



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL PRESENTE NA
ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO VIA COAGULAÇÃO QUÍMICA**

**FORTALEZA
2016**

ISABEL CRISTINA LIMA FREITAS

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL PRESENTE NA
ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO VIA COAGULAÇÃO QUÍMICA

Dissertação submetida à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará para
obtenção do título de Mestre em Tecnologia e
Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque

Coorientador: Dr. Manoel do Vale Sales

Fortaleza
2016

Catálogo na fonte: Erika Cristiny Brandão F. Barbosa – CRB 1099-3

F866a Freitas, Isabel Cristina Lima.

Avaliação da remoção de matéria orgânica natural presente na água do Açude Gavião via coagulação química / Isabel Cristina Lima Freitas. - Fortaleza: IFCE, 2016.

65 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, 2016.

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

1. GESTÃO AMBIENTAL - DISSERTAÇÃO. 2. MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL. 3. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS 4. DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO. I. Título.

CDD 628.162 2

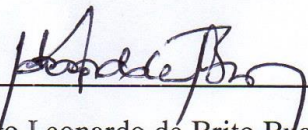
ISABEL CRISTINA LIMA FREITAS

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL PRESENTE NA
ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO VIA COAGULAÇÃO QUÍMICA**

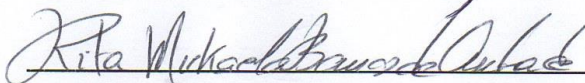
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 29/06/16

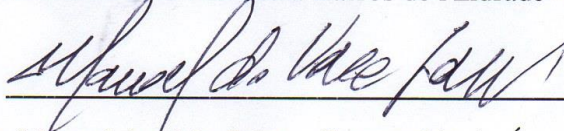
BANCA EXAMINADORA



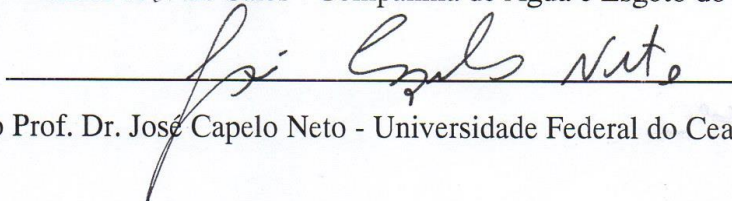
Presidente Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque - IFCE Campos Fortaleza



Membro Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade - IFCE Campus Fortaleza



Membro Prof. Dr. Manoel do Vale Sales - Companhia de Água e Esgoto do Ceará - CAGECE



Membro Prof. Dr. José Capelo Neto - Universidade Federal do Ceará - UFC

À minha querida mãe e ao meu
irmão pelo apoio e carinho que me
acompanham desde sempre.

AGRADECIMENTOS

À minha querida mãe, Maria Antonieta, pela incansável busca de uma boa educação para seus filhos, Eu e Maurício Júnior, e por toda dedicação, amor e carinho.

Ao meu irmão, Maurício Júnior, pelo incentivo e apoio constante.

Ao prof. Dr. Hugo Buarque, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

Ao Dr. Manoel Sales, pela orientação, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos, pelo apoio, amizade e infinita paciência.

À Companhia de Água e Esgoto do Ceará (**CAGECE**), na pessoa de seu presidente Neurisângelo Freitas, por me proporcionar essa oportunidade de crescimento e viabilizar as condições necessárias à realização dos experimentos.

Aos meus gestores imediatos da CAGECE, Ronner Gondin e Silvano Pereira, pelo apoio e incentivo.

Aos meus queridos companheiros de CAGECE, Larissa Silvino e Marlon Vieira, pelas boas horas de conversa, por toda sua colaboração, sugestões e recomendações, que foram de grande importância.

Aos colegas de trabalho Amanda, Eric, Verônica e Bárbara que tanto contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

RESUMO

Este estudo avaliou a coagulação química na remoção da matéria orgânica natural da água do açude Gavião, Ceará, Brasil, utilizando dois coagulantes distintos: policloreto de alumínio e sulfato férrico. As amostras de água usadas nos experimentos foram inicialmente caracterizadas em termos dos teores de matéria orgânica (carbono orgânico total e dissolvido e absorvância ultravioleta em 254 nm) e de algumas propriedades físico-químicas (pH, turbidez, alcalinidade total etc.). Posteriormente, ensaios de jarros foram realizados para a construção de diagramas de coagulação, bem como para a avaliação dos efeitos de alguns fatores (pH de coagulação, dosagem e tipo de coagulante) sobre a remoção de matéria orgânica a partir da água do manancial estudado. As condições experimentais destes ensaios foram definidas com base na literatura. Os parâmetros de qualidade relacionados ao teor de matéria orgânica na água, determinados na caracterização e nos testes de jarros, foram conduzidos de acordo com métodos normatizados. Testes estatísticos também foram conduzidos para a avaliação dos dados experimentais obtidos. A caracterização da água do açude mostrou teores de matéria orgânica natural muito elevados (38 a 44 mg C L⁻¹), mas com baixos valores de absorvância específica da radiação ultravioleta (0,38 a 0,40 mg L⁻¹ m⁻¹), indicando que os componentes de peso molecular baixo e hidrofílicos menos aromáticos podem ser a fração mais importante da matéria orgânica dissolvida nessa água. Diagramas de coagulação em termos do percentual de remoção de matéria orgânica foram construídos a partir de valores de pH e de dosagem para ambos os coagulantes. Os resultados também revelaram que o tipo e a dosagem de coagulante, bem como o pH de coagulação influenciam significativamente a quantidade e a natureza da matéria orgânica removida. O policloreto de alumínio foi, em geral, mais eficiente que o sulfato férrico nessa remoção. Também, maiores remoções de matéria orgânica ocorreram em meio ácido e em valores intermediários de dosagem (50 a 80 mg/L). Em pH neutro a básico, o policloreto de alumínio removeu preferencialmente a matéria orgânica hidrofóbica, para todas as dosagens testadas, enquanto o coagulante férrico removeu predominantemente a fração hidrofílica da matéria orgânica natural, exceto em faixas específicas de dosagem.

Palavras-chave: Manancial de abastecimento. Matéria orgânica natural. Substâncias húmicas. Policloreto de alumínio. Sulfato férrico. Diagrama de coagulação.

ABSTRACT

This study evaluated the chemical coagulation in the removal of natural organic matter from the Gavião dam water, Ceará, Brazil, using two different coagulants: polyaluminum chloride and ferric sulfate. Water samples used in the experiments were initially characterized in terms of the levels of organic matter (total and dissolved organic carbon and ultraviolet absorbance at 254 nm) and some physicochemical properties (pH, turbidity, total alkalinity etc.). Subsequently, jars tests were performed for the construction of coagulation diagrams, as well as for the evaluation of the effects of some factors (pH coagulation, dosage, and type of coagulating) on the removal of organic matter from the water of the studied source water. The experimental conditions of these tests have been defined based on the literature. The water quality parameters related to the organic matter content, determined in the characterization and jars tests, were conducted following standardized methods. Statistical tests were also carried out for evaluation of the experimental data. The characterization of the analyzed water revealed very high levels of natural organic matter (38-44 mg C L⁻¹), but low values of specific ultraviolet absorbance (0.38 to 0.40 mg L⁻¹ m⁻¹), indicating that the hydrophilic components of low molecular weight and less aromatic be the major fraction of organic material dissolved in this water. Coagulation diagrams in terms of organic matter removal percentage were constructed from coagulation pH and dosage for both coagulants. The results also revealed that the type and the dosage of coagulant, as well as the coagulation pH significantly influence the amount and nature of the organic material removed. The polyaluminum chloride has been in general more efficient than the ferric sulfate in the organic matter removal. Higher removal of organic matter occurred in acidic pH and intermediate dosages (50-80 mg/L). In neutral and basic pH, polyaluminum chloride removed preferably hydrophobic organic matter for all dosages tested, whereas the ferric sulfate removed predominantly hydrophilic NOM, except in well-defined dosage ranges.

Keywords: Source water. Natural organic matter. Humic substances. Polyaluminium chloride. Ferric sulfate. Coagulation Diagram.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular proposta para os ácidos húmicos.....	19
Figura 2 - Estrutura proposta para os ácidos fúlvicos.	19
Figura 3 – Diagrama de Coagulação com valores de turbidez remanescente, em unidades de turbidez, em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação.....	31
Figura 4 – Diagrama de Coagulação com valores de cor aparente remanescente, em unidades de cor, em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação.	32
Figura 5 - Ponto de coleta e captação de água bruta do açude Gavião.....	33
Figura 6 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COT em função da dosagem de PAC versus pH.....	41
Figura 7 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COD em função da dosagem de PAC versus pH.....	42
Figura 8 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de UV254 em função da dosagem de PAC versus pH.....	43
Figura 9 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COT em função da dosagem de SF versus pH.	44
Figura 10 – Diagrama de Coagulação com valores de remoção percentual de COD em função da dosagem de SF versus pH.	45
Figura 11 – Diagrama de Coagulação com valores de remoção percentual de UV254 em função da dosagem de SF versus pH.	46
Figura 12 – Diagrama de contorno para residual COT, COD e UV254 a partir dos testes de jarros com PAC.....	47
Figura 13 – Diagramas de contorno para residual COT, COD e UV254 a partir dos testes frasco com SF.	48
Figura 14 - Gráfico de barras de erro (intervalo de confiança de 95%), mostrando as médias marginais estimados para as variáveis dependentes em cada coagulante.....	50
Figura 15 - Gráfico de barras de erro (95% de intervalo de confiança), mostrando as médias marginais estimadas para as variáveis dependentes em cada pH e coagulante.....	51
Figura 16 - Os gráficos de linhas que mostram os meios marginais estimados para UV254 contra coagulantes dosagens para cada pH e coagulante.....	52
Figura 17 – Gráficos de contorno para SUVA residual.....	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Potencial cancerígeno dos trihalometanos.....	21
Quadro 2 – Resumo dos parâmetros analisados na caracterização das amostras e suas metodologias.....	34
Quadro 3 – Padrões operacionais compilados da literatura.....	35
Quadro 4 – Condições adotadas para a construção dos diagramas de coagulação.....	36
Quadro 5 – Caracterização dos coagulantes.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização da água do açude Gavião: valores médios mensais e anual.....	38
Tabela 2 – Caracterização das amostras de água bruta usada nos testes de jarros.	39
Tabela 3 – COD residual, em mg C/L, na avaliação dos parâmetros de mistura rápida.	39
Tabela 4 – COD residual, em mg C/L, na avaliação dos parâmetros de mistura lenta.	40
Tabela A1 – Resultados dos testes de jarros para o PAC.....	63
Tabela A2 – Resultados dos testes de jarros para o SF	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHA	- Ácidos haloacéticos
ANOVA	- Análise de variância
AUVE	- Absorbância da radiação ultravioleta específica
CAGECE	- Companhia de Água e Esgoto do Ceará
COD	- Carbono orgânico dissolvido
COT	- Carbono orgânico total
ETA	- Estação de tratamento de água
EUA	- Estados Unidos da América
MOD	- Matéria orgânica dissolvida
MON	- Matéria orgânica natural
PAC	- Policloreto de alumínio
SH	- Substâncias húmicas
SPD	- Subprodutos da desinfecção
THM	- Trihalometanos
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
UV254	- Absorbância da radiação ultravioleta em 254 nm de comprimento de onda
VMP	- Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

- λ - Comprimento de onda
- G_c - Gradiente de coagulação (mistura rápida)
- G_f - Gradiente de floculação (mistura lenta)
- t_c - Tempo de coagulação
- t_f - Tempo de floculação
- v_s - Velocidade de sedimentação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Matéria orgânica natural	18
3.2 Influência da matéria orgânica natural no tratamento de água	20
3.3 A importância dos trihalometanos	21
3.4 Legislação	22
3.5 Caracterização da matéria orgânica natural	23
3.5.1 Carbono orgânico total e dissolvido.....	23
3.5.2 Absorbância ultravioleta em 254 nm	23
3.5.3 Absorbância da radiação ultravioleta específica	24
3.6 Coagulação química na remoção de matéria orgânica natural	25
3.6.1 Mecanismos de coagulação.....	26
3.6.2 Tipos de coagulante.....	27
3.6.3 Efeito do pH na remoção de precursores de subprodutos de desinfecção	29
3.7 Diagramas de coagulação	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Manancial do estudo	33
4.2 Caracterização da água bruta	34
4.3 Definição dos parâmetros operacionais do teste de jarros.....	34
4.4 Construção dos diagramas de coagulação	35
4.5 Parâmetros analisados.....	36
4.6 Análise estatística dos dados.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 Caracterização das amostras de água bruta nos testes de jarros	38
5.2 Definição dos parâmetros operacionais do teste de jarros.....	39
5.3 Construção dos diagramas de coagulação	40
5.3.1 Diagramas de coagulação – Policloreto de alumínio	40
5.3.2 Diagramas de coagulação – Sulfato férrico	43
5.4 Efeito do coagulante (tipo e dosagem) e do pH na remoção de MON	46
5.5 Absorbância da radiação ultravioleta específica.....	53
6 CONCLUSÕES	55
7 REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE	63

1 INTRODUÇÃO

A distribuição de água potável em quantidade suficiente tornou-se uma atividade difícil em muitos países devido à poluição dos seus mananciais e a escassez de água. E o Brasil não escapa dessa realidade, embora tenha uma grande quantidade de fontes de água.

No Brasil, a distribuição regional dos recursos hídricos é de 70% para a região Norte, 15% para o Centro-Oeste, 12% para as regiões Sul e Sudeste, que apresentam o maior consumo de água, e 3% para o Nordeste. Esta região, além da carência de recursos hídricos, tem sua situação agravada por um regime pluviométrico irregular e pela baixa permeabilidade do terreno cristalino.

No Ceará, além dos graves problemas relacionados à escassez de água, os mananciais apresentam, em sua maioria, difícil tratabilidade, com turbidez e cor elevadas, além de elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes e estado de eutrofização alarmantes, comprometendo seus usos, particularmente o abastecimento para consumo humano. Um exemplo característico desse problema é o Açude Gavião, em Pacatuba (RITCHER, 2009).

Atualmente, uma das grandes preocupações das companhias de saneamento, reside em evitar a formação de subprodutos da desinfecção, especialmente, os trihalometanos (**THM**) e os ácidos haloacéticos (**AHA**). Daí a importância de se monitorar e caracterizar a natureza da matéria orgânica presente nos mananciais de abastecimento para consumo humano, bem como avaliar maneiras para sua remoção.

Os níveis elevados de concentração de matéria orgânica natural (**MON**) é um grande desafio para o setor de água potável. A MON é um parâmetro chave no que diz respeito ao projeto e operação de processos de tratamento de água. Ela é responsável pela maior parte do consumo de coagulantes e desinfetantes e tem tendência a interferir na remoção de outros contaminantes (JACANGELO et al., 1995).

A presença de MON cria sérios problemas para qualidade da água potável e os seus processos de tratamento. Esses problemas incluem: efeito negativo sobre a qualidade da água, devido à cor, sabor, odor; aumento da dosagem de coagulantes e desinfetantes, que por sua vez resultam no aumento dos lodos e potencial formação de subprodutos de desinfecção (**SPD**); promovem o crescimento biológico no sistema de distribuição e o aumento dos níveis de complexos de metais pesados e poluentes orgânicos adsorvidos (JACANGELO et al., 1995; WONG, MOK, FAN, 2007; ZHAN et al., 2010).

Apesar dos benefícios oriundos da desinfecção, a utilização de cloro e de outros compostos tem merecido atenção da comunidade científica, devido suas reações com as substâncias orgânicas, proveniente dos mananciais superficiais, as quais podem formar SPD indesejáveis à saúde humana, como os THM, os AHA e as haloacetonitrilas, entre outros (HONG et al., 2007; KRASNER et al., 2006; NIKOLAOU et al., 2002; ZHAO, LAO, XU, 2004). Por isso, têm-se estudado intensamente nos últimos anos maneiras de se reduzir o teor de matéria orgânica antes da etapa de desinfecção.

As alternativas mais convencionais tratam de realizar a pré-oxidação da matéria orgânica presente na água com um oxidante diferente de cloro, tais como: dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, dentre outros.

Essas alternativas tem se mostrado bastante eficientes nessa remoção. A coagulação melhorada (tradução do termo em inglês *enhanced coagulation*), por exemplo, tem sido amplamente estudada para esse fim (WU et. al, 2011). Além deste processo melhorado de coagulação, tem-se buscado também a otimização desta etapa do tratamento, independente da aplicação da técnica melhorada ou não. A coagulação química é uma das primeiras e principais etapas do tratamento de água de consumo humano, daí a importância do aprofundamento dos estudos a cerca deste processo.

Nesse contexto, este estudo visa investigar a eficiência da coagulação química utilizando dois coagulantes diferentes, um a base de sal de alumínio e o outro a base de sal de ferro, na remoção de MON durante o tratamento convencional da água de um manancial de abastecimento.

2 OBJETIVOS

Nesta seção são apresentados os objetivos deste estudo de mestrado.

2.1 Objetivo geral

Avaliar a coagulação química na remoção de matéria orgânica natural da água do Açude Gavião, Ceará, Brasil, determinando as melhores condições de processo (coagulante, dosagem e pH de coagulação) para a redução de possíveis precursores de subprodutos de desinfecção.

2.2 Objetivos específicos

Em uma abordagem mais específica esta pesquisa visa:

- Caracterizar a água do açude Gavião, particularmente em termos de matéria orgânica natural.
- Construir diagramas de coagulação com cloreto de polialumínio e sulfato férrico para água do açude e escolher pares de valores representados pela dosagem de coagulante e pH de coagulação mais adequado para serem investigados quanto a remoção de matéria orgânica.
- Avaliar estatisticamente a influência do tipo de coagulante, dosagem e pH de coagulação no processo de remoção de matéria orgânica natural da água do manancial por coagulação química.
- Avaliar o caráter hidrofóbico da matéria orgânica natural predominantemente removida da água por coagulação nas condições estudadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural é toda matéria orgânica em um reservatório ou ecossistema natural, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica (BUFFLE, 1990 *apud* BONEBERG, 2013).

