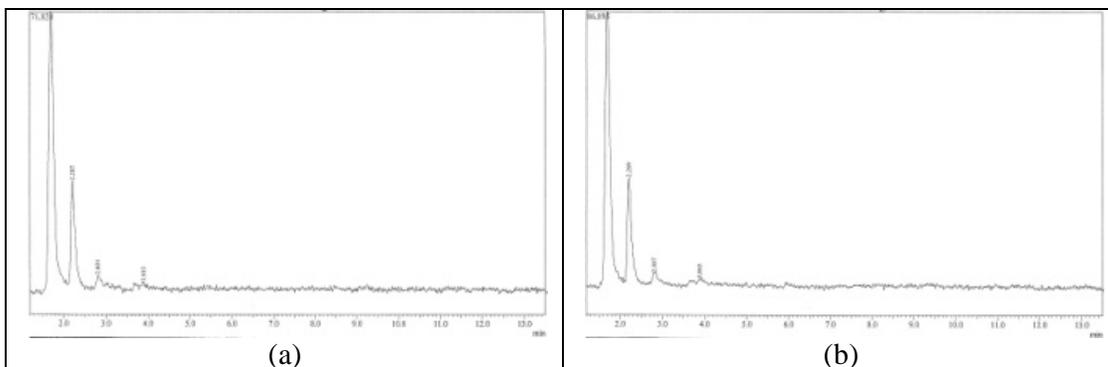


Figura B.10 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

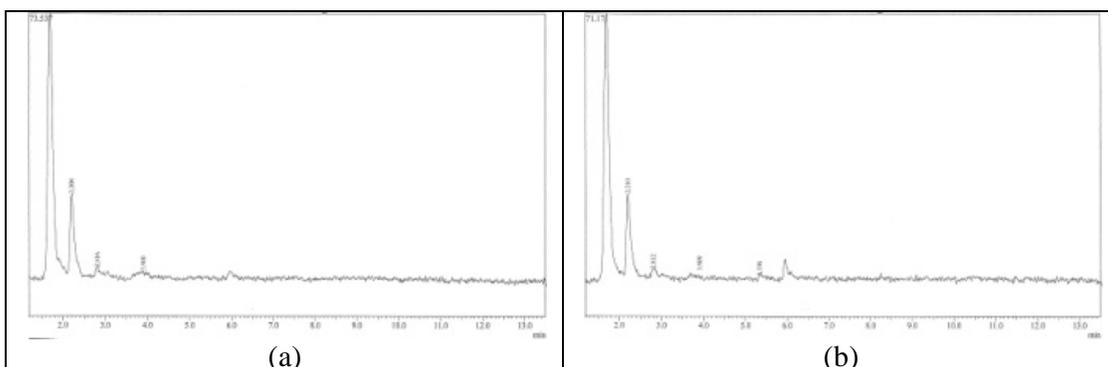


Figura B.11 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 1mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.

