UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FÁBIO DE PÁDUA NAKANO

Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU.

Lorena – SP – Brasil

2016

FÁBIO DE PÁDUA NAKANO

Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Novos materiais e Química fina.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira

Versão reimpressa e corrigida

Lorena- SP - Brasil

Agosto, 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nakano, Fabio de Padua
Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos da casca de Eucalyptus urograndis para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU. / Fabio de Padua Nakano; orientador Pedro Carlos de Oliveira - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
104 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Materiais e Química Fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016
Orientador: Pedro Carlos de Oliveira

1. Microesferas qts/tan. 2. Eucalyptus urograndis. 3. Turbidez. 4. Cor. 5. Planejamento fatorial. I. Título. II. Oliveira, Pedro Carlos de, orient.

Dedico este trabalho à minha noiva Dayane, à minha mãe Nely e ao meu irmão Anderson, pelo carinho, apoio e compreensão em todos os momentos e por me incentivarem na realização deste grande desafio.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, benção e proteção.

À minha noiva Dayane por todo o amor e incentivo em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira, pela amizade, paciência, orientação e confiança no trabalho.

À Prof.ª Dra. Heizir Ferreira de Castro por liberar a utilização dos laboratórios de biocatálise I e II para a realização da maioria dos experimentos deste trabalho.

Á Prof.ª Dra. Maria Odila Hilário Cioffi e Prof.ª Dra. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) - Campus Guaratinguetá pelo apoio na realização das análises térmicas que compõem este trabalho.

A Prof.ª Dra. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini e ao Prof.° Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria pelo aceite e participação na banca examinadora deste trabalho.

À FIBRIA por ceder as cascas de Eucalyptus urograndis para a extração de taninos.

À SABESP de Taubaté pelo apoio na aplicabilidade do material estudado.

A todos que me ajudaram a tornar este trabalho realidade.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível. ”

Charles Chaplin

RESUMO

NAKANO, F. P. **Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* para utilização piloto na tratabilidade físico química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU.** 2016. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Diferentes floculantes ecológicos têm sido estudados na literatura para o tratamento de água. Entre tais substâncias, a quitosana e os taninos têm sido utilizados, regularmente, em diversos trabalhos relacionados ao tratamento de água. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de microesferas de quitosana comercial (QTS_c) e tanino extraído da casca de *Eucalyptus urograndis* (TAN), para a utilização piloto no tratamento de água bruta com baixa turbidez (100-110 NTU). Primeiramente, avaliou-se o grau de desacetilação da quitosana comercial (QTS_c) e da quitosana na microesfera (QTS_m) para a avaliação da porcentagem de grupamentos aminas livres ou desacetiladas. Em seguida, a quitosana desacetilada foi utilizada como matriz na preparação de microesferas empregando duas concentrações de TAN (5,0 e 7,5 % v/v). O material preparado foi caracterizado por FTIR, DRX, MEV e TGA. Os espectros de FTIR apresentaram aumento da intensidade dos picos à medida que havia aumento de concentração de TAN nas microesferas formadas. Os espectros de DRX apresentaram um material amorfo. As micrografias por MEV mostraram que a interação da QTS com o TAN modifica as características superficiais da microesfera provocando mudanças na superfície. As análises de DTA/TGA mostraram que as microesferas preparadas com 0 e 5% apresentaram três estágios de degradação térmica e dois estágios para QTS/TAN 7,5% mostrando que o material com QTS/TAN 7,5% apresenta resistência térmica diferenciada quando comparado ao QTS/TAN 0 e 5%. As microesferas foram avaliadas em ensaios de coagulação/floculação por *Jar test* no tratamento de água bruta utilizando planejamento fatorial experimental (2^3) no qual fatores utilizados os paramentos de massa de coagulante de 10 mg e 25 mg, pH=7,0 e pH=8,0 e tempo de decantação de 15 min e 30 min. Os fatores foram avaliados quanto a porcentagem de remoção de turbidez e cor. Os resultados mostraram-se satisfatórios quanto a remoção de turbidez, com mínimo de 51,52 % e máximo de 76,67 % e remoção de cor com mínimo de 42,86 % e máximo de 66,00 %. Os melhores resultados de % remoção foram obtidos quando foram utilizadas as microesferas de QTS/TAN 5% em pH = 8,0 com tempo de decantação de 30 min e massa de coagulante de 25 mg. Os resultados permitiram avaliar as microesferas de QTS/TAN como materiais promissores no tratamento de água.