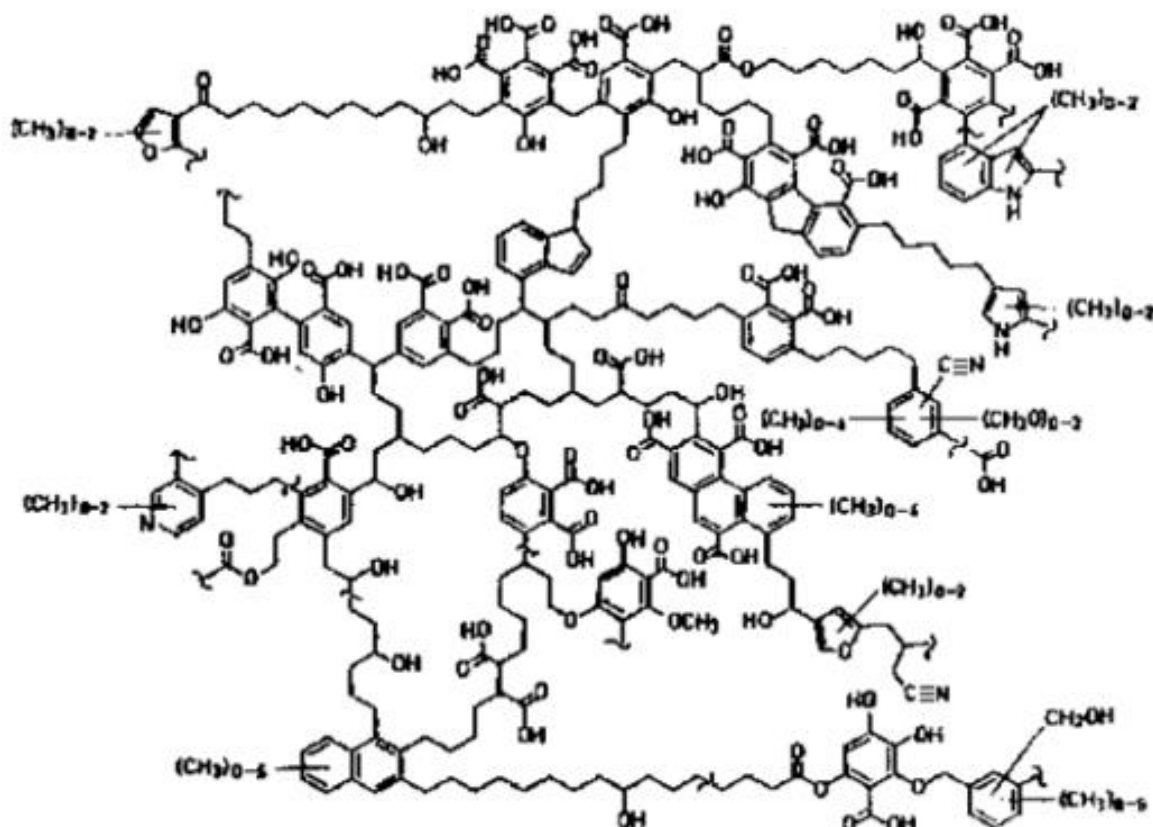
É resultado da degradação química de resíduos de plantas, animais e da atividade biossintética de microrganismos, bem como das interações entre o ciclo hidrológico, biosfera e geosfera. Assim, a quantidade, o caráter e as propriedades da MON diferem consideravelmente em águas de diferentes origens e dependem dos ciclos biogeoquímicos dos ambientes circundantes (DI BERNARDO, DANTAS, 2005; FABRIS et al., 2008). A MON pode ser separada em: matéria orgânica dissolvida (**MOD**), matéria orgânica particulada e matéria orgânica coloidal.

A MOD é operacionalmente definida como a fração que atravessa o filtro com poro de 0,45 µm, formando a maior parte da matéria orgânica em águas naturais (aproximadamente 80%). A MOD presente em águas naturais possui vários compostos orgânicos, sendo que a maior parte está presente na forma de substâncias húmicas (**SH**). Os demais são compostos identificáveis, as substâncias não húmicas, tais como: carboidratos, gorduras e hidrocarbonetos (THURMAN, MALCOLM, 1981).

As SH apresentam coloração escura, constituindo-se de substâncias tanto alifáticas quanto aromáticas, quimicamente complexas e de alto peso molecular (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Elas apresentam caráter hidrofóbico e servem de substrato para o crescimento de microrganismos. Estes compostos incluem os ácidos húmicos, os ácidos fúlvicos e a humina, e são mais estáveis que as substâncias não húmicas. Estudos têm mostrado que estes compostos são os principais precursores de THM na desinfecção de águas por cloração (SINGER, 1999).

Os ácidos húmicos representam a parte hidrofóbica das SH, apresentando grupos fenólicos livres e ligados, estruturas de quinonas, unidades de oxigênio como ponte, grupos carboxílicos variadamente dispostos no anel aromático e o nitrogênio como componente estrutural. Ocorre também a presença de carboidratos e proteínas. É solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido (MARMO, 2005). A estrutura molecular proposta para os ácidos húmicos está mostrada na Figura 1.

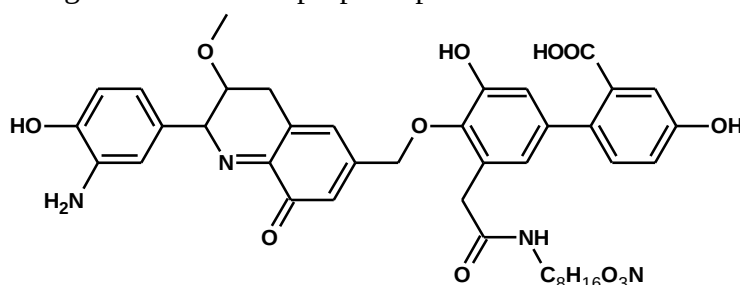
Figura 1 - Estrutura molecular proposta para os ácidos húmicos.



Fonte: DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN (2011).

Os ácidos fúlvicos, por sua vez, representam a parte hidrofílica das SH e são constituídos basicamente por ácidos fenólicos e benzocarboxílicos, ligados entre si por ligações de hidrogênio com abundância de grupos carboxílicos, formando uma estrutura polimérica de estabilidade considerável (CARDOSO, TSAI, NEVES, 1992). O ácido fúlvico permanece solúvel quando o meio está acidificado (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A estrutura proposta para os ácidos fúlvicos está apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura proposta para os ácidos fúlvicos.



Fonte: adaptado de DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN (2011).

A humina, por sua vez, corresponde à fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído, apresentando reduzida capacidade de reação.

3.2 Influência da matéria orgânica natural no tratamento de água

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água (ETA) já inclui unidades de pré-desinfecção em seus projetos, isso se deve à baixa qualidade da água presente nos mananciais. Geralmente, o agente desinfetante utilizado nessa operação é um produto à base de cloro, devido a sua eficácia e baixo preço (BONEBERG, 2013). Contudo, a aplicação desses desinfetantes em águas com excesso de MON aumenta a possibilidade de formação de THM, AHA e outros halogenados (AGRIZZI, 2011). Os THM que tem concentração mais significativa em água potável são: o triclorometano (clorofórmio), o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e o tribromometano. Portanto, quando se faz referência aos THM, na realidade estão sendo mencionados os quatro compostos citados (SANTOS, 1987).

Os THM apresentam o grupo de maior preocupação, uma vez que representam cerca de 85% do total de subprodutos gerados a partir da cloração, seguidos pelos AHA que representam cerca de 14%, além de outros compostos organohalogenados. A reação de formação dos THM se inicia quando há o contato entre os reagentes (cloro e precursores) e pode continuar ocorrendo por muito tempo, enquanto houver reagente disponível (principalmente o cloro livre). A reação de formação pode ocorrer na presença ou ausência de bromo (BONEBERG, 2013; CRITTENDEN et al., 2012; SINGER, 1999). Dentre os fatores que mais influenciam a reação de formação dos THM, destacam-se (AGRIZZI, 2011; SANTOS, 1987; SYMONS et al., 1981):

- 1) Tempo de contato: quanto maior o tempo de contato entre o agente oxidante e a MON, maior a probabilidade de formação de THM.
- 2) Temperatura: o aumento da temperatura aumenta a probabilidade de formação de THM;
- 3) pH: a formação de THM aumenta com a elevação do pH;
- 4) Concentração de brometo: A relação entre a concentração de brometo e de cloro afeta a formação dos THM com a substituição do cloro pelo bromo. O cloro oxida os íons brometo, transformando-os em espécies capazes de participar da reação de substituição orgânica, resultando na formação de THM puro ou misturado;
- 5) Características e concentrações dos precursores: quanto maior a concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, maior será a formação de THM;
- 6) Concentração de cloro: quanto maior a dosagem de cloro, maior será a probabilidade de formação de THM. Comparando-se o cloro livre ao cloro combinado, a primeira forma de apresentação do cloro tem maior poder de formação de THM.

3.3 A importância dos trihalometanos

A relação entre água de abastecimento, THM e câncer começou a ser estudada no início da década de 1970 em pesquisas realizadas na cidade de Nova Orleans (BELLAR, LICHTENBERG, KRONER, 1974), onde a taxa de mortalidade por câncer era uma das mais altas dos Estados Unidos da América (**EUA**) (SANTOS, 1987). Preocupada com os resultados apontados por esses estudos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (**USEPA**) comandou um estudo onde foram analisadas amostras de água de 113 ETA. Nesse estudo foi detectada a presença de 27 compostos orgânicos que poderiam ter efeitos negativos sobre a saúde humana. Dentre esses compostos, destacavam-se os THM, devido à frequência com que surgiam nas águas de abastecimento cloradas. Embora, ainda não houvesse provas científicas de que esses compostos fossem nocivos à saúde, preventivamente, a USEPA estabeleceu o valor máximo permitido (**VMP**) de 100 µg/L de THM para águas de abastecimento. A carcinogenicidade desses compostos começou a ser testada e comprovada em estudos com animais pouco tempo depois dessa resolução (EL-KHORDAGUI, MANCY, 1983).

Mais recentemente, Legay et. al (2010) realizaram uma revisão sobre os efeitos epidemiológicos dos THM sobre a saúde humana, especialmente, sobre o desenvolvimento de câncer e danos ao sistema reprodutivo. Os autores ainda constaram que estes compostos induziram câncer de fígado, de tireoide e de rins em camundongos e abortos espontâneos. Já em seres humanos, foram verificadas associações positivas entre a ingestão dessas substâncias e o desenvolvimento de câncer de estômago, de cólon, de bexiga e do reto e também a abortos espontâneos e deformações fetais. O Quadro 1 apresenta a classificação estabelecida pela OMS, quanto ao potencial cancerígeno dos quatro THM.

Quadro 1 – Potencial cancerígeno dos trihalometanos.

TRIHALOMETANOS	CLASSIFICAÇÃO USEPA
Triclorometano	B ₂
Bromodiclorometano	B ₂
Dibromoclorometano	C
Tribromometano	B ₂

Fonte: Adaptado de Di Bernardo e Dantas (2005).

Notas: B₂ – Evidências limitadas em estudos epidemiológicos, mas suficientes em animais;

C – Evidências limitadas em animais e sem dados relativos a seres humanos.

3.4 Legislação

Os EUA foram o pioneiro em pesquisas e na definição de um limite máximo de THM em legislação. Atualmente, o VMP de THM no país é de 80 µg/L. Outros países seguiram os EUA, sendo adotados os VMP de 100 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda e 10 µg/L na França. No Brasil, o VMP para THM em água potável foi fixado em 0,1 mg/L, por meio da Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Os limites adotados por cada país são reflexos das práticas adotadas no tratamento e na distribuição da água, além da qualidade das águas brutas. Na Alemanha, por exemplo, em que são utilizadas águas que possuem níveis de carbono orgânico total reduzidos (2 mg/L) e a dosagem de cloro é limitada a menos de 1 mg/L, os níveis de THM são bem mais baixos do que nos Estados Unidos, no qual os processos de pré-cloração levam a níveis mais altos de THM na água. Para o atendimento da Portaria nº 2.914/2011, o controle da formação de THM pode ser conseguido pela aplicação de diversas técnicas, descritas resumidamente a seguir (MEYER, 1994):

- 1) Clarificação: a coagulação é uma técnica de tratamento para a redução de turbidez, mas também apresenta grande importância na remoção de orgânicos, a qual é mais bem conduzida sob condições levemente ácidas (pH 4 a 6).
- 2) Controle de precursores no manancial: a realização de determinações periódicas da concentração de precursores de THM em água bruta pode revelar medidas de controle, tais como o controle de algas, a prevenção do avanço de água salina etc., que poderiam ser tomadas para minimizar o efeito dessas concentrações.
- 3) Oxidação: o uso de agentes oxidantes capazes de oxidar os precursores de THM tem como objetivo a diminuição do potencial de formação de THM pela ação de produtos químicos (alterando os precursores) e a completa oxidação química dos precursores, a fim de se eliminar o problema potencial da presença depois do tratamento de subprodutos da oxidação, os quais podem ser até mais perigosos do que os THM. Os oxidantes que podem ser usados são: o ozônio, o dióxido de cloro, o permanganato de potássio, a radiação ultravioleta e o peróxido de hidrogênio.
- 4) Adsorção em carvão ativado: remoção dos THM formados nos filtros com a incorporação de carvão ativado no leito filtrante.
- 5) Resinas trocadoras de íons: algumas resinas trocadoras de ânions já foram testadas na remoção dos precursores de THM, apresentando resultado satisfatório.

3.5 Caracterização da matéria orgânica natural

A MON exibe uma grande variedade de tamanhos moleculares, estruturas e funcionalidades, por isso a dificuldade em se definir as propriedades físicas químicas desses compostos. Contudo existem métodos que caracterizam e quantificam a MON indiretamente.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros indiretos que podem fornecer informações importantes sobre a MON, mesmo tendo suas limitações são: o carbono orgânico total (**COT**) ou o carbono orgânico dissolvido (**COD**); a absorbância da radiação ultravioleta em 254 nm de comprimento de onda (**UV254**); a absorbância da radiação ultravioleta específica (**AUVE**), definida como a razão entre a UV254 e o COD; o potencial de formação de THM, um ensaio realizado com dosagem de cloro em excesso para obter concentração residual superior a 3,5 mg/L em tempo de 7 dias; e o oxigênio consumido.

3.5.1 Carbono orgânico total e dissolvido

O uso de COT para monitoramento da concentração de compostos orgânicos presentes em águas naturais não é recente e tem sido utilizado desde a década de 1970. Esse parâmetro expressa a concentração total de compostos orgânicos na água, especialmente, a MON (DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN, 2011). O COT é um ótimo indicativo da concentração de SH nas águas, porém ele não define a natureza das ligações do carbono no meio. O COD, por sua vez, é a porção dissolvida do COT, após filtração em membrana de 0,45 μm , o qual representa a quantidade da fração orgânica quimicamente reativa. Os teores de COD normalmente variam na faixa de 0,1 mg de carbono por litro (mg C/L) em águas subterrâneas até 50 mg C/L em pântanos (BAGHOTH, 2012). Maiores informações sobre COT e COD podem ser consultadas em Baghoth (2012), Bratby (2016), Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), Sillanpää (2015) e Von Sperling (2005).

3.5.2 Absorbância ultravioleta em 254 nm

Altas correlações podem existir entre a absorbância na região do ultravioleta e visível e o conteúdo de carbono orgânico, cor, e SH ou outros subprodutos da desinfecção da água (EATON et al., 2005). Além disso, a espectroscopia na região do ultravioleta é utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do COD e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados. A MON absorve a luz em diversos comprimentos de onda (λ), enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em λ maiores que 230 nm (KORSHIN, LI, BENJAMIN, 1997).

Usualmente, a absorbância da MOD, expressa em m^{-1} , é mensurada em 253,7 nm (normalmente reportado como 254 nm). Esse λ tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de COD por se correlacionar fortemente com este parâmetro. No entanto, especialistas podem escolher outros λ , de forma a minimizar a interferência de certos componentes (KORSHIN, LI, BENJAMIN, 1997).

As SH, e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (BAGHOTH, 2012; DI BERNARDO, DANTAS, VOLTAN, 2011; SILLANPÄÄ, 2015). Desta forma, a absorbância de luz em águas naturais também é um indicador semiquantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água (BAGHOTH, 2012; EATON et al., 2005). O efeito do pH sobre a absorção da luz ultravioleta foi encontrada ser mínima entre pH 2,0 e 8,6 para a maioria das amostras analisadas de água natural. A maioria dos cromóforos nas moléculas de MON que absorvem na região ultravioleta são grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis mono e polissubstituídos e vários ácidos aromáticos. Estes cromóforos estão associados primariamente com a fração húmica da MON. A reatividade da MOD e das substâncias húmicas aquáticas com desinfetantes, como cloro e ozônio, dependem fortemente da aromaticidade dessa matéria orgânica (BAGHOTH, 2012).

3.5.3 Absorância da radiação ultravioleta específica

A medida mais direta da aromaticidade da MON é obtida por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , mas esta técnica exige uma instrumentação sofisticada e dispendiosa, além de uma considerável preparação amostral (BAGHOTH, 2012). A AOVE fornece um método mais simples para a estimativa da aromaticidade do COD numa amostra de água. Esse parâmetro corresponde a uma absorvidade média das moléculas que constituem o COD numa amostra de água e tem sido usada como uma medida alternativa para a aromaticidade da MOD. Na verdade, há uma grande correlação entre a AOVE e o conteúdo aromático de muitas frações da MON (BAGHOTH, 2012; ZHAO et al., 2016). Tem sido reportado que águas com elevados teores de MON hidrofóbica e de alta massa molecular, tais como substâncias húmicas, têm elevados valores de AOVE, enquanto que baixos valores de AOVE indicam que a água contém principalmente compostos orgânicos hidrofílicos e de baixo peso molecular (MATILAINEN, VEPSÄLÄINEN, SILLANPÄÄ, 2010). Haja vista que a AOVE é um bom indicador da fração húmica na MOD e que a coagulação é efetiva na remoção de substâncias húmicas, o valor da AOVE de uma certa água é um indicador de quão efetivamente o COD na água pode ser removido por coagulação (BAGHOTH, 2012).

3.6 Coagulação química na remoção de matéria orgânica natural

A coagulação está entre as técnicas comumente utilizadas para a remoção de MON (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Historicamente, a coagulação tem sido empregada no tratamento de água para diminuir a turbidez, a cor e para remover agentes patogênicos. No entanto, as condições ótimas para a remoção de turbidez ou de cor da água não são sempre as mesmas que aquelas para a remoção de MON (MATILAINEN, VEPSÄLÄINEN, SILLANPÄÄ, 2010). Embora a remoção de COT possa ser maximizada conjuntamente com a remoção de turbidez, dado que a faixa de pH na qual se verifica as maiores remoções de COT, é também efetiva para a redução de turbidez (FREDERICO et al., 1999).

A coagulação química corresponde à desestabilização da dispersão coloidal pela redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado, habitualmente com sais de ferro ou de alumínio ou de polímeros sintéticos, seguidos por agitação rápida (PAVANELLI, 2001). É influenciada pelas características da água, tais como: temperatura e pH; tipo de coagulante e sua dosagem; além de sofrer influência da intensidade e da duração da mistura rápida.

Embora a coagulação seja eficaz na precipitação de MON solúvel, outro importante objetivo é remover partículas e outros agentes patogênicos. Apesar disso, o processo de coagulação deve ser otimizado para adicionar a menor quantidade possível de coagulantes e ao mesmo tempo eliminar uma quantidade máxima de MON e de outras partículas (RATNAWEERA, GJESSING, OUG, 1999).