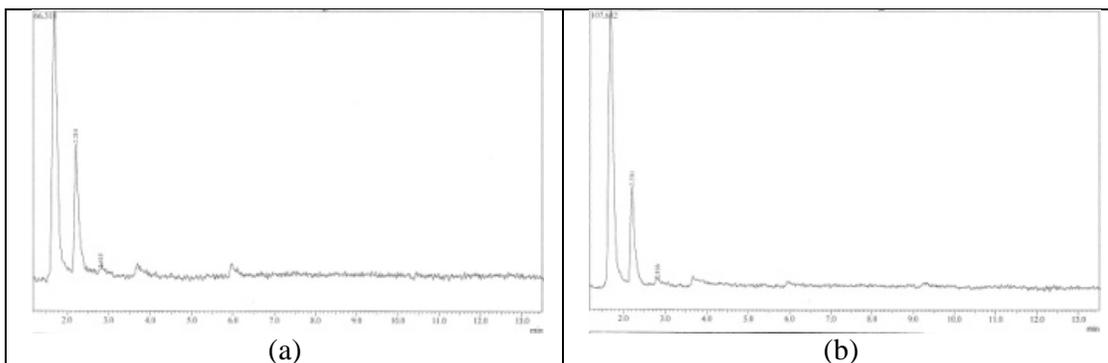


Figura B.12 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

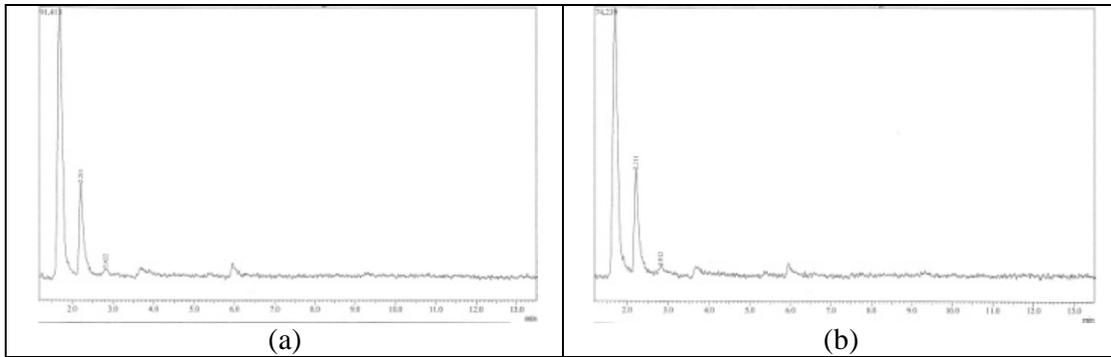


Figura B.13 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

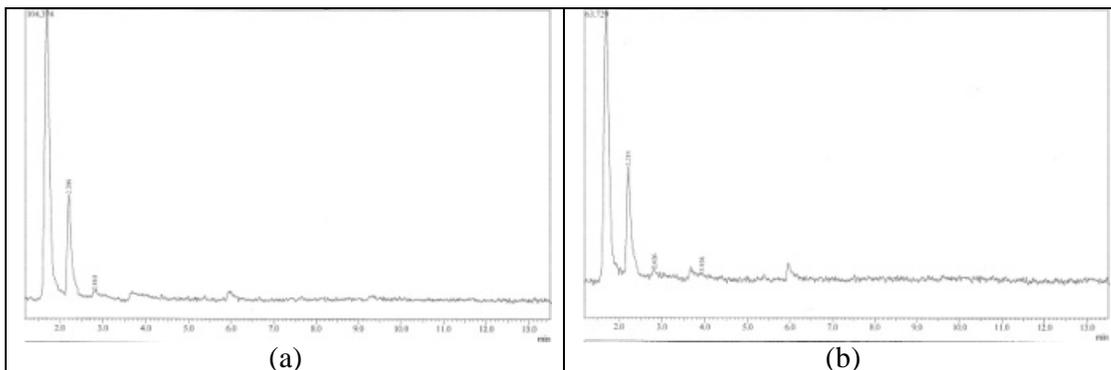


Figura B.14 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.