Palavras-chave – Microesferas QTS/TAN, *Eucalyptus urograndis,* Turbidez, Cor, Planejamento Fatorial.

ABSTRACT

NAKANO, F. P. **Obtention of microspheres of chitosan/tannins extracted from barks *of Eucalyptus urograndis* for pilot utilization in physical chemical treatability of raw water with average turbidity between 100-110 NTU.** 2016. 104f. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Different ecological flocculants have been studied in the literature for treatment of water and wastewater. Among such substances, chitosan and tannins have been used regularly in several works related to water treatment. In this context, the aim of this study was to obtain commercial chitosan microspheres (QTS_c) and tannin extracted from barks of *Eucalyptus urograndis* (TAN) for pilot utilization in the treatment of raw water with low turbidity (100-110 NTU). At first degree of deacetylation of both, commercial chitosan (QTS_c) and the chitosan microsphere (QTS_m) was verified for assessment of degree of deacetylation of amines. Microspheres were prepared at different concentrations of TAN ranging from 0 - 7.5% v/v and then characterized by FTIR, XRD, SEM and DTA/TGA. FTIR showed an increase of peak intensity as increased the concentration of the TAN microspheres formed. XRD presented an amorphous material. SEM micrographs allowed verifying the interaction of chitosan and tannin in the modification of the surface. Analyses of DTA/TGA showed that chitosan microspheres CTS/TAN 0% and 5% exhibited three stages of thermal degradation and two stages were observed for 7.5% CTS/TAN, allowed to conclude that CTS/TAN 7.5% has lower heat resistance compared to CTS/TAN 0 and 5%. The microspheres were evaluated in terms of coagulation/ flocculation assays by *Jar test* using an experimental factorial design (2^3). The coagulant mass of 10 mg and 25 mg, pH = 7.0 and pH = 8.0 and settling time of 15 min and 30 min were used as main factors. The factors were assessed for percentage removal of turbidity and color, which gave satisfactory results in the removal of turbidity with a minimum at 51.52% and a maximum at 76.67% and color removal with a minimum at 42.86% and maximum at 66.00%. The best results of were obtained using microspheres CTS/TAN 5% at pH 8.0 and settling time of 30 min and 25 mg of coagulant. Microspheres of CTS/TAN are promising in the treatment of water, but additional studies are necessary for searching the better conditions/results for water treatment.

Keyword – Microspheres QTS/TAN, *Eucalyptus urograndis*, Turbidity, Color, Factorial design.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Eventos relacionados a tecnologias de tratamento de água para abastecimento..... 24

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de água..... 25

Tabela 3 – Processos de tratamento em função de sua complexidade..... 26

Tabela 4 – Demanda e população abastecida pelo Rio Paraíba do Sul 46

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na análise de TGA 54

Tabela 6 – Fatores de controle e níveis para o ensaio de coagulação-floculação-decantação utilizando *jar test.* 56

Tabela 7 – Valores de grau de desacetilação obtidos pelas técnicas de infravermelho e titulação potenciométrica para a quitosana em microesfera e quitosana comercial. 59

Tabela 8 – Bandas de absorção no infravermelho para a quitosana. 60

Tabela 9 – Principais bandas de absorção no infravermelho que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino hidrolisáveis. 61

Tabela 10 – Dados das análises diferencial termogravimétrica das amostras estudadas..... 72