A eficácia da coagulação para remover partículas de MON dependerá também de outros fatores além daqueles relacionados às características da água, como o tipo de partículas e propriedades da MON (e.g., tamanho e hidrofobicidade) (VRIJENHOEK et al., 1998, JARVIS et al., 2004). Sobre isso, tem se verificado que no processo de coagulação a fração hidrofóbica da MON é removida de modo mais eficiente do que a fração hidrofílica (AIKEN, COTSARIS, 1995; COLLINS, AMY, STEELINK, 1986; KIM, YU, 2005; KIM et al., 2005; SHARP et al., 2006). Assim, a matéria orgânica de maior peso molecular, provavelmente mais aromática (ácidos húmicos), deve ser mais fácil de remover por processos de coagulação do que a matéria de menor peso molecular (provavelmente ácidos fúlvicos). Mencione-se também, conforme afirmam Collins, Amy e Steelink (1986), que moléculas com um maior teor de grupos funcionais ácidos são mais difíceis para desestabilizar por coagulação.

3.6.1 Mecanismos de coagulação

A coagulação é resultante da ação individual ou combinada, de quatro mecanismos distintos: compressão de camada difusa, adsorção e neutralização das cargas, varredura e adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). O mecanismo de coagulação das impurezas que estão contidas nas águas brutas depende do tipo de coagulante utilizado (SHARP, PARSONS, JEFFERSON, 2004). A MON é predominantemente removida por intermédio de uma combinação de mecanismos: neutralização de cargas, adsorção e complexação com íons metálicos dos coagulantes agregados a partículas insolúveis.

3.6.1.1 Compressão da camada difusa

Um sistema coloidal pode ser desestabilizado pela adição de íons com carga contrária à das partículas coloidais. A desestabilização de um coloide por um eletrólito indiferente ocorre devido às interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos coloides (CARVALHO, 2008).

Para esse mecanismo, a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é praticamente independente da concentração de coloides na água, além de não ser possível causar a reversão de carga dos coloides (reestabilização) para quaisquer quantidades de eletrólitos adicionados (SPINELLI, 2001).

3.6.1.2 Adsorção e neutralização

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente (CARVALHO, 2008). Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos coloides, ocorrerá a desestabilização. Esta desestabilização é causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às do mecanismo da dupla camada. (PAVANELLI, 2001).

O mecanismo de adsorção e neutralização das cargas é muito importante quando se aplicam tecnologias de filtração direta, pois não há necessidade de produção de flocos para posterior sedimentação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular dos filtros (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

3.6.1.3 Varredura

Neste mecanismo, conforme a quantidade de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados como $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, ou outros, dependendo do coagulante empregado (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

O mecanismo da varredura vem sendo bastante empregado em estações de tratamento de água do tipo completa, sendo esta com floculação/sedimentação antecedendo à filtração (CARVALHO, 2008). Os flocos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas; conseqüentemente, suas velocidades de sedimentação são maiores. (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

3.6.2 Tipos de coagulante

A definição do coagulante frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados à adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores. Ao longo das últimas décadas diversos sais têm sido utilizados como coagulantes, basicamente sais de ferro e de alumínio, e, mais raramente, os polímeros orgânicos que são também empregados como coagulantes primários (DEMPSEY, 1984 apud MORAES, 2004).

Muitos estudos foram feitos para comparar a eficácia de coagulantes férricos e a base de sal de alumínio na remoção de MON (CROZES, WHITE, MARSHALL, 1995, LOVINS et al., 2003; BUDD et al., 2004; LINDQVIST, JOKELA, TUHKANEN, 2004; TUHKANEN et al., 2004). De acordo com estes estudos, os coagulantes férricos têm sido melhores para remover a MON que os alumínicos.

Nos estudos feitos por Lindqvist, Jokela e Tuhkanen (2004) e por Tuhkanen, Ketonen, Gillberg e Jokela (2004), aproximadamente 15% da MON foi removida mais eficientemente com coagulantes férricos do que com os de alumínio. No entanto, Lovins et al. (2003) notaram que os coagulantes à base de alumínio apresentam uma maior remoção de cor, o que também é desejável no tratamento de água para consumo humano.

3.6.2.1 Policloreto de alumínio

O policloreto de alumínio (**PAC**) é um sal de alumínio pré-polimerizado, de fórmula bruta $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, na qual a relação $m/3n \times 100$ representa a basicidade do produto. Em função dessa basicidade, durante a hidrólise o PAC libera, em igualdade de dosagem de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do que o cloreto de alumínio e dos coagulantes tradicionais, como sulfato de alumínio ou cloreto férrico. Isso provoca uma menor variação do pH do meio tratado e, assim, um menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor original (PAVANELLI, 2001)

O PAC tem se tornado um importante coagulante por funcionar eficientemente numa ampla faixa de valores de pH e de temperatura da água, além de suportar melhor as variações de turbidez de água bruta quando comparado ao sulfato de alumínio e promover a redução de produção de lodo em cerca de 10% (BINNIE, KIMBER, 2013). Devido ao seu estado pré-polimerizado e à característica de sua estrutura molecular condensada com pontes de oxigênio entre os átomos de alumínio, o PAC apresenta vantagens na floculação em relação aos demais coagulantes inorgânicos não pré-polimerizados, principalmente pela maior concentração do elemento ativo Al_2O_3 (PAVANELLI, 2001).

Embora seja mais oneroso, o PAC tem sua ação menos sensível a temperaturas baixas, além de se utilizar menores quantidades de produto para alcançar os objetivos pretendidos. Acrescenta-se à lista de vantagens para este coagulante o fato de produzirem menores quantidades de residuais químicos, incluindo residuais de cloretos ou sulfatos e residuais metálicos. Outro parâmetro importante destes coagulantes é a basicidade relativa que é essencialmente descrita pelo quociente molar das cargas negativas e positivas do composto (BINNIE, KIMBER, 2013; BRATBY, 2016).

3.6.2.2 Sulfato férrico

Os sais de ferro são muito utilizados como coagulantes para tratamento de água. Suas reações são as de neutralização de cargas, e formação de hidróxidos insolúveis de ferro. Devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos, eles podem agir sobre uma ampla faixa de valores de pH (PAVANELLI, 2001). O sulfato férrico (**SF**) é um líquido ácido que com contem aproximadamente 11,5% em ferro. Geralmente, é dosado sem diluições. Em altas razões de diluição pode ocorrer precipitação de hidróxidos férricos, o que leva à diminuição da eficiência do produto na coagulação (PAVANELLI, 2001).

A força ácida do coagulante à base de ferro associada à coagulação otimizada em faixas de valores baixos de pH pode produzir água tratada com menor capacidade tampão e exigem uma maior adição de produtos químicos para estabilização e controle de corrosão. Além disso, o alto consumo de alcalinidade, aumenta o sulfato e ou cloreto e a corrosividade na água tratada, o que pode danificar tubulações e equipamentos metálicos (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

O SF apresenta alto peso molecular, formando assim flocos mais densos e de forma mais rápida durante a coagulação. Isso aumenta a velocidade de sedimentação e o lodo formado também é mais compacto. Comparado com sulfatos, os cloretos férricos têm baixo consumo de alcalinidade, e, conseqüentemente, menor redução de pH.

3.6.3 Efeito do pH na remoção de precursores de subprodutos de desinfecção

O pH no qual coagulação ocorre é o parâmetro mais importante para o desempenho de coagulação adequada, pois afeta a carga de superfície de coloides e a carga dos grupos funcionais da MON (SHARP et al, 2005). Além disso, o pH da água durante a coagulação influencia fortemente a remoção de precursores de THM, podendo ser ajustado de forma a aumentar a eficiência do processo.

A faixa ótima de valores de pH para maximizar a remoção de precursores se encontra entre 5 e 6 para sais de alumínio e até 0,5 a uma unidade abaixo disso para sais de ferro, sendo essa diferença creditada aos tipos de espécies químicas resultantes da hidrólise do alumínio e do ferro, que se formam em função do pH. Para coagulantes a base de alumínio o melhor desempenho de coagulação é geralmente visto em valores de pH que são tão perto quanto possível para o pH de solubilidade mínima do coagulante. Isto controla os resíduos de alumínio dissolvidos, bem como maximizar a presença de partículas de flocos de adsorção de MON (ASHERY et al, 2010).

3.7 Diagramas de coagulação

Diagramas de coagulação podem ser obtidos pela execução de ensaios de coagulação, floculação e sedimentação (ou flotação), ou de ensaios de coagulação e filtração, dependendo do tipo de tecnologia de tratamento em questão. No diagrama de coagulação, pode-se observar as faixas de pH e de dosagem de coagulante, delimitando regiões, em que predominam os diferentes mecanismos de coagulação.

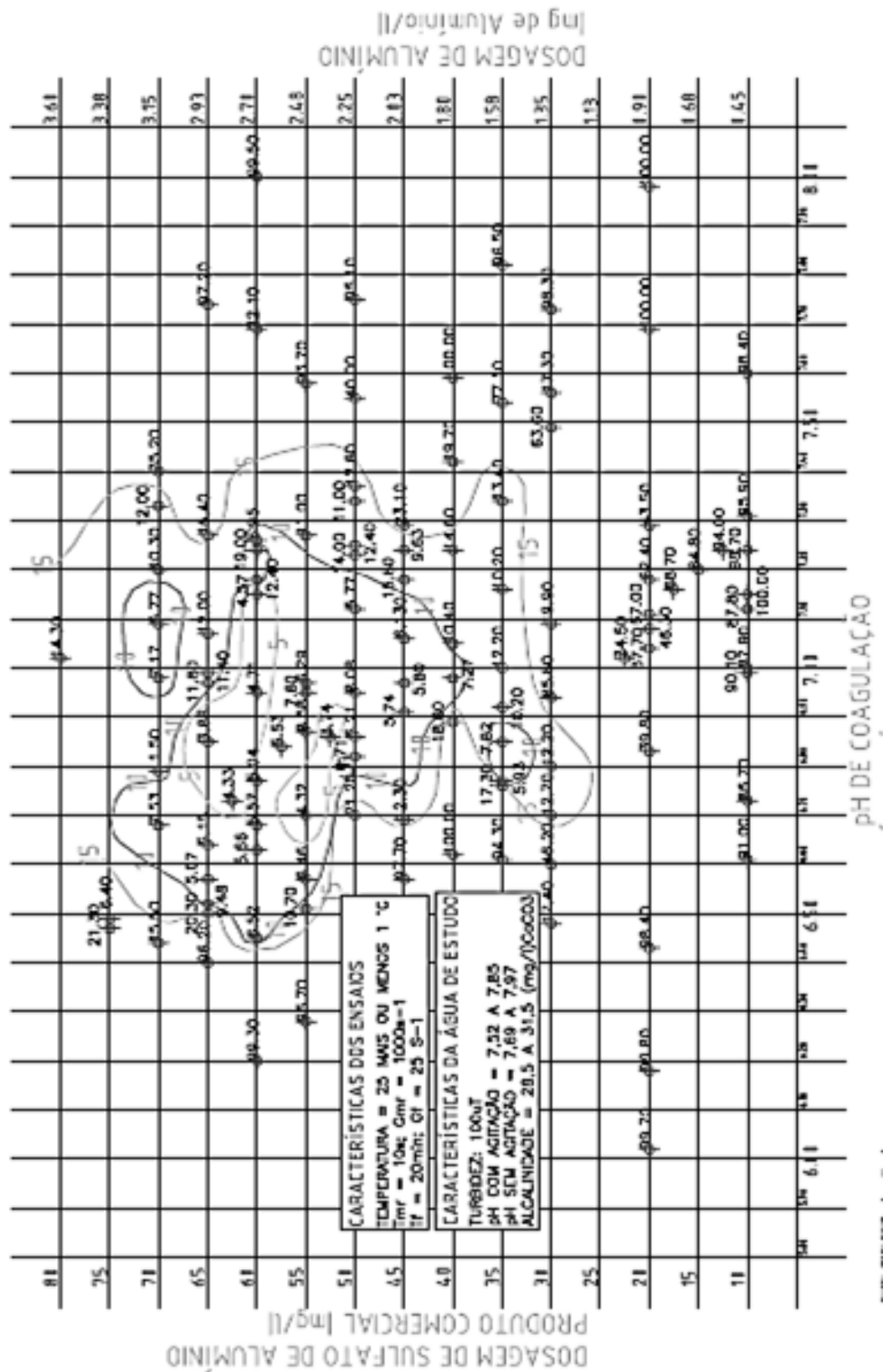
Os limites de cada região variam em função da qualidade da água. Por este motivo, não é possível afirmar que há uma dosagem ótima de coagulante e pH de coagulação ótimo. Existindo, na verdade, um par de valores “dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação” considerado apropriado, que é selecionado, através de ensaios em escala de bancada, que considera a turbidez, cor aparente e absorvância remanescente, dentre outros de interesse, bem como a necessidade ou não do uso de alcalinizante ou acidificante, além dos custos com os produtos químicos envolvidos. O diagrama de coagulação tem sido uma ferramenta intensamente estudada e utilizada nas últimas décadas por diversos pesquisadores. Suas principais aplicações estão relacionadas à remoção de turbidez, remoção de cor, remoção de algas, dentre outros. Assim, é importante que o responsável pela operação de uma ETA conheça os fundamentos dos diagramas, pois isso possibilitará que sejam tomadas decisões para a otimização da coagulação, com considerável economia de produtos químicos (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Como o manancial superficial pode apresentar variações significativas de turbidez e de cor aparente durante as diferentes épocas do ano, a realização dos ensaios em escala de bancada, que possibilitam o levantamento dos diagramas, tem sido utilizado por vários pesquisadores para otimizar o processo de tratamento e conseguir uma grande economia no consumo de produtos químicos no tratamento da água em estudo.

Ressalte-se que a cor presente nos corpos de águas naturais é devida, principalmente, às SH. Ainda não se sabe ao certo como ocorre a desestabilização das SH, contudo, acredita-se que as interações entre estas e o coagulante sejam mais de natureza química do que física (COSTA, 1993).

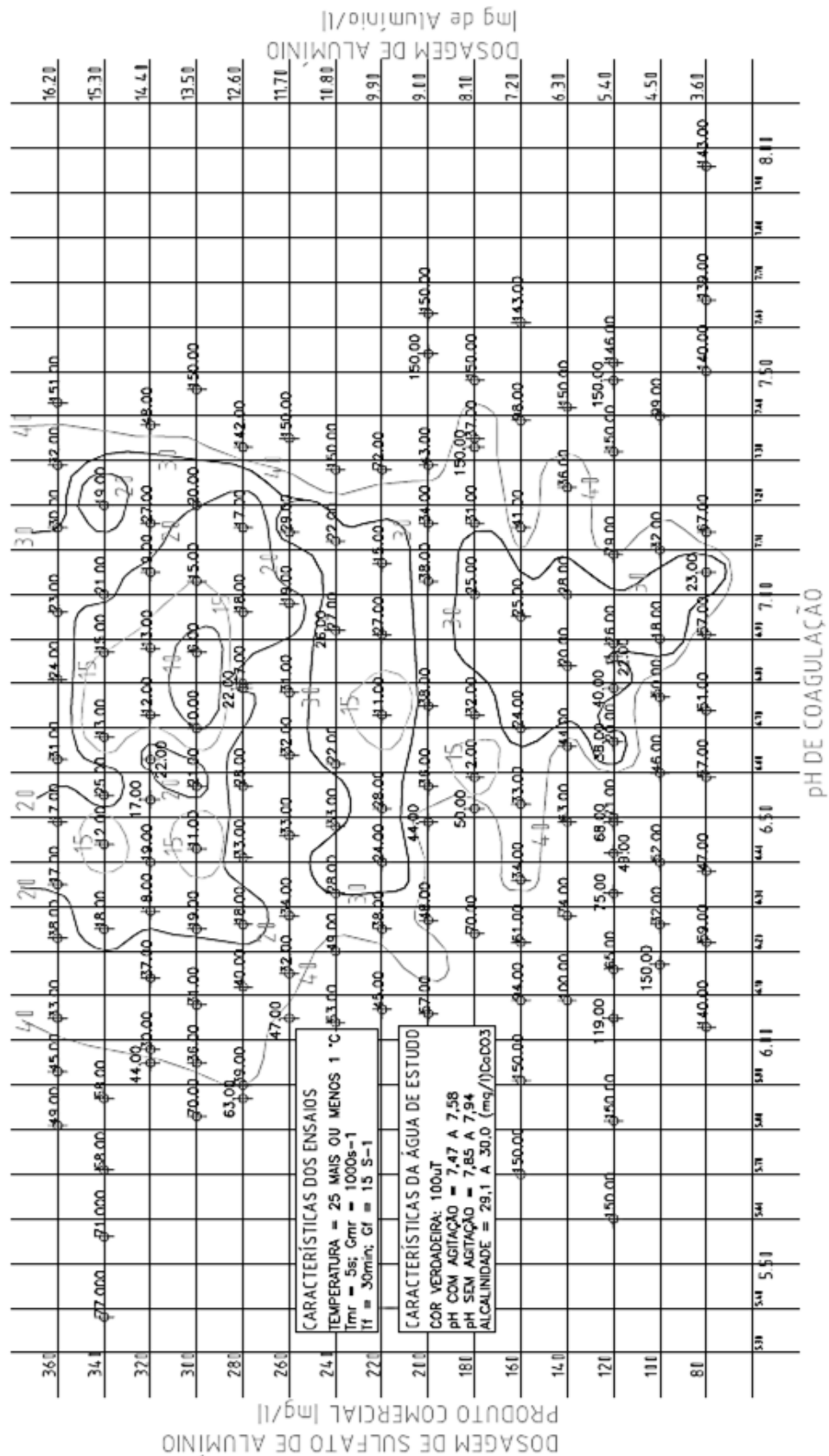
Diagramas de coagulação, elaborados por Pavanelli (2001), para uma água preparada em laboratório com água destilada, SH e caulinita é apresentado na Figura 3 e na Figura 4. A água apresentava as seguintes características: 100 uT de turbidez; 5 uC de cor verdadeira; e alcalinidade de 30 mgCaCO₃/L. Para proporcionar a variação do pH de coagulação correspondente a uma mesma dosagem de coagulante, foi utilizado ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

Figura 3 – Diagrama de Coagulação com valores de turbidez remanescente, em unidades de turbidez, em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação.



Fonte: Pavanelli (2001).

Figura 4 – Diagrama de Coagulação com valores de cor aparente remanescente, em unidades de cor, em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação.



Fonte: Pavanelli (2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Manancial do estudo

Neste estudo foram coletadas amostras de água natural do açude Gavião (Figura 5), localizado no município de Pacatuba, localizado a 20 km de Fortaleza/CE. Este manancial é o reservatório final de um sistema de açudes (Castanhão, Pacajus, Pacoti, Riachão e Gavião), interconectados por 225 quilômetros de um extenso canal, conhecido como "Eixão das Águas". O açude está sob concessão da CAGECE e foi escolhido por sua importância, haja vista que é dele que é captada a água bruta que alimenta as duas unidades de tratamento que abastecem a Região Metropolitana de Fortaleza, a ETA-Gavião (8 m³/s) e a ETA-Oeste (0,85 m³/s). A capacidade do açude Gavião é de 33 milhões de metros cúbicos. O sistema de captação de água bruta do açude Gavião e local do ponto de coleta de água nesse corpo aquático são mostrados na Figura 5.

Figura 5 - Ponto de coleta e captação de água bruta do açude Gavião.



Fonte: Este estudo (2016).