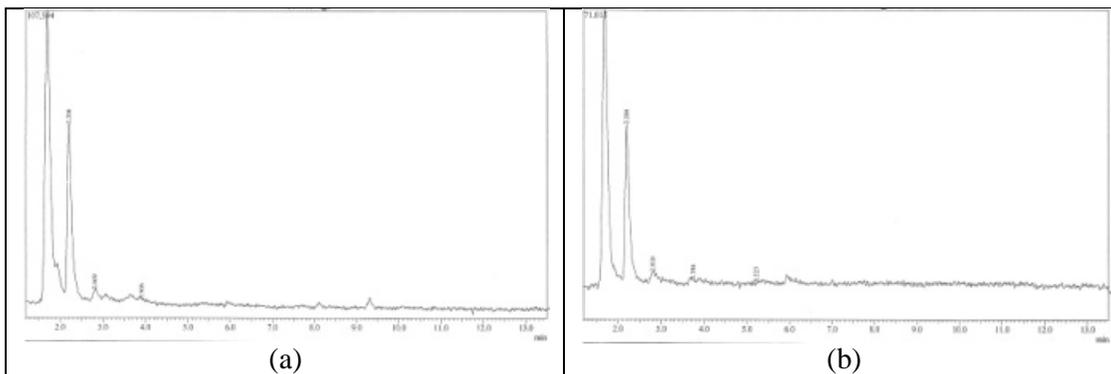


Figura B.15 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

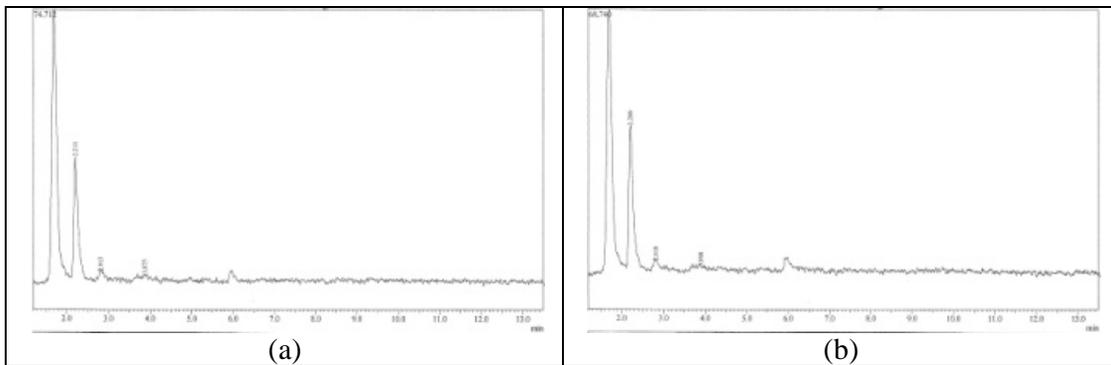


Figura B.16 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

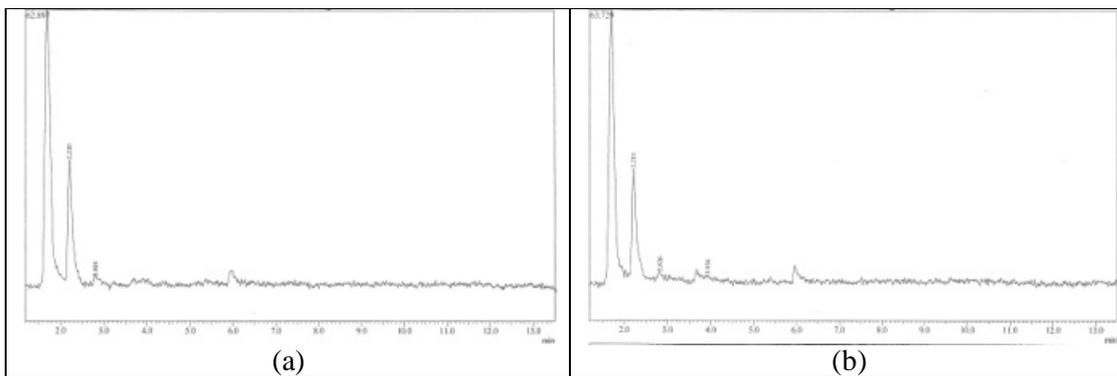


Figura B.17 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em filtro piloto com quitosana, oxidadas em concentração de 5 mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.