Tabela 11 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul..... 75

Tabela 12 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul em relação a % de remoção de turbidez. 79

Tabela 13 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul em relação a % de remoção de cor. 80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional 27

Figura 2 – Representação esquemática da distribuição de carga na interface sólido / líquido de acordo com o modelo GCSG. 30

Figura 3 – Fases de coagulação..... 34

Figura 4 – Estrutura química: (A) quitina e (B) quitosana..... 38

Figura 5 – Divisão dos taninos hidrolisáveis. 40

Figura 6 – Taninos condensados. 41

Figura 7 - Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio (STP)..... 43

Figura 8 – Esquema da reticulação física da quitosana pelo STP. 44

Figura 9 – Diagrama esquemático do Sistema Hidráulico do Rio Paraíba do Sul)..... 47

Figura 10 – Sistema de gotejamento de solução viscosa de QTS/TAN em STP. 51

Figura 11 – Filtração à vácuo das microesferas de QTS/TAN reticuladas com STP..... 51

Figura 12 – Sistema Integrado de Tratamento de Água: (a) Ponto de coleta de água na Estação de Tratamento de Água; (b) Captação de Água Bruta localizada em Tremembé..... 55

Figura 13 – Curvas de titulação potenciométrica para as amostras: QTS_m e QTS_c. 58

Figura 14 – Espectro por FTIR para cálculo do Grau de Desacetilação para as amostras: QTS_m e QTS_c. 59

Figura 15 – Espectro de Infravermelho para QTS_c (a), TAN (b), QTS_m (c), QTS-TAN 5% (d) e QTS-TAN 7,5% (e). 63

Figura 16 – Conjunto dos difratogramas de raio-X para QTS_c (a), TAN (b), QTS_m (c), QTS-TAN 5% (d) e QTS-TAN 7,5% (e). 64

Figura 17 – Micrografias das microesferas QTS_m (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x.66

Figura 18 – Micrografias das microesferas QTS-TAN 5% (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x..... 67

Figura 20 – Curvas Termogravimétrica (a) QTS_m, (b) QTS/TAN 5% e (c) QTS/TAN 7,5%. 70

Figura 21 – Curvas de DTA (a) QTS_m (b) QTS/TAN 5% e (c) QTS/TAN 7,5%. 71

Figura 22 – Curvas calorimétrica das microesferas de QTS_m, QTS/TAN 5% e QTS/TAN 7,5%. .. 74

Figura 23 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 0%. 76

Figura 24 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 0% 76

Figura 25 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 5% 77

Figura 26 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 5% 77

Figura 27 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 7,5% 78

Figura 28 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 7,5% .. 78

ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

ANA	Agência Nacional de Águas
AWWA	American Water Works Association
C_d	Capacidade do condensador constituído pela camada difusa.
C_m	Capacidade do condensador constituído pela partícula e o início da camada difusa
C_t	Capacidade Total
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado pulverizado
CC	Ciclo Convencional
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Dc	Constante dielétrica
DF	Dupla Filtração
DFI	Dupla Filtração inversa
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Diferencial Termogravimétrica
ETA	Estação de Tratamento de Água
FD	Filtração Direta
FTIR	Espectroscopia em infravermelho
GCSG	Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame
GD	Grau de desacetilação
Hp	Gradiente de potencial (V/cm)
IV	Infravermelho
£	Libra esterlina
LD50	Dose Letal 50

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MON	Materiais Orgânicos Naturais
n_i , n_j	Concentração das partículas (i) e (j)
N_{ij}	Número de colisões por unidade de tempo e volume
NBH	National Board of Health
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Carga da partícula
QTS_c	Quitosana comercial
QTS_m	Quitosana em microesfera
QTS	Quitosana
QTS/TAN	Composto de quitosana com extrato de tanino
SABESP	Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SPO	Subprodutos da oxidação
SST	Sólidos Solúveis Totais
T	Temperatura
TAN	Taninos
TC	Taninos condensados
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	AnáliseTermogravimétrica
TOC	Carbono Orgânico Total
STP	Tripolifosfato de sódio
uT	Unidade de Turbidez
UV	Ultra-Violeta
v	Coeficiente de viscosidade cinética
δ	Distância da dupla camada
ΔG_m	Energia Livre de Gibbs de uma mistura