4.2 Caracterização da água bruta

Preliminarmente, a qualidade da água bruta do açude Gavião, no período de março de 2015 a março de 2016, foi caracterizada em termos dos parâmetros: turbidez (**TUR**), cor aparente (**CA**), teor de flúor (**FL**), pH, teor de cloretos (**CL**), dureza total (**DUR**), teor de ferro total (**FE**) e alcalinidade total (**ALC**). Esta caracterização foi conduzida a partir dos boletins de registro diário da ETA-Gavião, fornecidos gentilmente pela CAGECE.

A caracterização das amostras de água coletadas no manancial e usadas na determinação dos dados de coagulação-floculação-sedimentação a partir dos testes de jarros, em termos de pH, cor aparente, COT, COD, UV254 e AUVE, também foi conduzida, utilizando-se os métodos relacionados no Quadro 2.

Quadro 2 – Resumo dos parâmetros analisados na caracterização das amostras e suas metodologias.

PARÂMETROS	MÉTODOS*	PRINCÍPIO ANALÍTICO
pH	4500-H-B	Potenciometria com eletrodo combinado de pH
CA	2120-B	Comparação Visual
COT	5310-B	Oxidação catalítica por combustão em elevada temperatura
COD	5310-B	Oxidação catalítica por combustão em elevada temperatura
UVA254	5910 B	Espectrofotometria (absorção) no ultravioleta
AUVE	5910 A	Cálculo a partir da definição do parâmetro

Fonte: Este estudo (2016).

Nota: * Eaton et al. (2005).

4.3 Definição dos parâmetros operacionais do teste de jarros

Uma etapa preliminar de experimentos foi conduzida para definição dos gradientes e tempos de coagulação e de floculação a serem usados na construção dos diagramas de coagulação, adotando-se o procedimento apresentado por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011). Todos os testes de jarros, nessa etapa preliminar e nas demais etapas do estudo, foram realizados em equipamento de teste de jarros da marca Nova Ética, modelo 218-6LDB, dotado de 6 jarros de 2L, e que fornece gradientes entre 10 e 2.000 s⁻¹. Os jarros possuem seção quadrada, em planta, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21,0 cm e parede com espessura de 5,0 mm. O agitador é constituído de um eixo vertical de 5,0 mm de diâmetro e rotor do tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm.

As amostras provenientes desta etapa foram coletadas através de drenos a uma altura de 7 cm do nível da água com velocidade de sedimentação (**v_s**) de 2,0 cm/min. Para avaliar a eficiência destes ensaios, foi adotado o COD como indicador para a escolha dos melhores parâmetros. Primeiro, buscou-se otimizar os parâmetros de mistura rápida, fixando-se o tempo de floculação (**t_f**) em 15 minutos e o gradiente de mistura lenta (**G_f**) em 40 s⁻¹.

A dosagem de coagulante também foi fixada, dosando-se 80 mg/L. O coagulante utilizado no estudo foi o PAC comercial líquido, devido ao seu largo emprego em ETA e também por apresentar maior facilidade de acesso. Uma solução de 20 g/L foi preparada diariamente a partir de uma solução estoque comercial de PAC. Os tempos de mistura rápida (t_c) avaliados no teste variaram entre 20 e 60 segundos. Já os valores de gradiente de coagulação (G_c) testados foram 600, 800 e 1000 s^{-1} .

Para definição dos parâmetros de mistura lenta, foram adotados os mesmos procedimentos da otimização da mistura rápida, mas os valores fixados foram: t_c de 40 s, G_c de 600 s^{-1} e dosagem coagulante de 80 mg/L. Os t_f avaliados no teste foram 10, 13, 15, 18 e 20 minutos. Já os G_f testados foram 20, 25 e 30 s^{-1} . Os valores testados foram selecionados de acordo com os valores encontrados na literatura citada no Quadro 3.

Quadro 3 – Padrões operacionais compilados da literatura.

REFERÊNCIA	t_c (s)	G_c (s^{-1})	t_f (min.)	G_f (s^{-1})	v_s (cm min. ⁻¹)
Brito (1998)	50	400	20	20	2,5
Brito (1998)	15	400	20	35	2,5
Conceição (1997)	20	600	30	20	2,5
Costa (1992)	5	700	40	10	2
Di Bernardo (2000)	10	1000	10	25	2
Marinelli (1999)	20	1000	20	20	2
Mendes (1990)	2	500	30	5,4	1
Pavanelli (2001)	5	1000	30	15	2/1

Fonte: Este estudo (2016).

4.4 Construção dos diagramas de coagulação

Os diagramas de coagulação foram construídos na simulação do tratamento de água em uma ETA piloto para auxiliar na escolha de dosagens de coagulante, para determinar o pH ideal de coagulação para a água em estudo, além de determinar o comportamento de cada coagulante em termos de remoção de MON. Os ensaios de bancada para construção dos diagramas de coagulação seguiram as recomendações de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011). As condições adotadas para os ensaios são aquelas mostradas no Quadro 4, definidas a partir dos experimentos conduzidos na etapa preliminar de ensaios.

Quadro 4 – Condições adotadas para a construção dos diagramas de coagulação.

PARÂMETRO DO ENSAIO	VALOR/DESCRIÇÃO
Coagulantes Utilizados:	PAC e SF.
Dosagem do coagulante:	20 a 100 mg/L, variando de 10 em 10 mg/L.
Soluções de ajuste de pH:	NaOH 0,5 N e H ₂ SO ₄ 0,25 N.
Gradiente de mistura rápida:	600 s ⁻¹ .
Tempo de mistura rápida:	40 s
Gradiente de floculação:	20 s ⁻¹
Tempo de floculação:	13 min.
Velocidade de Sedimentação:	2 cm/min.

Fonte: Autora.

Os diagramas foram construídos em termos de remoção de: COT, COD e UV254. Os valores de pH foram colocados no eixo das abscissas, os valores da concentração do coagulante no eixo das ordenadas e os valores dos parâmetros de controle foram distribuídos nos pontos da área do gráfico, de acordo com os resultados que serão obtidos experimentalmente. As características dos coagulantes utilizados nos experimentos são apresentadas no Quadro 5.

Quadro 5 – Caracterização dos coagulantes.

Parâmetro	PAC	SF
Massa específica (a 25° C) (g/cm ³)	1,38	1,40
Basicidade (% OH)	20,36	Não aplicado
Teor de alumina (% Al ₂ O ₃)	24,15	Não aplicado
pH	3,4	2,98
Solubilidade (a 20° C)	Solúvel	Solúvel
Concentração de Fe ₂ (SO ₄) ₃ (%)	Não aplicado	45
Acidez livre (%)	Não aplicado	0,45

Fonte: adaptado das fichas químicas dos produtos apresentados pelas empresas fornecedoras.

4.5 Parâmetros analisados

As determinações de COT foram realizadas seguindo o método 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton et al., 2005). O aparelho utilizado para a quantificação de COT foi um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu modelo TOC-L que opera fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas (680°C) e detecção de CO₂ por espectroscopia de infravermelho. O COD é determinado seguindo o mesmo método do COT. Contudo, a medição só é efetuada após filtração em membrana de 0,45 µm (Eaton et al., 2005).

As curvas de calibração foram preparadas em uma faixa de 0 a 100 mg C/L, a partir de uma solução padrão de biftalato de potássio, conforme preconiza o método supracitado.

Os parâmetros UV254 e AUVE foram determinados para as amostras de água testadas conforme o Método 5910 B descrito em Eaton et al. (2005). Para isso, as absorvâncias UV em 254 nm das amostras foram determinadas.

As análises de absorvância foram conduzidas utilizando-se um aparelho Agilent Cary 60 UV-Vis e uma cubeta de quartzo de 1 cm de comprimento. No procedimento mencionado, a amostra deve ser filtrada através de uma membrana de 0,45 µm antes da medição. Água destilada foi utilizada como padrão de absorvância nula.

4.6 Análise estatística dos dados

Diagramas de contorno e de dispersão foram elaborados para resumo e apresentação dos resultados obtidos. Análises de variância (**ANOVA**) multivariada e univariada fatorial, adotando nível de significância de 0,05, foram realizados para avaliação dos efeitos do tipo e da dosagem de coagulante e do pH de coagulação sobre a matéria orgânica e a absorvância residual. Estes fatores foram tomados como variáveis categóricas. Também, contrastes repetidos e testes *post hoc* (Bonferroni e REGWQ) foram aplicados aos dados experimentais conforme procedimentos discutidos por Field (2009). Gráficos, cálculos de estatísticas e análises foram conduzidos usando os seguintes programas computacionais: IBM SPSS 21.0 Statistics (IBM Corp., Armonk, NY, USA), Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corp., Redmond, WA, USA) e Origin 9.1 (OriginLab Corp., Northampton, MA, USA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir da execução da metodologia proposta, bem como a discussão fundamentada desses resultados.

5.1 Caracterização das amostras de água bruta nos testes de jarros

A água bruta captada no açude Gavião exibe características bem peculiares. Os valores médios mensais e a média anual de diversos parâmetros de qualidade de água compilados a partir dos registros diários fornecidos, para o manancial no período de março de 2015 a março de 2016, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização da água do açude Gavião: valores médios mensais e anual.

MÊS/ANO	TUR (uT)	CA (uH)	FL (mg L ⁻¹)	pH	CL (mg L ⁻¹)	DUR (mg _{CaCO3} L ⁻¹)	FE (mg L ⁻¹)	ALC (mg _{CaCO3} L ⁻¹)
mar/15	3,55	50	0,34	8,18	103,76	117,50	0,12	118,63
abr/15	4,02	58	0,27	7,93	92,71	108,32	0,10	89,73
mai/15	4,38	60	0,24	7,99	86,89	94,16	0,16	92,75
jun/15	5,41	57	0,26	8,12	91,38	104,22	0,08	91,00
jul/15	5,41	55	0,27	8,11	101,61	101,04	0,10	97,00
ago/15	6,50	54	0,30	8,01	95,31	109,38	0,12	101,25
set/15	7,10	50	0,34	8,20	95,76	107,29	0,11	105,25
out/15	4,34	50	0,38	8,15	100,5	113,02	0,12	107,25
nov/15	4,12	48	0,38	8,23	104,88	105,21	0,11	110,00
dez/15	4,13	50	0,39	8,17	107,92	109,56	0,08	111,33
jan/16	4,06	50	0,40	7,91	107,25	108,24	0,12	113,67
fev/16	4,48	50	0,41	8,35	105,25	106,38	0,11	113,75
mar/16	4,56	49	0,41	8,35	104,64	122,96	0,12	115,25
Média Anual	4,77	52	0,34	8,13	99,51	108,25	0,11	105,14

Fonte: Este estudo (com base nas informações dos boletins de registro diário da ETA-Gavião).

A partir desses resultados observa-se que a água do açude Gavião apresentou valores de cor aparente (esverdeada) e pH elevados, alcalinidade e dureza moderadas, mas baixos valores de turbidez. Os teores de alcalinidade, dureza total e cloreto, acompanharam a tendência geral verificada no estado do Ceará, sendo decorrentes da formação geológica predominante e das elevadas taxas de evaporação. A turbidez relativamente baixa é típica de reservatórios com adequado tempo de detenção e morfologia propícia à sedimentação, como era o esperado para o manancial estudado. A faixa de pH e cor verificada é resultante principalmente da atividade das algas, que promovem a redução das concentrações de CO₂, aumentando a basicidade do meio. Os elevados valores de cor aparente também podem refletir o aumento da concentração de MON decorrente da eutrofização do manancial.

Ademais, a caracterização das amostras de água coletadas no manancial e usadas na determinação dos dados de coagulação-floculação-sedimentação a partir dos testes de jarros, em termos de pH, cor aparente, COT, COD, UV254 e AUVE, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização das amostras de água bruta usada nos testes de jarros.

Ensaio	Coagulante	pH de Coagulação	Cor (uH)	COT (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)	AUVE (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
1	SF	8,29	50	43,68	39,56	15,92	0,40
2	PACl	8,35	50	38,75	35,15	13,26	0,38

Fonte: Este estudo (2016)

A cor elevada (50 UH) e os elevados valores de COD (35-40 mg C L⁻¹) apresentados por este manancial são típicos de águas ricas em material húmico (LIN et al., 2015). No entanto, os baixos valores de AUVE (0,38 e 0,40 mg L⁻¹ m⁻¹) indicam que os componentes de peso molecular baixo e hidrofílicos menos aromáticos podem ser a fração mais importante da MOD nesta água bruta, conforme discutido por Bratby (2016), Hua e Reckhow (2007) e Wang et al. (2010). Os valores de COT (38 a 44 mg C L⁻¹) e UV254 (13 a 16 m⁻¹) também são consideravelmente elevados nesse manancial de abastecimento.

Estes parâmetros, juntamente com a forte cor esverdeada observada para a água, sugerem uma matéria orgânica produzida a partir de algas (BAGHOTH, 2012; NGUYEN, HUR, 2011; NGUYEN et al, 2005). Outros estudos sobre a natureza dessa matéria orgânica são necessários para confirmar essas declarações e expandir a questão aqui discutida.

5.2 Definição dos parâmetros operacionais do teste de jarros

Neste ensaio, o carbono orgânico dissolvido da água bruta foi de 8,194 mg C L⁻¹. Os dados da avaliação dos gradientes e tempos de mistura rápida se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – COD residual, em mg C/L, na avaliação dos parâmetros de mistura rápida.

TEMPO	GRADIENTE		
	600 s ⁻¹	800 s ⁻¹	1000 s ⁻¹
20 s	4,800	5,751	5,266
30 s	5,031	5,032	5,029
40 s	4,652	5,330	5,370
50 s	5,322	4,733	4,902
60 s	6,231	5,309	4,614

Fonte: Autora.

Para avaliação dos resultados, foi realizada uma ANOVA dois fatores para determinação dos melhores parâmetros. Os valores-P obtidos para as variáveis: tempo e gradiente foram 0,099 e 0,662, respectivamente. Estes valores-P indicam, no nível de significância adotado (5%), que a contribuição destes dois fatores é não significativa.

Portanto, qualquer tempo e gradiente de mistura rápida escolhidos apresentarão resultados iguais (estatisticamente) nas condições pré-estabelecidas para os ensaios.

O mesmo ensaio foi repetido para a definição dos parâmetros de mistura lenta. Os resultados deste ensaio podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – COD residual, em mg C/L, na avaliação dos parâmetros de mistura lenta.

TEMPO	GRADIENTE		
	20 s ⁻¹	25 s ⁻¹	30 s ⁻¹
10 s	5,179	5,670	4,870
13 s	4,941	5,375	6,233
15 s	5,083	4,707	4,744
18 s	4,378	4,879	5,001
20 s	4,702	4,707	4,728

Fonte: Autora.

Para avaliação dos resultados, também foi realizada uma ANOVA para determinação dos melhores parâmetros. Os valores-P obtidos para as variáveis: tempo e gradiente foram 0,152 e 0,581, respectivamente. Estes valores indicam novamente que qualquer tempo e gradiente de mistura lenta escolhidos apresentarão resultados iguais nas condições pré-estabelecidas para os ensaios.

5.3 Construção dos diagramas de coagulação

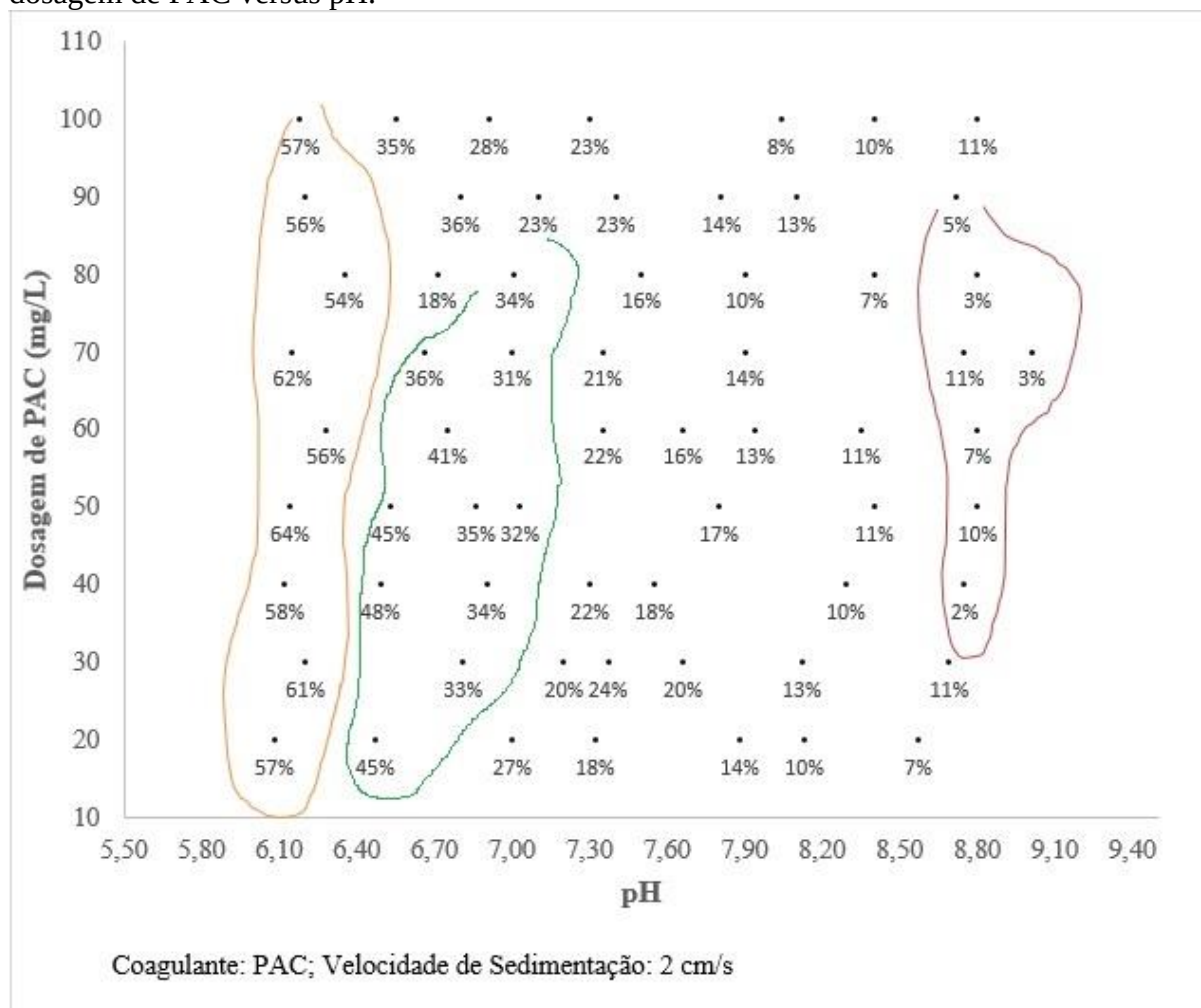
Os diagramas de coagulação foram construídos a partir de valores de pH, dosagem de coagulante e de percentual de remoção de COT, COD e UV254 obtidos através de ensaios de coagulação-floculação-sedimentação nos testes de jarros realizados.