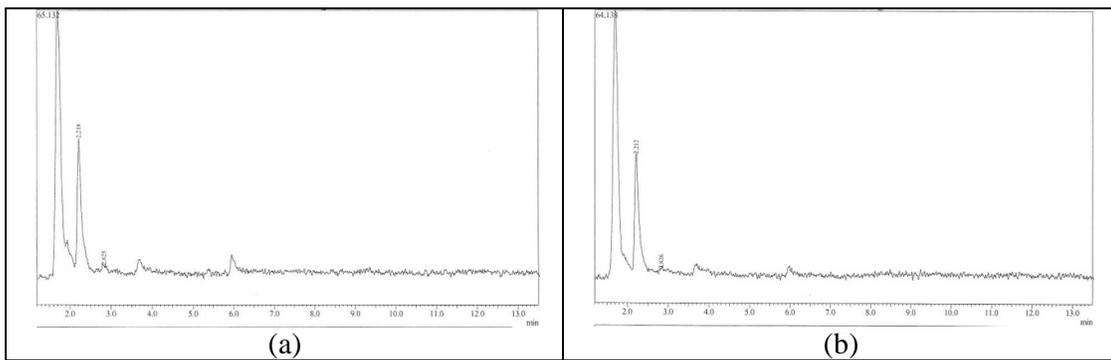


Figura B.18 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

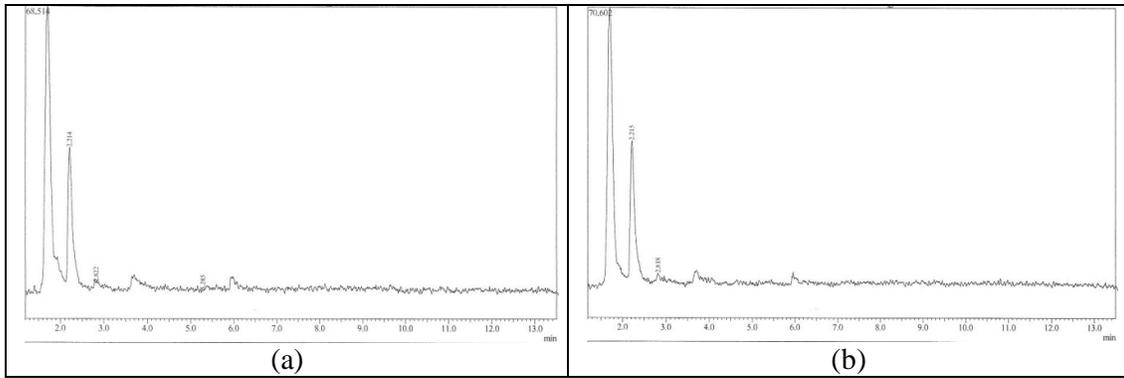


Figura B.19 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

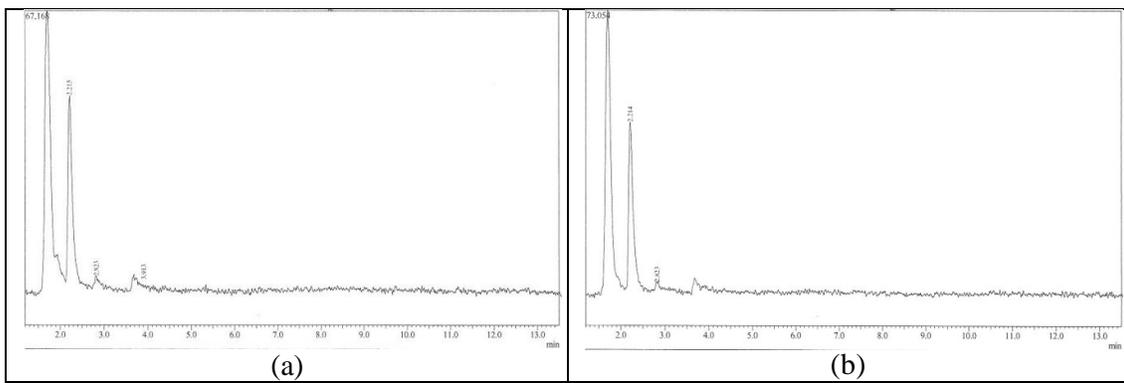


Figura B.20 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com sulfato de alumínio, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.