ΔH_m	Entalpia de uma mistura
ΔS_m	Entropia de uma mistura
φ	Fração volumétrica de um componente i
η	Viscosidade absoluta da água (poise)
ζ	Potencial Zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2.1 ÁGUA: DISPONIBILIDADE E QUALIDADE 19
2.1.1 PADRÕES DE POTABILIDADE 20
2.1.2 RESOLUÇÕES: CONAMA Nº 357/2005 E Nº 430/2011 21
2.1.3 POLUIÇÃO DOS MANANCIAIS 22
2.1.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA: ASPECTOS GERAIS 23
2.2 COLÓIDES 27
2.3 POTENCIAL ZETA (ζ) 28
2.4 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO 33
2.4.1 FASES DE COAGULAÇÃO 33
2.4.2 FLOCULAÇÃO 35
2.5 QUITOSANA (QTS) 36
2.6 TANINOS 39
2.7 TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (STP) 42
2.8 CARACTERÍSTICA DO MANANCIAL ESTUDADO 45
3 OBJETIVOS 48
4 MATERIAIS E MÉTODOS 49
4.1 MATERIAIS 49
4.1.1. EXTRATO DE TANINOS 49
4.1.1.1 Preparação do pó da casca de *Eucalyptus urograndis* 49
4.1.1.2 Extração de tanino do pó da casca de *Eucalyptus urograndis* 49
4.1.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA - 20 g/L 50
4.1.3 PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA/TANINO (QTS/TAN) 50
4.2 CARACTERIZAÇÃO 52
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 52
4.2.1.1 Grau de desacetilação da quitosana 52
4.2.1.2 Espectroscopia por infravermelho – FTIR 53
4.2.1.3 Difração por raio X – DRX 53
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E TÉRMICA 53

4.2.2.1 Microscopia eletrônica por varredura – MEV 53

4.2.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica – DTA/TGA 54

4.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC 54

4.2.3 Aplicação na etapa de coagulação no processo de tratamento de água 55

4.2.3.1 Coleta de água bruta com baixa turbidez para utilização do ensaio de Jar-Test 55

4.2.3.2 Ensaios de coagulação/floculação/decantação em *jar test* para simulação no tratamento da água 56

4.2.3.3 Análises físico-químicas após ensaio de coagulação/floculação/decantação em *jar test* 57

4.2.3.3.1 Turbidez 57

4.2.3.3.2 Cor Verdadeira 57

4.2.3.3.3 pH 57

5 RESULTADOS 58

5.1 GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA 58

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS QTS/TAN (0 - 7,5 % v/v) 60

5.2.1 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO – FTIR 60

5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIO X – DRX 64

5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV 66

5.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA – DTA/TGA 69

5.2.5 ANÁLISE TÉRMICA – DSC 73

5.3 AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL (2^3) 74

6 CONCLUSÕES 81

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 82

REFERÊNCIAS 83

APÊNDICE 102

APÊNDICE A – Dados para gráfico e cálculo do grau de desacetilação. 102

APÊNDICE B – Dados das condições climáticas no dia de coleta de água bruta do manancial do Rio Paraíba do Sul 104

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação quanto à disponibilidade mundial de água tem exigido nova consciência em relação à utilização deste recurso natural (SANTOS; POLEDNA, 2005). Este fato ocorre devido à má utilização do recurso aliado à crescente demanda, o que vem chamando a atenção de especialistas e autoridades no assunto, pelo evidente decréscimo da disponibilidade de água limpa em todo o planeta (ALLEGRE *et al.,* 2004; UNESCO, 2015).