5.3.1 Diagramas de coagulação – Policloreto de alumínio

Foram realizados 13 ensaios de jarros que propiciaram a obtenção de 63 pares de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, cada qual associado a valores de percentual de remoção de COT ou COD ou UV254, apresentados no Apêndice (Tabelas A1). Por meio desses ensaios, construiu-se os diagramas de coagulação para água do açude Gavião, onde foram traçadas curvas de mesmo percentual de remoção de COT, COD ou UV254, apresentados na Figura 6, Figura 7 e Figura 8.

Na Figura 6, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de carbono orgânico total. A primeira está compreendida entre as dosagens de PAC de 20 a 100 mg L⁻¹ e pH de coagulação entre 5,8 e 6,4 em que o percentual de remoção de COT foi superior a 56%. A segunda, com valores de remoção de COT inferiores a 10%, situou-se entre as dosagens de 40 e 90 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 7,9 e 9,1.

Figura 6 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COT em função da dosagem de PAC versus pH.

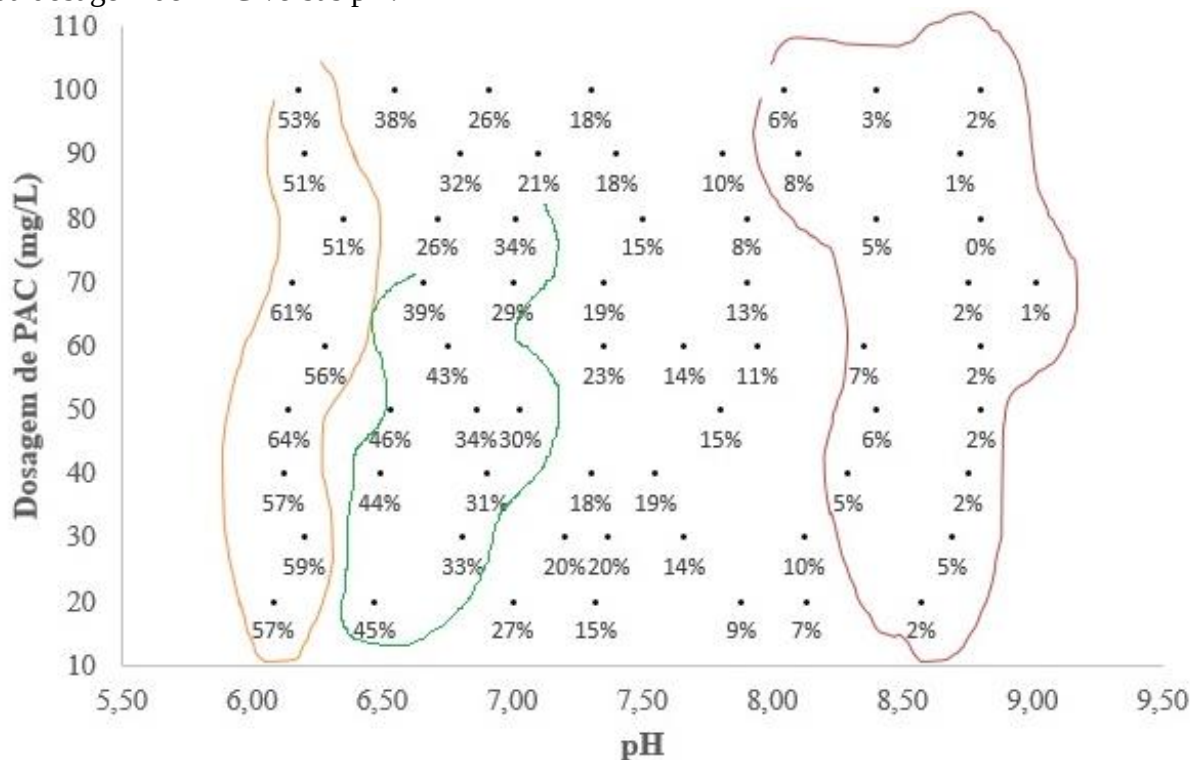


Fonte: Este estudo (2016).

Na Figura 7, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de carbono orgânico dissolvido. A primeira está compreendida entre as dosagens de PAC de 20 a 100 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 5,8 e 6,4 em que o percentual de remoção de COD foi superior a 50%. A segunda, com valores de remoção de COD inferiores a 5%, situou-se entre as dosagens de 20 e 100 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 8,3 e 9,0.

Na Figura 8, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de UV254. A primeira está compreendida entre as dosagens de PAC de 50 a 90 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 6,5 e 7,0 em que o percentual de remoção de UV254 foi superior a 50%. A segunda, com valores de remoção de UV254 inferiores a 30%, situou-se entre as dosagens de 70 e 100 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 8,3 e 9,0.

Figura 7 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COD em função da dosagem de PAC versus pH.

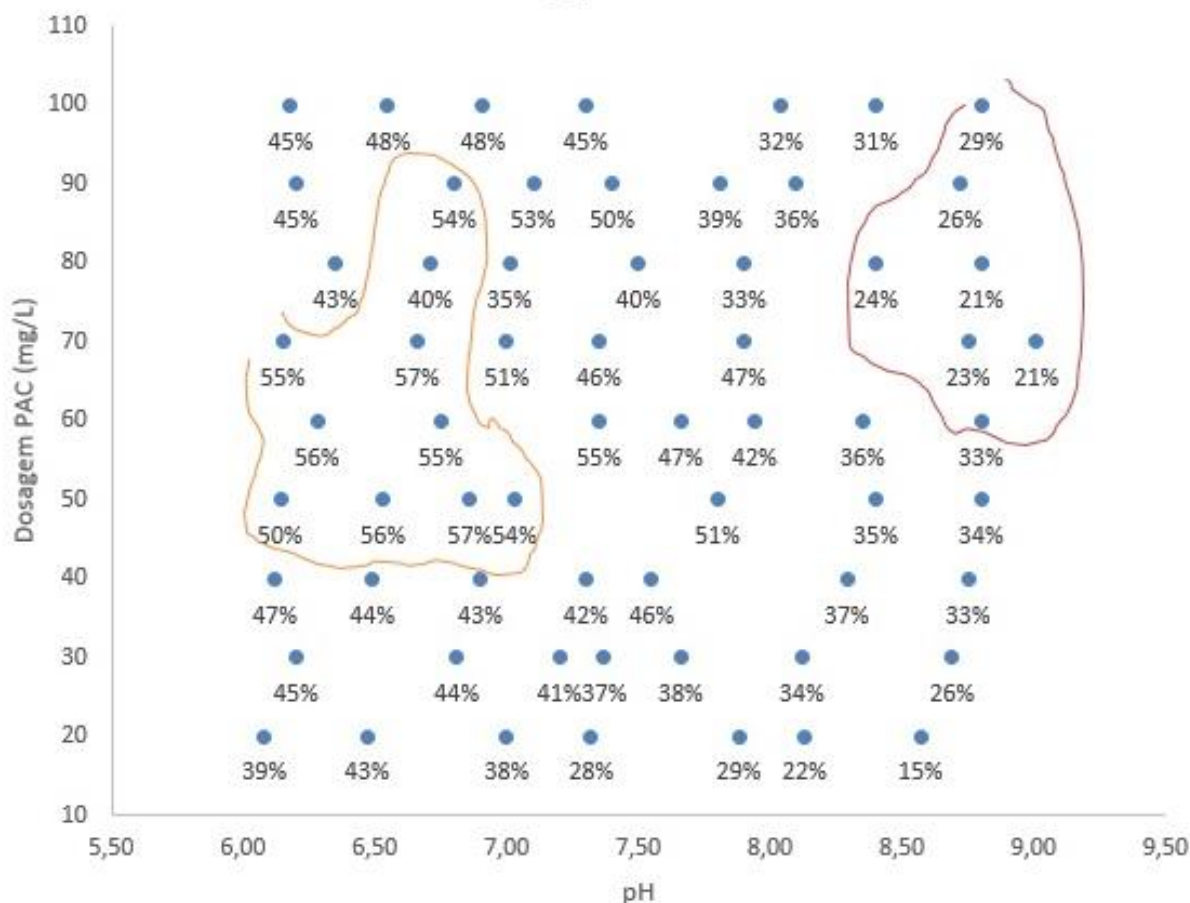


Fonte: Este estudo (2016).

Observa-se nos três diagramas que a dosagem de alumínio pouco influencia a remoção de MON, ao contrário do pH que exerce grande influência na remoção. Os valores encontrados nos diagramas são consistentes com outros estudos que sugerem que valores mais baixos de pH provocam uma maior remoção de MON. Yan et al (2009) encontraram 6,00 como pH de coagulação ótimo ao estudarem a remoção de NOM através da coagulação melhorada em uma estação de tratamento de água no norte da China. Atingiram a remoção de aproximadamente 31% de COD com uma dosagem de 50 mg L⁻¹.

Contudo, a maioria dos estudos apresentam o PAC sendo menos afetado pela variação do pH. Wang et al. (2013) e Zhan et al. (2010) observaram a eficiência do PAC também em valores mais básicos, encontrando percentuais de remoção acima de 25% nos três estudos. Isso pode ser explicado pelo fato de águas com pH maior e alcalinidade menor apresentarem uma maior facilidade para a remoção de MON. Enquanto os pH dos estudos avaliados são similares, em torno de 8,00, a alcalinidade difere, sendo menores nos estudos que o pH não influenciou na remoção de MON.

Figura 8 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de UV254 em função da dosagem de PAC versus pH.



Coagulante: PAC; Velocidade de Sedimentação: 2 cm/s

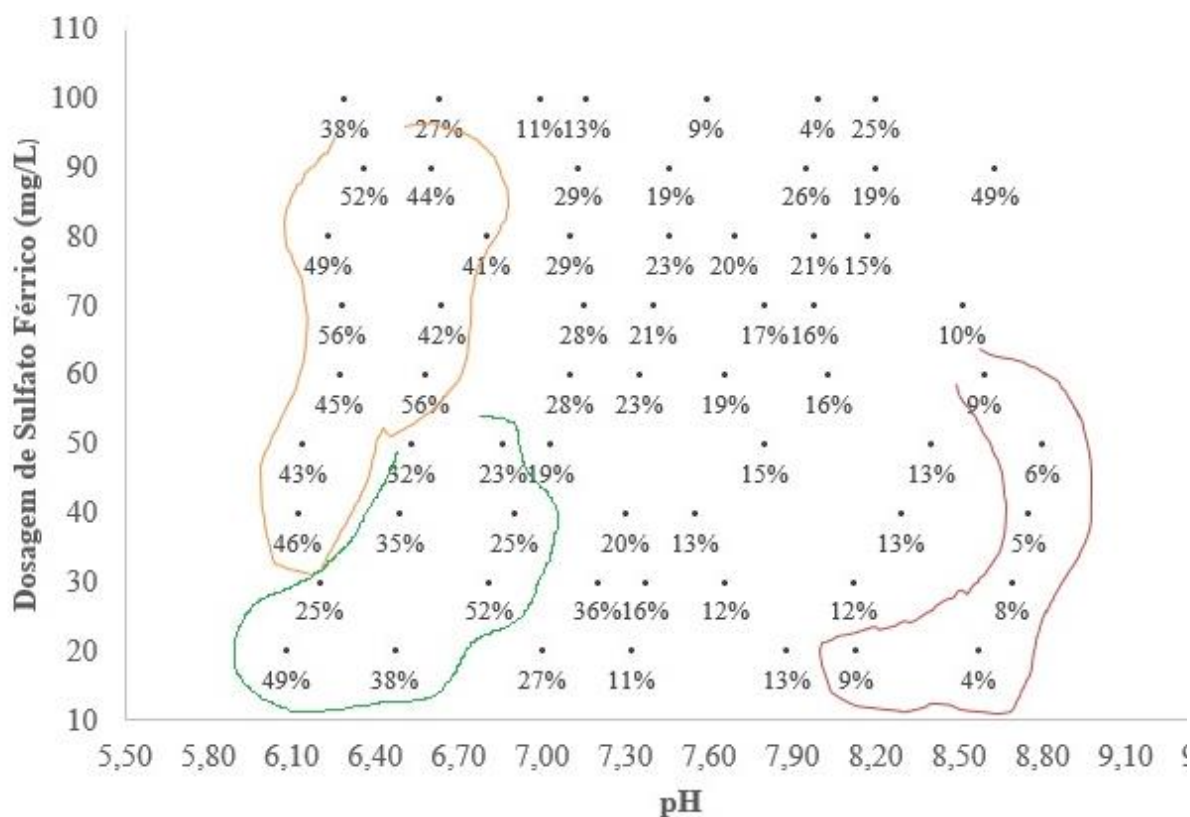
Fonte: Este estudo (2016).

5.3.2 Diagramas de coagulação – Sulfato férrico

Foram realizados 13 (treze) ensaios que propiciaram a obtenção de 63 pares de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, cada qual associado a valores de percentual de remoção de COT ou COD ou UV254, apresentados no Apêndice (Tabela A2). Por meio desses ensaios, construiu-se os diagramas de coagulação para água do açude Gavião, onde foram traçadas curvas de mesmo percentual de remoção de COT, COD ou UV254, apresentados na Figura 9, Figura 10 e Figura 11.

Na Figura 9, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de carbono orgânico total. A primeira está compreendida entre as dosagens de SF de 40 a 90 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 5,8 e 6,4 em que o percentual de remoção de COT foi superior a 40%. A segunda, com valores de remoção de COT inferiores a 10%, situou-se entre as dosagens de 20 e 60 mg L⁻¹ e pH de coagulação entre 7,9 e 8,8.

Figura 9 – Diagrama de coagulação com valores de remoção percentual de COT em função da dosagem de SF versus pH.



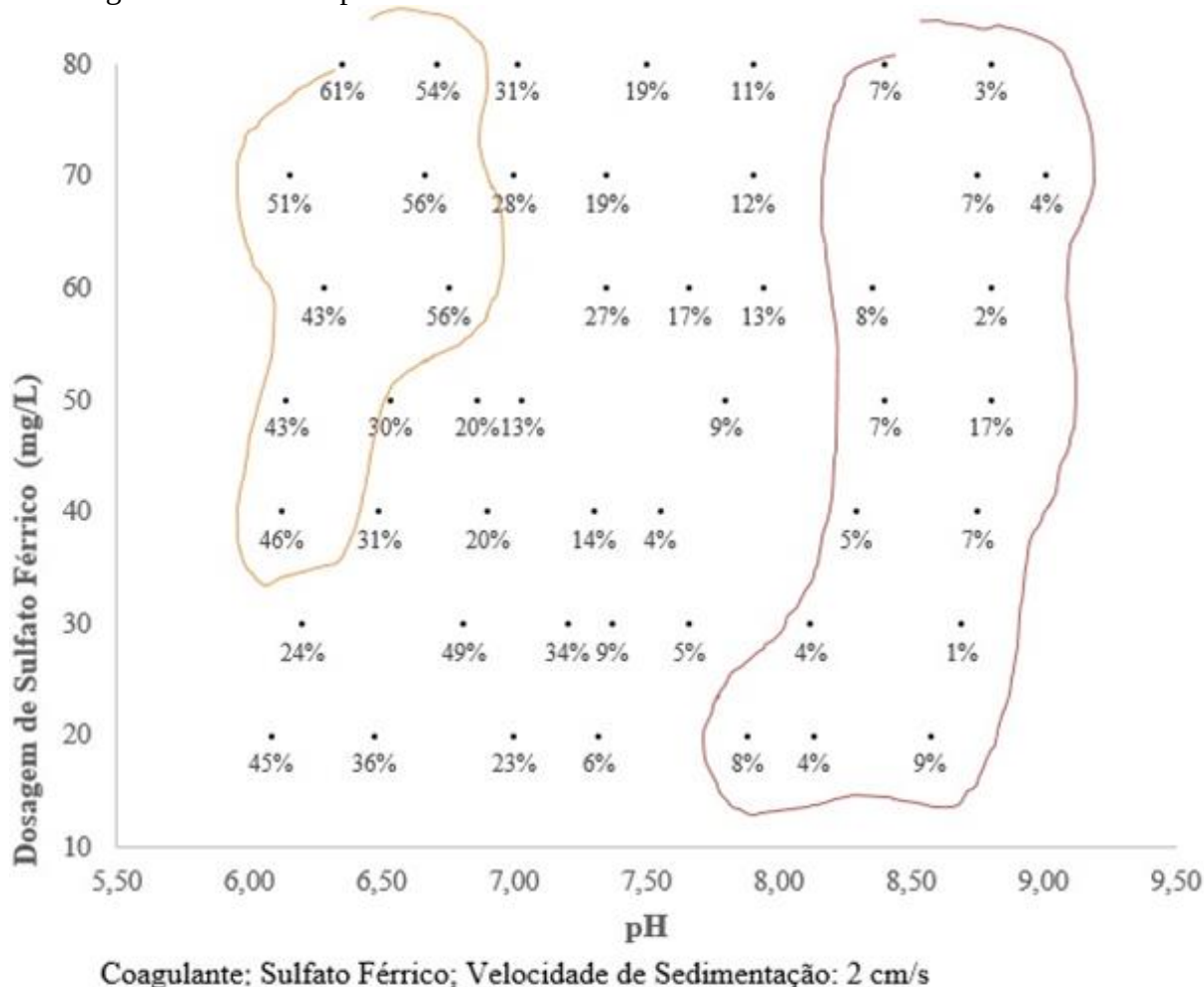
Coagulante: Sulfato Férrico; Velocidade de Sedimentação: 2 cm/s

Fonte: Este estudo (2016).

Na Figura 10, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de carbono orgânico dissolvido. A primeira está compreendida entre dosagens de SF de 35 a 60 mg L⁻¹ e pH de coagulação entre 5,8 e 6,5 em que o percentual de remoção de COD foi superior a 40%. A segunda, com valores de remoção de COD inferiores a 5%, situou-se entre as dosagens de 20 e 45 mg L⁻¹ e pH de coagulação entre 8,0 e 8,5.

Na Figura 11, pode-se observar a existência de duas curvas com o mesmo percentual de remoção de UV254. A primeira está compreendida entre as dosagens de SF de 45 a 60 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 6,5 e 7,5 em que o percentual de remoção de UV254 foi superior a 50%. A segunda, com valores de remoção de UV254 inferiores a 30%, situou-se entre as dosagens de 70 e 100 mg L⁻¹ e valores de pH de coagulação entre 8,3 e 9,0.