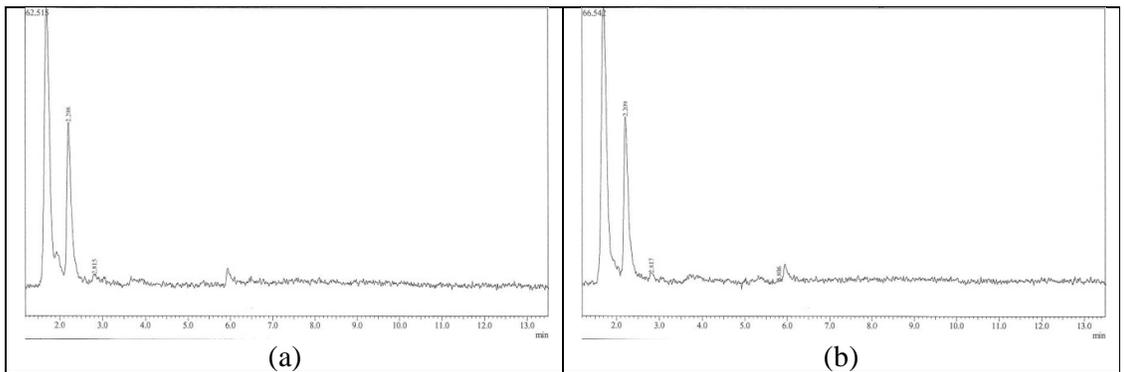


Figura B.21 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com quitosana, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 2.

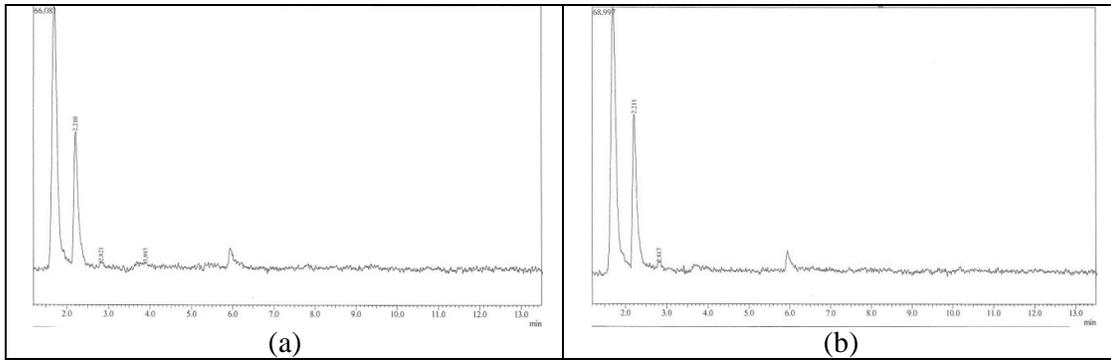


Figura B.22 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com quitosana, oxidadas em concentração de 5mg/L de cloro residual livre, repetição número 3.

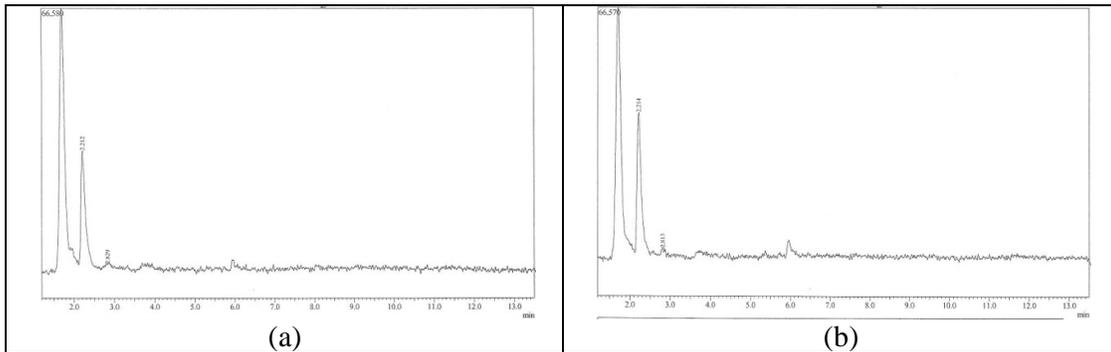


Figura B.23 – Cromatogramas das análises de trihalometanos para AE1 (a) e AE2 (b) filtradas em papel de filtro com quitosana, oxidadas em concentração de 5 mg/L de cloro residual livre, repetição número 4.