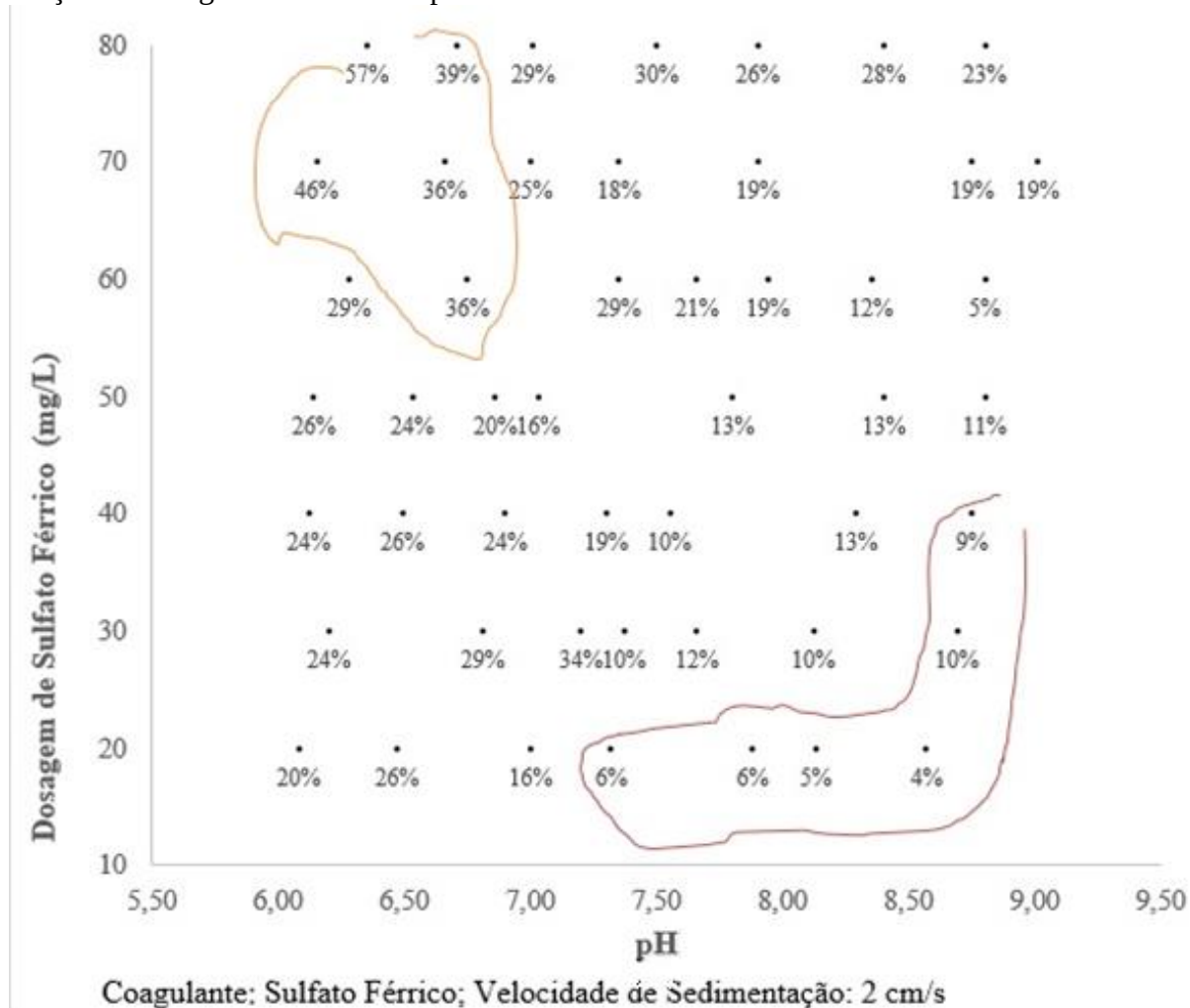
Figura 10 – Diagrama de Coagulação com valores de remoção percentual de COD em função da dosagem de SF versus pH.



Fonte: Este estudo (2016).

Diferente do PAC, o SF necessita de maiores dosagens para conseguir uma maior eficiência na remoção de MON. Essa tendência é confirmada por Wang et al. (2010) no estudo onde ele estudou a remoção de MOD via coagulação melhorada. No estudo ele detectou que embora a taxa de remoção de MOD com um coagulante férrico fosse maior do que quando usado um coagulante a base de alumínio, o alumínio possuía uma maior eficiência por unidade de dosagem, enquanto os sais de ferro apresentavam uma maior remoção da MOD total.

Figura 11 – Diagrama de Coagulação com valores de remoção percentual de UV254 em função da dosagem de SF versus pH.



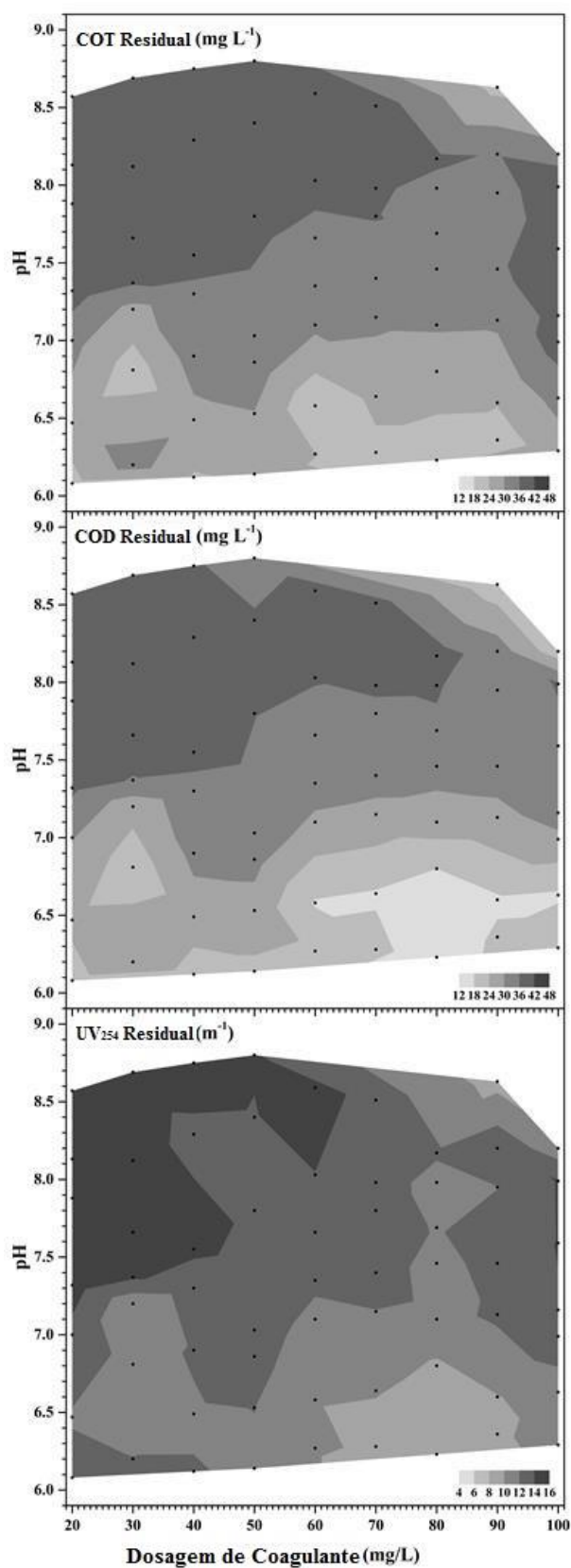
Fonte: Este estudo (2016).

5.4 Efeito do coagulante (tipo e dosagem) e do pH na remoção de MON

Os resultados dos experimentos com PAC e SF também foram usados na avaliação da influência dos fatores: tipo e dosagem do coagulante e pH na remoção da MON, bem como na hidrofobicidade da MON, preferencialmente removida nestes testes.

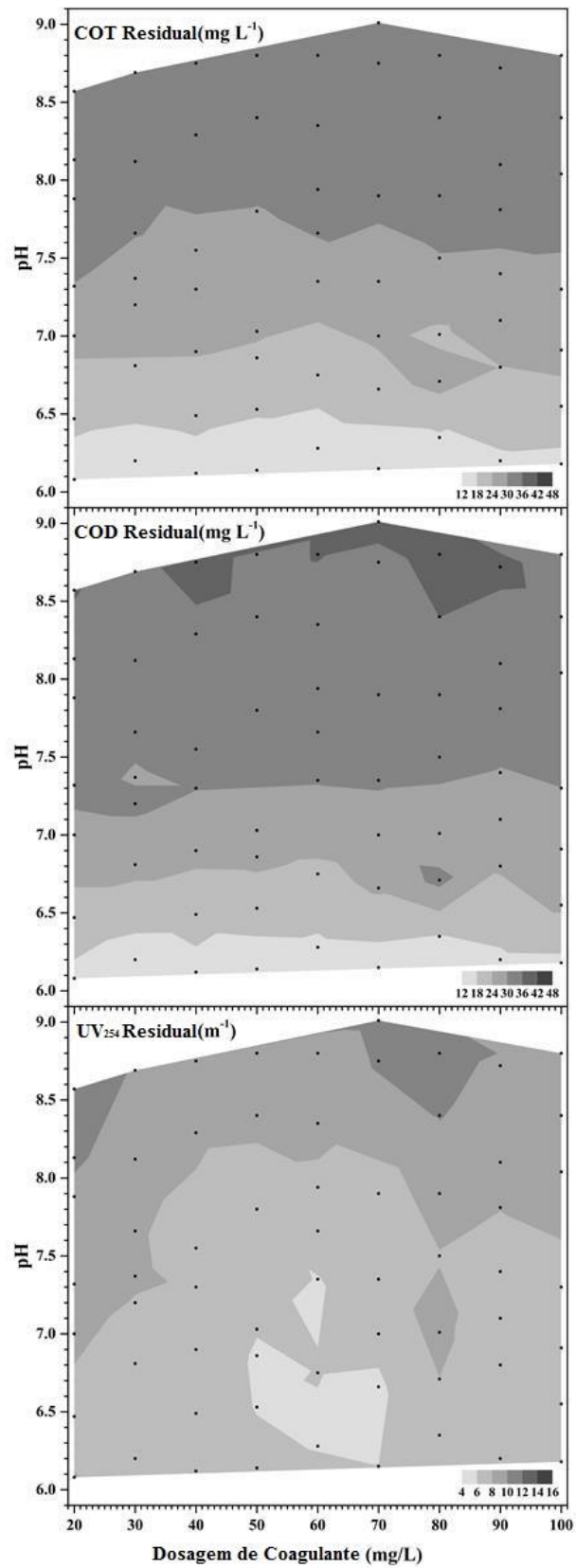
Os resultados das experiências dos testes de jarro com PAC e SF são reapresentados como diagramas de contorno na Figura 12 e Figura 13, respectivamente. Pode ser visto a partir destas figuras, que os valores residuais de COT, COD e UV254 da água testada é fortemente dependente do pH de coagulação para ambos os coagulantes, mas aparentemente pouco dependente da dosagem de coagulante, em particular usando o PAC.

Figura 12 – Diagrama de contorno para residual COT, COD e UV₂₅₄ a partir dos testes de jarros com PAC.



Fonte: este estudo (2016).

Figura 13 – Diagramas de contorno para residual COT, COD e UV₂₅₄ a partir dos testes frasco com SF.



Fonte: este estudo (2016).

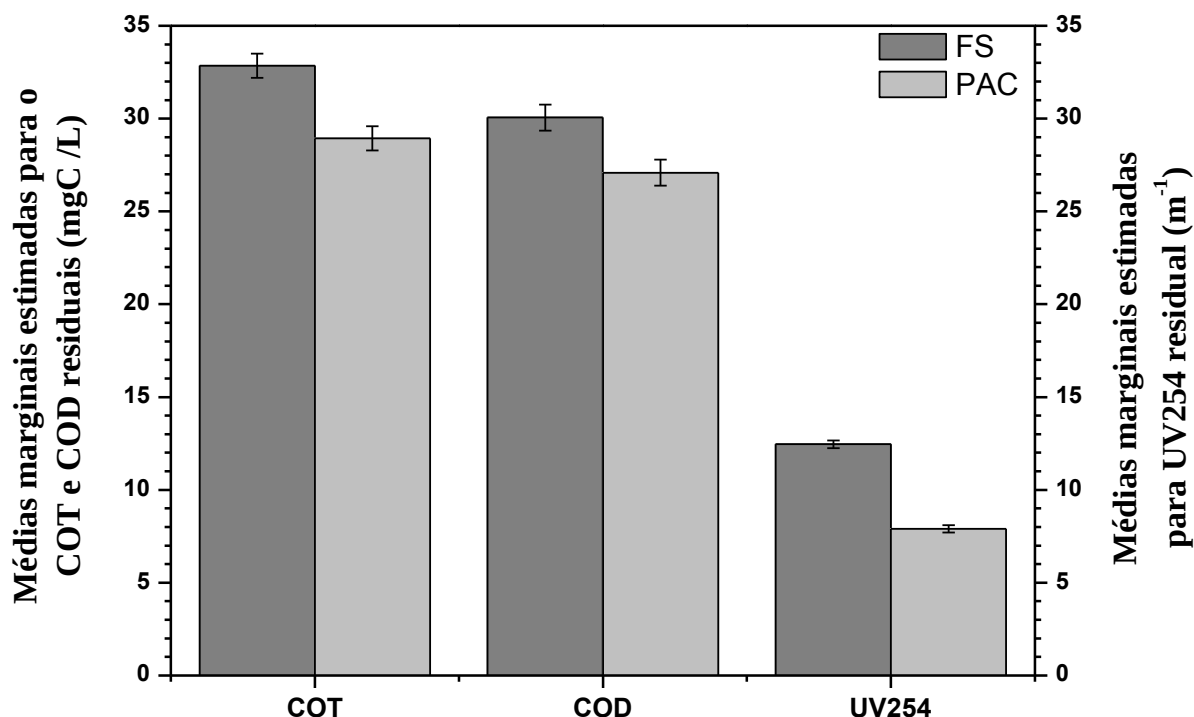
Usando ANOVA multivariada (traço de Pillai), foram observados efeitos significativos principais ($p < 0,001$) do tipo e dosagem de coagulante e pH de coagulação, como esperado (BRATBY, 2016; GHERNAOUT, 2014;. MATILAINEN et al, 2010), sobre as variáveis dependentes (TOC, DOC e UVA residuais). Havia ainda os efeitos da interação significativa ($p < 0,001$) entre o tipo de coagulante e cada um dos outros fatores (dosagem de coagulante e pH) sobre as variáveis-resposta. Isto significa que os efeitos da dosagem e do pH sobre a remoção de matéria orgânica e UV254 foram diferentes para o PAC e para o sulfato férrico. Nenhum efeito de interação significativa entre a dosagem e o pH ($p = 0,652$) nas propriedades residuais foi notado para o sistema estudado nestes testes.

Testes ANOVA univariados sobre as variáveis dependentes corroboram os resultados obtidos a partir dos testes multivariados, mas contrariamente ao observado nestes, sugeriu-se um efeito principal não significativo de dosagem de coagulante no residual de matéria orgânica ($p = 0,091$ para COT e $p = 0,169$ para COD). A razão para estes resultados conflitantes é que o teste multivariado considera a correlação entre as variáveis-resposta e por isso tem maior poder estatístico para detectar diferenças entre grupo de dados do que os testes univariados (FIELD, 2009). Todos os resultados principais obtidos a partir de todos os testes de ANOVA, bem como aqueles que se originaram a partir dos contrastes e dos testes post-hoc aplicados aos dados são discutidos em maiores detalhes a seguir.

A contribuição do tipo de coagulante pode ser avaliada a partir das médias marginais estimadas para o residual COT, COD e UV254 nos testes ANOVA para este fator. Estas médias, para um intervalo de confiança de 95%, estão representadas na Figura 14 e indicam que o coagulante à base de alumínio foi mais eficaz na remoção de matéria orgânica e UV254 que o coagulante à base de ferro.

O percentual das remoções de matéria orgânica e a absorbância determinadas nos experimentos também sugerem a superioridade da PAC para tais finalidades, particularmente em relação à radiação UV para a qual as remoções variaram, em geral, entre 30% e 60% contra remoções de Sulfato Férrico na faixa entre 10% e 40%. Essas remoções são compatíveis com as normalmente determinadas para a coagulação otimizada (GHERNAOUT, 2014).

Figura 14 - Gráfico de barras de erro (intervalo de confiança de 95%), mostrando as médias marginais estimados para as variáveis dependentes em cada coagulante.



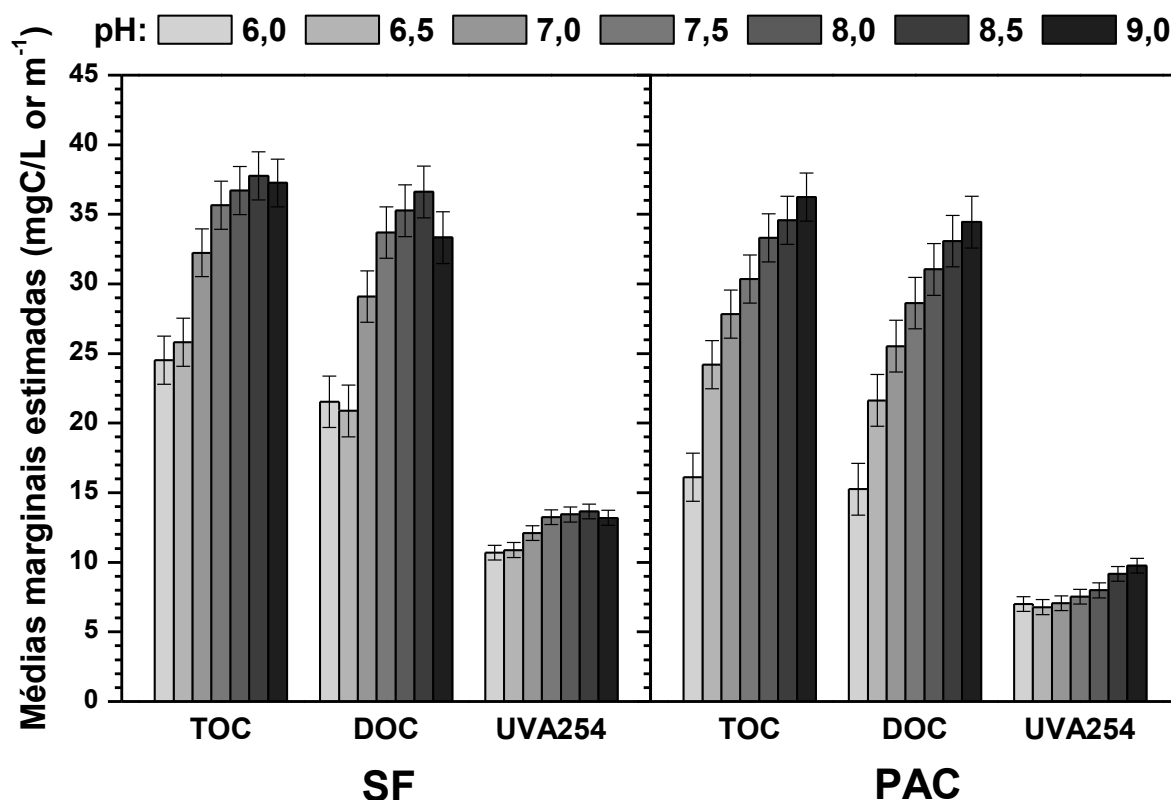
Fonte: Este estudo (2016).

Embora estes resultados contradigam muitos outros, obtidos a partir da literatura e que geralmente indicam que coagulantes à base de ferro seriam mais eficazes do que os baseados em alumínio na coagulação para remoção de MON e UV254, eles também corroboram outros estudos que afirmam que coagulantes pré-hidrolizados (como o PAC) podem ser mais eficazes do que os coagulantes de metal convencionais, dependendo das condições de coagulação (MATILAINEN, VEPSÄLÄINENC, SILLANPÄÄ, 2010;. YAN et al., 2008;. YAN et al., 2009). De qualquer forma, eles reforçam o entendimento de que as características da água a ser tratada influenciam fortemente a escolha do coagulante a ser usado.

Sobre a influência do pH, contrastes e testes *post hoc* mostraram que a acidificação do meio aumentou significativamente ($p < 0,05$), as remoções de COT, COD e UV254 (ver gráficos de contorno nas Figura 12 e Figura 13). Nas condições testadas, os percentuais de médias remoção mais elevados destas propriedades são observadas a valores de pH abaixo de 7,0. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores que mostraram que coagulantes tradicionais proporcionam remoção de matéria orgânica ótima a valores baixos de pH (BRATBY, 2016; GHERNAOUT, 2014; MATILAINEN, VEPSÄLÄINENC, SILLANPÄÄ, 2010;. YAN et al, 2008).

As médias marginais estimadas mostradas na Figura 15 demonstraram também as diferenças na influência do pH de coagulação de acordo como o coagulante usado (efeito de interação entre o pH e o tipo de coagulante). Em geral, pode-se observar que as quantidades residuais de matéria orgânica e UV254 usando PAC reduziram mais rapidamente quanto a diminuição do pH, enquanto que uma maior variação das remoções com SF foi apenas observado quando o meio tornou-se de neutro a ácido.

Figura 15 - Gráfico de barras de erro (95% de intervalo de confiança), mostrando as médias marginais estimadas para as variáveis dependentes em cada pH e coagulante.

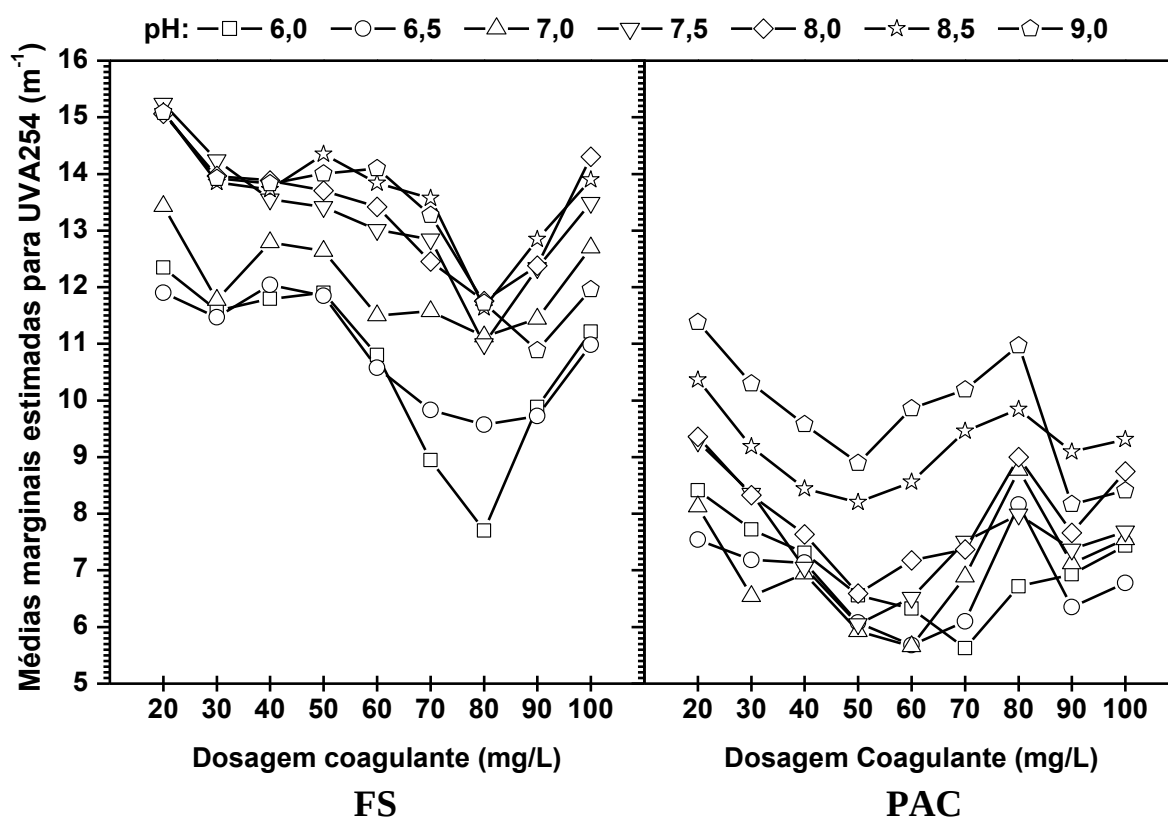


Fonte: Este estudo (2016).

Quanto à dosagem de coagulante, a sua influência no sistema estudado se manifestou principalmente na remoção de UV254, como determinado a partir dos contrastes e dos testes *post-hoc*. As maiores remoções de MON e UV254 foram observadas em dosagens de 50 a 90 mg/L, especialmente quando se utiliza o PAC. A melhor remoção em dosagens elevadas de coagulante é provavelmente devido a um mecanismo de remoção de adsorção, tal como explicado por BRATBY (2016) e MATILAINEN, VEPSÄLÄINENC, SILLANPÄÄ (2010).

Além disso, o efeito de interação entre o tipo e dosagem de coagulante sobre o processo estudado pode ser exemplificado por gráficos de linha mostrados na Figura 16: as médias marginais estimadas plotadas para a UV254 residual nestes diagramas têm diferentes perfis, dependendo do coagulante utilizado. A falta de um efeito de interação entre o pH e a dosagem também pode ser visto nestes gráficos, dado que as linhas traçadas têm perfis semelhantes mesmo em diferentes valores de pH. Em geral, as maiores remoções de MON e UV254 na coagulação com SF ocorreu para dosagens de aproximadamente 80 a 90 mg L⁻¹, enquanto na coagulação com PAC as menores absorbâncias residuais foram determinadas entre 50 e 70 mg L⁻¹.

Figura 16 - Os gráficos de linhas que mostram os meios marginais estimados para UV254 contra coagulantes dosagens para cada pH e coagulante.



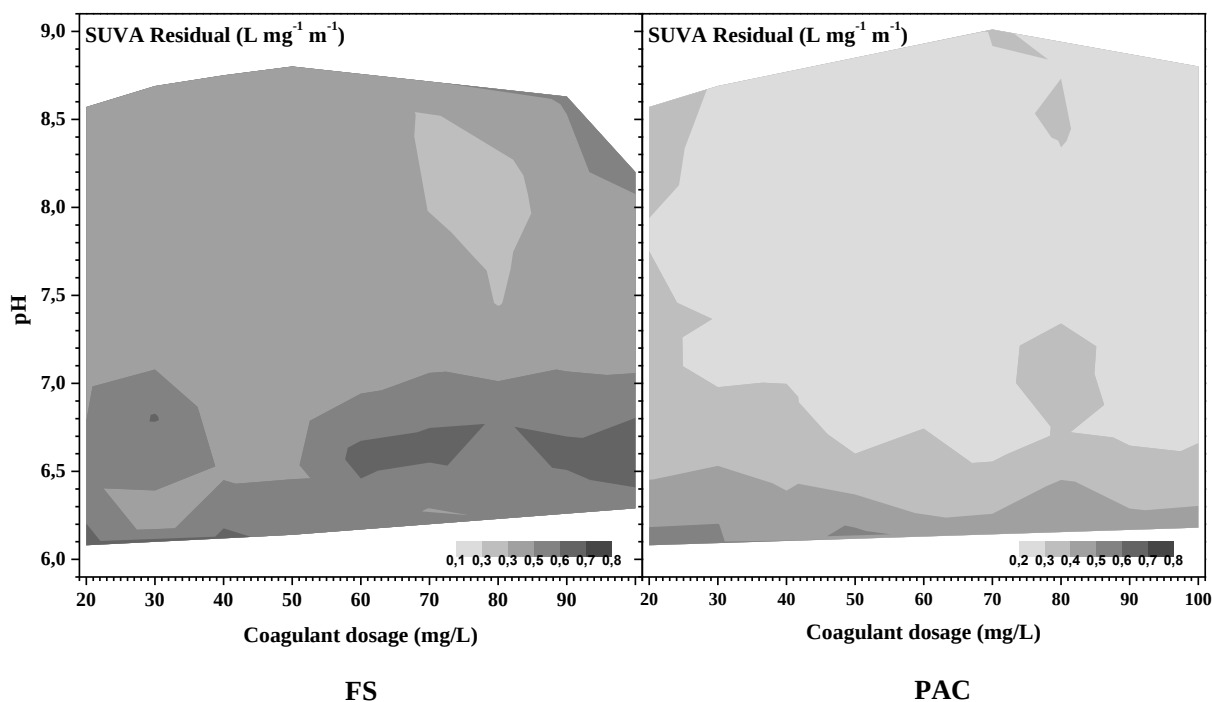
Fonte: Este estudo (2016).

Todos estes resultados sugerem que as condições ótimas de coagulação, a fim de remover NOM e UV254 de manancial com elevados valores de COD e baixos valores de AUE são dosagens intermédias (50 a 80 mg L⁻¹), pH de coagulação abaixo de 7,0, preferencialmente usando PAC (coagulante a base de alumínio).

5.5 Absorbância da radiação ultravioleta específica

Os valores residuais de UV e COD obtidos nos experimentos foram utilizados no cálculo da AUE residual da água coagulada. Estes residuais calculados estão plotados como diagramas de contorno na Figura 17. Um ANOVA fatorial univariada e testes *post hoc* também foram realizados para determinar a influência dos fatores aqui estudados na variação da AUE.

Figura 17 – Gráficos de contorno para SUVA residual.



Fonte: Este estudo (2016).

Como esperado, foram observados efeitos principais e de interações significativos ($p < 0,005$) sobre os valores residuais de AUE para o tipo e dosagem de coagulante e para o pH de coagulação, com exceção novamente para a interação entre a dosagem de coagulante e pH ($p = 0,789$).

A coagulação com PAC reduziu os valores de AUE em todas as condições experimentais testadas, exceto em mais baixos valores de pH, enquanto a coagulação com SF aumentou os valores de AUE na maioria dos experimentos, especialmente em meio ácido. Uma diminuição na AUE implica que a redução no UV254 foi comparativamente maior do que a redução no valor de COD, indicando que os constituintes aromáticos são removidos de forma mais eficaz do que outras frações da MON. Assim, pode-se dizer que, na água do manancial estudado, o PAC foi mais eficaz na remoção de SH, enquanto o SF remove preferencialmente outras frações de matéria orgânica.

Além disso, a remoção das frações hidrofóbicas por coagulação neste tipo de água é, em geral, aumentada em valores de pH acima de 7,0, particularmente em dosagens mais elevadas de coagulante. Resultados semelhantes foram obtidos para PAC por XU et al. (2011) e GHERNAOUT et al. (2014). Em baixos valores de pH, a fração hidrofílica da MON é predominantemente removida em comparação com a fração hidrofóbica.

A influência da dosagem de coagulante sobre as características da MON residual depende do tipo de coagulante utilizado. Para o SF, a remoção de MON hidrofóbico ocorreu em valores de pH neutro ou básico e dosagens de coagulantes entre 70 e 90 mg L⁻¹. Ao usar PAC, exceto para menores valores de pH, a remoção que ocorreu predominantemente foi da MON hidrofóbica, qualquer que fosse a dosagem de coagulante.

6 CONCLUSÕES

A água do açude Gavião têm apresentado no período de estudo valores muito elevados de matéria orgânica natural ($\text{COT} > 38 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{COD} > 35 \text{ mg L}^{-1}$), além de uma cor aparente esverdeada e com valores relativamente elevados ($\sim 50 \text{ uH}$), indicando uma intensa e decisiva atividade das algas influenciando nas características da qualidade da água do açude. Os valores elevados de pH (7,9 a 8,3) corroboram este fato. A faixa de valores observada (90 a $118 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) de alcalinidade total e de dureza total é típica e oriunda da formação geológica predominante e das elevadas taxas de evaporação na bacia hídrica do açude. A turbidez relativamente baixa é típica de reservatórios com adequado tempo de detenção hidráulica e morfologia propícia à sedimentação, como é o esperado para o manancial estudado. Os baixos valores de AUVE ($\sim 0,40 \text{ mg L}^{-1} \text{ m}^{-1}$) indicam que os componentes de hidrofílicos e de baixo peso molecular e aromaticidade podem ser a fração mais importante da matéria orgânica dissolvida nesta água bruta.

Diagramas de coagulação visando a remoção de COT, COD e UV254 foram construídos para valores de pH da água bruta variando entre 6,0 e 9,0 e com dosagem dos coagulantes policloreto de alumínio e sulfato férrico variando numa faixa de valores entre 20 e 100 mg L^{-1} . Remoções de matéria orgânica natural, em termos de COT, COD e UV254 superiores a 50% puderam ser obtidas nas faixas de dosagem e pH determinadas.

Em relação à influência do tipo e dosagem dos coagulantes avaliados e do pH na coagulação para remoção de matéria orgânica natural, observou-se que o PAC apresentou, em geral, o melhor desempenho quanto à remoção de COT, COD e UV254. Valores mais baixos de pH apresentam uma maior remoção de MON para ambos os coagulantes testados. Para estes coagulantes, a faixa de pH ideal para as melhores remoções de MON é, em geral, entre 6,0 e 7,0. Também foi observado que uma grande dosagem de coagulante nem sempre garante uma grande remoção de MON.

A contribuição do tipo e dosagem de coagulante e o pH de coagulação na remoção de MON foi estatisticamente significativa. O tipo de coagulante também apresentou um efeito de interação com cada um dos demais fatores (dosagem e pH de coagulação) no processo estudado. Os três fatores estudados também influenciaram a natureza das frações de NOM removidas.

Na faixa de pH neutro a básico, a coagulação preferencialmente reduziu a fração hidrofóbica da MON, enquanto que em pH ácido a remoção da fração hidrofílica aumentou a remoção da fração hidrofílica. Em meio básico, o PAC remove preferencialmente a fração hidrofóbica para todas as dosagens testadas, conquanto o sulfato férrico remova predominantemente a outra fração, exceto em dosagens bem específicas.

É importante que estudos posteriores que caracterizem a natureza dessa matéria orgânica natural no manancial, bem como avaliem sua origem, considerando os aspectos ecológicos, hidráulicos e antrópicos, ao longo dos diferentes reservatórios do sistema de açudagem objeto desse estudo, sejam realizados para uma maior compreensão das questões aqui discutidas, como também para um controle da qualidade das águas utilizadas no abastecimento público no estado do Ceará, particularmente da Região Metropolitana de Fortaleza.

Também, estudos complementares de coagulação da água do açude Gavião com uma diversidade maior de coagulantes e de características da água a ser tratada, visando a remoção de matéria orgânica, inclusive com a avaliação do potencial de formação de THM envolvido, devem ser conduzidos para uma ampliação do entendimento das questões abordadas nesse trabalho de mestrado.

7 REFERÊNCIAS

- AGRIZZI, A. D. **Avaliação da formação de trihalometanos considerando o uso de cloro e permanganato de potássio como pré-oxidantes em águas de abastecimento**. 2011. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, 2011.
- AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and hydrology: their effect on NOM. **Journal (American Water Works Association)**, v. 87, p. 36-45, 1995.
- ASHERY, A. F.; RADWAN, K.; RASHED, M. I. G. The effect of ph control on turbidity and NOM removal in conventional water treatment. In: International Water Technology Conference, 15, 2011, Alexandria (Egypt). **Proceedings...** Alexandria: Egyptian Water Technology Association, 2011. p. 28-30.
- BAGHOTH, S. A. **Characterizing natural organic matter in drinking water treatment processes and trains: UNESCO-IHE PhD Thesis**. Boca Raton: CRC Press, 2012. 200p.
- BELLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal (American Water Works Association)**, v. 66(12), p 703-706, 1974.
- BINNIE, C.; KIMBER, M. **Basic water treatment**. 5^a ed. London: ICE, 2013.
- BONEBERG, D. G. **Remoção de compostos orgânicos de água de água do rio Uberabinha por filtração em carvão ativado reciclado**. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2013.
- BRASIL. Ministério da Saúde Portaria nº 2914, de 11 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil** nº 239, Seção 1, página 39-46, Brasília, 14 dez. 2011.
- BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 3rd ed. London: IWA Publishing, 2016. 538 p.
- BRITO, S. A. **Influência da velocidade de sedimentação na determinação dos coeficientes de agregação e ruptura durante a floculação**. 1998. 64 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- BUDD, G. C.; HESS, A. F.; SHORNEY-DARBY, H.; NEEMANN, J. J.; SPENCER, C. M.; BELLAMY, J. D.; HARGETTE, P. H. Coagulation applications for new treatment goals. **Journal (American Water Works Association)**, v. 96(2), p. 102-113, 2004.
- CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (coord.) **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. 360p.
- CARVALHO, M. J. H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

COLLINS, M.; AMY, G.; STEELINK, C. Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 1028-1032, 1986.

CONCEIÇÃO, R. A. P. **Influência da acidez do coagulante na eficiência da coagulação, floculação e decantação de água**. 1997. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

COSTA, C. A. C. **Coagulação de substâncias húmicas por sulfato de alumínio**. 1992. 118 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1992.

COSTA, E. R. H. **Estudo do uso de polímeros naturais como auxiliares de floculação com base no diagrama de coagulação do sulfato de alumínio**. 1992. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1920p.

CROZES, G.; WHITE, P.; MARSHALL, M. Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs. **Journal (American Water Works Association)**, v. 87, p. 78-89, 1995.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2^a ed. São Carlos: RiMa, 2005. 2.v. 1565p.

DI BERNARDO, A. S. Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação. 2000. 207 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011. 480p.

EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., GREENBERG, A. E., FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC, USA: American Public Health Association, 2005. 1368p.

EL-KHORDAGUI, H. K.; MANCY, H. K. Formation of Trihalomethanes During Disinfection of Drinking Water. **Water Quality Bulletin**, v. 8, p. 37-43, 1983.

FABRIS, R.; CHOW, C. W. K., DRIKAS, M.; EIKEBROKK, B. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. **Water Research**, v. 42(15), p. 4188-4196, 2008.

FIELD, A. **Discovering statistics using SPSS**. 3rd ed. Los Angeles: SAGE Publications. 2009. 821p.

FREDERICO, E. A.; GARZUZI, M. P.; FERREIRA FILHO, S. S.; MOZETO, A. A. Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20; Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 3, Rio de Janeiro/RJ. **Anais...** [CD-ROM]. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

GHERNAOUT, D. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. **Journal of King Saud University – Science**, v. 26(3), p. 169–180, 2014.

GHERNAOUT, D.; MOULAY, S.; MESSAOUDENE, N. A.; AICHOUNI, M.; NACEUR, M. W.; BOUCHERIT, A. Coagulation and chlorination of NOM and algae in water treatment: A review. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2 (6-1), p. 23-34, 2014.

HONG, H. C.; LIANG, Y.; HAN, B. P.; MAZUMDER, A.; WONG, M. H. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). **Science of the Total Environment**, v. 385(1), p. 48-54, 2007.

HUA, G.; RECKHOW, D. A. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. **Environmental Science & Technology**, v. 41(9), p. 3309-3315, 2007.

JACANGELO, J.; DEMARCO, J., OWEN, D.; RANDTKE, S. Selected processes for removing NOM: an overview. **Journal of American Water Works Association**, v. 87(1), p. 64-77, 1995.

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A. Characterising natural organic matter flocs. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4(4), p. 79-87, 2004.

KIM, H.; YU, M. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. **Water Research**, v. 39, p. 4779-4789, 2005.

KIM, K.; OH, B.; KANG, J.; CHUNG, D.; CHO, W.; CHOI, Y. Effect of ozone and GAC process for the treatment of micropollutants and DBPs control in drinking water: pilot scale evaluation. **Ozone Science & Engineering**, v. 27(1), p. 69-79, 2005.

KORSHIN, G. V.; LI, C. W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, v. 31(7), p. 1787-1795, 1997.

KRASNER, S. W.; WEINBERG, H. S.; RICHARDSON, S. D.; PASTOR, S. J.; CHINN, R.; SCLIMENTI, M. J.; THRUSTON, A. D. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. **Environmental Science & Technology**, v. 40(23), p. 7175-7185, 2006.

LEGAY, C.; RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. B.; LEVALLOIS, P. Estimation of chlorination by-products presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: a review. **Science of the Total Environment**, v. 408(3), p. 456-472, 2010.

LIN, P. F.; ZHANG, X. J.; WANG, J.; ZENG, Y. N.; LIU, S. M.; CHEN, C. Comparison of different combined treatment processes to address the source water with high concentration of natural organic matter during snowmelt period. **Journal of Environmental Sciences**, v. 27, p. 51-58, 2015.

LINDQVIST, N.; JOKELA, J.; TUHKANEN, T. Enhancement of coagulation by using polyelectrolytes as coagulant or flocculant aids. In: International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment of Water and Wastewater, 11, 2004, Orlando/FL, USA. HAHN, H.; HOFFMANN, E.; ØDEGAARD, H. (eds) **Chemical Water and Wastewater Treatment VIII: Proceedings of the 11th Gothenburg Symposium 2004**. London: IWA Publishing, 2004. p. 161-172.

LOVINS, W. A.; DURANCEAU, S. J.; GONZALEZ, R. M.; TAYLOR, J. S. Optimized coagulation assessment for a highly organic surface water supply. **Journal (American Water Works Association)**, v. 95(10), p. 94-108, 2003.

MARINELLI, P. S. **Aplicação de Amidos Catiônicos de Milho como Auxiliares de Floculação no Tratamento de Água**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

MARMO, R. M. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. 2005. 226 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, 2005.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159(2), p. 189-197, 2010.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. 1990. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 10(1), p. 99-110, 1994.

MORAES, L. C. K. **Estudo da coagulação e ultrafiltração para produção de água potável**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

NGUYEN, H. V. M.; HUR, J. Tracing the sources of refractory dissolved organic matter in a large artificial lake using multiple analytical tools. **Chemosphere**, v. 85(5), p. 782-789, 2011.

NGUYEN, M. L.; WESTERHOFF, P.; BAKER, L.; HU, Q.; ESPARZA-SOTO, M.; SOMMERFELD, M. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131(11), p. 1574-1582, 2005.

NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. **Talanta**, v. 56(4), p. 717-726, 2002.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 205f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 89-95, 1999.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009. 352 p.

SANTOS, C. L. Trihalometanos: resumo atual. **Engenharia Sanitária**, v. 26(2), p. 190-194, 1987.

SHARP, E. L.; BANKS, J.; BILLICA, J. A.; GERTIG, K. R.; HENDERSON, R.; PARSONS, S. A.; WILSON, D.; JEFFERSON, B. Application of zeta potential measurements for coagulation control: pilot-plant experiences from UK and US waters with elevated organics. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 5(5), p. 49-56, 2005.

SHARP, E. L.; JARVIS, S. A.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 286, p. 104-111, 2006.

SHARP, E. L.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The effects of changing NOM composition and characteristics on coagulation performance, optimisation and control. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4(4), p. 95-102, 2004.

SILLANPÄÄ, M. **Natural organic matter in water: characterization and treatment**. Amsterdam: IWA Publishing, 2015.

SINGER, P.C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Water Science and Technology**, v. 40(9), p. 25-30, 1999.

SPINELLI, V. A. **Quitosana: Polieletrólito Natural para o Tratamento de Água Potável**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SYMONS, J. M.; STEVENS, A. A.; CLARK, R. M.; GELDREICH, E. E.; LOVE, O. T.; DeMARCO, J. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: USEPA, 1981.

TUHKANEN, T.; KETONEN, A.; GILLBERG, L.; JOKELA, J. Removal of different size fractions of natural organic matter in drinking water by optimized coagulation. In: International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment of Water and Wastewater, 11, 2004, Orlando/FL, USA. HAHN, H.; HOFFMANN, E.; ØDEGAARD, H. (eds) **Chemical Water and Wastewater Treatment VIII: Proceedings of the 11th Gothenburg Symposium 2004**. London: IWA Publishing, 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VRIJENHOEK, E. M.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M.; TANAKA, T. S.; BEUHLER, M. D. Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation. **Journal (American Water Works Association)**, v. 90(4), p. 139-150, 1998.

WANG, D. S.; ZHAO, Y. M.; XIE, J. K.; CHOW, C. W. K.; VAN LEEUWEN, J. Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters. **Separation and Purification Technology**, v. 110, p. 188-195, 2013.

WANG, D.; XING, L.; XIE, J.; CHOW, C. W.; XU, Z.; ZHAO, Y.; DRIKAS, M. Application of advanced characterization techniques to assess DOM treatability of micro-polluted and unpolluted drinking source waters in China. **Chemosphere**, v. 81(1), p. 39-45, 2010.

WONG, H.; MOK, K. M.; FAN, X. J. Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes. **Desalination**, v. 210(1), p. 44-51, 2007.

WU, C. D.; XU, X. J.; LIANG, J. L.; WANG, Q.; DONG, Q.; LIANG, W. L. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite. **Desalination**, v. 279(1), p. 140-145, 2011.

XU, W.; GAO, B.; WANG, Y.; YANG, Z.; BO, X. Role of Al¹³ species in removal of natural organic matter from low specific UV absorbance surface water and the aggregates characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 171(3), p. 926-934, 2011.

YAN, M.; WANG, D.; NI, J.; QU, J.; NI, W.; VAN LEEUWEN, J. Natural organic matter (NOM) removal in a typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 68(3), p. 320-327, 2009.

YAN, M.; WANG, D.; YU, J.; NI, J.; EDWARDS, M.; QU, J. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: role of pH/alkalinity and speciation. **Chemosphere**, v. 71(9), p. 1665-1673, 2008.

ZHAN, X.; GAO, B.; YUE, Q.; LIU, B.; XU, X.; LI, Q. Removal natural organic matter by coagulation-adsorption and evaluating the serial effect through a chlorine decay model. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183(1), p. 279-286, 2010.

ZHAO, H.; HU, C.; ZHANG, D.; LIU, H.; QU, J. Probing Coagulation Behavior of Individual Aluminum Species for Removing Corresponding Disinfection Byproduct Precursors: The Role of Specific Ultraviolet Absorbance. **PLoS ONE**, v. 11(1), p. e0148020, 2016. [doi:10.1371/journal.pone.0148020]. Disponível em: <<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0148020>>. Acessado em: 02 ago. 2016.

ZHAO, R. S.; LAO, W. J.; XU, X. B. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. **Talanta**, v. 62(4), p. 751-755, 2004.

APÊNDICE

- Resultados dos Testes de Jarros -

Tabela A1 – Resultados dos testes de jarros para o PAC.

(continua)

DOSAGEM (mg L ⁻¹)	Volume de H ₂ SO ₄ 0,25 N	Volume de NaOH 0,5 N	pH	COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)	% REMOÇÃO		
							COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)
BRUTA	-	-	8,35	38,75	35,15	13,26	-	-	-
20	3,7	-	6,08	16,42	14,95	8,05	58%	57%	39%
20	2,6	-	6,47	21,49	19,33	7,61	45%	45%	43%
20	1,0	-	7,00	28,31	25,78	8,23	27%	27%	38%
20	0,5	-	7,32	31,64	29,92	9,54	18%	15%	28%
20	-	-	7,88	33,51	32,00	9,42	14%	9%	29%
20	-	0,7	8,13	34,73	32,60	10,38	10%	7%	22%
20	-	1,5	8,57	36,18	34,45	11,23	7%	2%	15%
30	3,7	-	6,20	14,97	14,56	7,29	61%	59%	45%
30	2,6	-	6,81	25,87	23,38	7,37	33%	33%	44%
30	1,0	-	7,20	31,1	28,05	7,85	20%	20%	41%
30	0,5	-	7,37	29,5	27,96	8,34	24%	20%	37%
30	-	-	7,66	31,1	30,22	8,23	20%	14%	38%
30	-	0,7	8,12	33,54	31,57	8,71	13%	10%	34%
30	-	1,5	8,69	34,62	33,28	9,82	11%	5%	26%
40	3,6	-	6,12	16,34	14,98	7,02	58%	57%	47%
40	2,4	-	6,49	20,06	19,66	7,37	48%	44%	44%
40	1,1	-	6,90	25,58	24,36	7,57	34%	31%	43%
40	0,3	-	7,30	30,17	28,92	7,71	22%	18%	42%
40	-	-	7,55	31,94	28,43	7,16	18%	19%	46%
40	-	1,3	8,29	34,72	33,45	8,39	10%	5%	37%
40	-	2	8,75	37,89	34,57	8,88	2%	2%	33%
50	3,5	-	6,14	14,02	12,78	6,67	64%	64%	50%
50	2,1	-	6,53	21,42	18,81	5,90	45%	46%	56%
50	1,0	-	6,86	25,13	23,08	5,76	35%	34%	57%
50	0,7	-	7,03	26,49	24,62	6,11	32%	30%	54%
50	-	1,3	7,80	32,29	29,81	6,47	17%	15%	51%
50	-	2	8,40	34,56	33,12	8,63	11%	6%	35%
50	-	2,5	8,80	34,81	34,60	8,75	10%	2%	34%
60	3,1	-	6,28	16,89	15,37	5,88	56%	56%	56%
60	1,6	-	6,75	22,77	20,18	6,03	41%	43%	55%
60	-	-	7,35	30,34	26,94	5,92	22%	23%	55%
60	-	1	7,66	32,56	30,32	6,99	16%	14%	47%
60	-	1,5	7,94	33,56	31,37	7,66	13%	11%	42%
60	-	2,2	8,35	34,47	32,80	8,44	11%	7%	36%
60	3,6	2,8	8,80	36,18	34,36	8,86	7%	2%	33%
70	1,5	-	6,15	14,83	13,77	6,01	62%	61%	55%
70	0,5	-	6,66	24,79	21,54	5,71	36%	39%	57%
70	-	-	7,00	26,78	24,87	6,52	31%	29%	51%
70	-	0,5	7,35	30,74	28,62	7,22	21%	19%	46%
70	-	1,5	7,90	33,45	30,66	6,97	14%	13%	47%
70	-	2,2	8,75	34,66	34,59	10,20	11%	2%	23%
70	3,4	2,8	9,01	37,54	34,67	10,50	3%	1%	21%

Tabela A1 – Resultados dos testes de jarros para o PAC.

(conclusão)

DOSAGEM (mg L ⁻¹)	Volume de H ₂ SO ₄ 0,25 N	Volume de NaOH 0,5 N	pH	COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)	% REMOÇÃO		
							COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)
80	1,9	-	6,35	17,85	17,21	7,51	54%	51%	43%
80	0,7	-	6,71	31,62	25,99	7,97	18%	26%	40%
80	-	-	7,01	25,63	23,12	8,60	34%	34%	35%
80	-	1	7,50	32,39	29,79	7,90	16%	15%	40%
80	-	1,5	7,90	34,83	32,28	8,91	10%	8%	33%
80	-	2,2	8,40	36,02	33,25	10,08	7%	5%	24%
80	3	2,8	8,80	37,51	35,01	10,48	3%	0%	21%
90	1,5	-	6,20	17	17,20	7,31	56%	51%	45%
90	0,5	-	6,80	24,69	23,92	6,15	36%	32%	54%
90	-	-	7,10	29,69	27,67	6,20	23%	21%	53%
90	-	1	7,40	29,69	28,85	6,68	23%	18%	50%
90	-	1,5	7,81	33,31	31,74	8,07	14%	10%	39%
90	-	2,2	8,10	33,52	32,35	8,53	13%	8%	36%
90	-	2,8	8,72	36,77	34,63	9,75	5%	1%	26%
100	1,5	-	6,18	16,67	16,47	7,29	57%	53%	45%
100	0,5	-	6,55	25,11	21,88	6,89	35%	38%	48%
100	-	-	6,91	28	25,86	6,88	28%	26%	48%
100	-	1	7,30	29,95	28,65	7,31	23%	18%	45%
100	-	1,5	8,04	35,76	32,88	8,98	8%	6%	32%
100	-	2,2	8,40	34,96	34,01	9,10	10%	3%	31%
100	-	2,8	8,80	34,61	34,43	9,47	11%	2%	29%

Fonte: Este estudo (2016).

Tabela A2 – Resultados dos testes de jarros para o SF.

(continua)

DOSAGEM (mg L ⁻¹)	Volume de H ₂ SO ₄ 0,25 N	Volume de NaOH 0,5 N	pH	COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)	% REMOÇÃO		
							COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)
BRUTA	-	-	8,29	43,68	39,56	15,92	-	-	-
20	2,8	-	6,08	22,32	21,58	12,71	49%	45%	20%
20	1,5	-	6,47	27,01	25,38	11,83	38%	36%	26%
20	0,9	-	7,00	31,96	30,34	13,33	27%	23%	16%
20	-	1,0	7,32	38,91	37,12	14,98	11%	6%	6%
20	-	1,6	7,88	38,1	36,39	15,00	13%	8%	6%
20	-	2,5	8,13	39,89	37,82	15,08	9%	4%	5%
20	-	2,9	8,57	41,87	35,97	15,24	4%	9%	4%
30	2,8	-	6,20	32,7	30,00	12,02	25%	24%	24%
30	1,5	-	6,81	20,95	20,24	11,28	52%	49%	29%
30	0,9	-	7,20	28,02	26,10	10,47	36%	34%	34%
30	-	1,0	7,37	36,53	35,81	14,26	16%	9%	10%
30	-	1,6	7,66	38,54	37,70	14,06	12%	5%	12%
30	-	2,5	8,12	38,63	38,07	14,33	12%	4%	10%
30	-	2,9	8,69	40,05	39,22	14,40	8%	1%	10%
40	2,4	-	6,12	23,52	21,18	12,08	46%	46%	24%
40	0,9	-	6,49	28,25	27,13	11,81	35%	31%	26%
40	-	-	6,90	32,68	31,65	12,17	25%	20%	24%
40	-	1,8	7,30	34,89	34,13	12,89	20%	14%	19%
40	-	2,4	7,55	37,95	37,89	14,36	13%	4%	10%
40	-	3,0	8,29	38,1	37,53	13,78	13%	5%	13%
40	-	3,8	8,75	41,66	36,72	14,53	5%	7%	9%
50	2,4	-	6,14	24,97	22,67	11,79	43%	43%	26%
50	0,9	-	6,53	29,79	27,73	12,02	32%	30%	24%
50	-	-	6,86	33,83	31,76	12,80	23%	20%	20%
50	-	1,8	7,03	35,44	34,49	13,36	19%	13%	16%
50	-	2,4	7,80	36,98	36,11	13,82	15%	9%	13%
50	-	3,0	8,40	37,88	36,79	13,92	13%	7%	13%
50	-	3,8	8,80	40,89	32,67	14,15	6%	17%	11%
60	2,4	-	6,27	24,09	22,72	11,25	45%	43%	29%
60	0,9	-	6,58	19,01	17,49	10,23	56%	56%	36%
60	-	-	7,10	31,41	28,72	11,24	28%	27%	29%
60	-	1,8	7,35	33,74	32,96	12,54	23%	17%	21%
60	-	2,4	7,66	35,22	34,54	12,94	19%	13%	19%
60	-	3,0	8,03	36,84	36,23	13,96	16%	8%	12%
60	-	3,8	8,59	39,7	38,72	15,09	9%	2%	5%
70	2	-	6,28	22,72	19,20	8,56	48%	51%	46%
70	0,5	-	6,64	25,36	17,49	10,22	42%	56%	36%
70	-	1,5	7,15	31,48	28,34	11,94	28%	28%	25%
70	-	2,5	7,40	34,29	32,23	13,13	21%	19%	18%
70	-	3,1	7,80	36,14	34,89	12,85	17%	12%	19%
70	-	3,5	7,98	36,81	36,77	12,83	16%	7%	19%
70	-	4,2	8,51	39,14	38,12	12,96	10%	4%	19%

Tabela A2 – Resultados dos testes de jarros para o SF.

(conclusão)

DOSAGEM (mg L ⁻¹)	Volume de H ₂ SO ₄ 0,25 N	Volume de NaOH 0,5 N	pH	COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)	% REMOÇÃO		
							COT (mg C L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	UV254 (m ⁻¹)
80	2,3	-	6,23	22,34	15,25	6,91	49%	61%	57%
80	-	-	6,80	25,56	18,01	9,76	41%	54%	39%
80	-	1,5	7,10	30,83	27,45	11,30	29%	31%	29%
80	-	2,5	7,46	33,84	31,98	11,08	23%	19%	30%
80	-	3,1	7,69	35,14	35,02	11,85	20%	11%	26%
80	-	3,5	7,98	34,38	36,65	11,40	21%	7%	28%
80	-	4,2	8,17	36,95	38,37	12,21	15%	3%	23%
90	1,5	-	6,36	21,13	18,72	9,50	52%	53%	40%
90	-	-	6,60	24,33	17,23	9,93	44%	56%	38%
90	-	2,5	7,13	31,05	28,53	12,36	29%	28%	22%
90	-	3,0	7,46	35,23	32,38	13,03	19%	18%	18%
90	-	4,0	7,95	32,44	30,56	11,97	26%	23%	25%
90	-	4,2	8,20	35,56	33,12	13,41	19%	16%	16%
90	-	4,8	8,63	22,32	20,05	9,30	49%	49%	42%
100	1,5	-	6,29	27,01	22,49	11,36	38%	43%	29%
100	-	-	6,63	31,96	17,18	10,87	27%	57%	32%
100	-	2,5	6,99	38,91	28,95	13,37	11%	27%	16%
100	-	3,0	7,16	38,1	32,09	13,87	13%	19%	13%
100	-	4,0	7,59	39,89	34,25	14,07	9%	13%	12%
100	-	4,2	7,99	41,87	36,54	14,11	4%	8%	11%
100	-	4,8	8,20	32,7	20,12	10,90	25%	49%	32%

Fonte: Este estudo (2016).