A água é uma substância essencial para a vida do homem e dos demais seres vivos que habitam o nosso planeta. Constitui-se em um recurso natural finito, dotado de valor econômico e social. O planeta é constituído por aproximadamente 70% de água, contudo, apenas 3% é água doce e destes, apenas 0,3% se apresenta em estado líquido disponível (TUNDISI, 2003; UNESCO, 2012).

Cerca de um terço da água que flui anualmente para o mar pode ser utilizada pelo homem e desta quantidade, mais da metade tem destino e pode ser utilizada, de certa forma, para consumo humano. Todavia, parte da água encontrada na natureza encontra-se contaminada por esgoto doméstico e industrial, excesso de nutrientes e pragas de algas. Dessa forma, a disponibilidade *per capita* de água potável de boa qualidade está diminuindo em todos os países desenvolvidos e em desenvolvimento (VILLIERS, 2002; UNESCO, 2015).

Os mananciais de águas sofrem modificações em suas características naturais devido a sua exposição ao ambiente e, principalmente, pela ação antrópica. O desmatamento e o lançamento de efluentes domésticos e industriais são os principais responsáveis pela degradação e contaminação dos recursos hídricos usados para o abastecimento público e para manter a qualidade da água tratada, uma Estação de Tratamento de Água (ETA), pode passar por mudanças na sua estrutura física, como também nos produtos químicos utilizados (CONSTANTINO, 2009).

Os tratamentos convencionais de água compreendem basicamente as etapas de coagulação, normalmente com sais inorgânicos, sedimentação, filtração e desinfecção, objetivando, dentre outros aspectos, a remoção de odores e compostos que afetam o gosto da água tratada. No processo de tratamento, as etapas de coagulação e floculação

caracterizam o início do tratamento químico e exercem influência sobre as fases subsequentes. Essa sequência é amplamente utilizada e apresenta desempenho considerado satisfatório principalmente em relação a remoção de turbidez e cor na obtenção de água potável (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; OLIVER e RIBEIRO, 2014).

O sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais amplamente utilizados em tratamentos de água e de águas residuais convencionais por seu baixo custo, bom rendimento, facilidade de utilização e disponibilidade. No entanto, a eficiência de desidratação do lodo gerado é dependente do pH necessitando, quando necessário, de ajustes com outros produtos químicos. Além disso, o uso de sulfato de alumínio é preocupante devido a sua toxicidade quando em altas concentrações na água podendo ter implicações na saúde humana. Com isso a utilização de coagulantes ecológicos apresenta-se como uma alternativa interessante para tratamento de águas residuais (BRATBY, 2007).

Por cerca de quatro décadas, os polímeros sintéticos comerciais têm sido utilizados nos processos de coagulação/floculação para o tratamento de água (STECHEMESSER; DOBIÁŠ, 2005; BOLTO; GREGORY, 2007; BRATBY, 2007). Em comparação com o sulfato de alumínio, algumas das vantagens destes polímeros são: dosagem inferior do coagulante, aumento na taxa de separação das fases sólida e água o que resulta em aglomerados de maior tamanho, melhor eficiência a baixas temperaturas, menor volume de lodo, menor aumento na carga iônica da água tratada, processo menos dependente do pH e nível reduzido de alumínio na água tratada. Os polímeros também melhoram a sedimentação e aumentam a tenacidade dos flocos. No entanto, apesar dos polímeros serem solúveis em água podem apresentar problemas como custos elevados, falta de biodegradabilidade e toxicidade. É importante notar que o uso de polieletrólitos é também uma fonte de debate, pois contaminantes de polímeros sintéticos utilizados no tratamento de águas e águas residuais, geralmente, surgem a partir de monômeros residuais, tais como a acrilamida, a etilenoimina e trimetilolmelamina; produtos químicos utilizados para produzir as unidades de monômero tal como a epicloridrina, formaldeído e dimetilamina e subprodutos da reação dos polímeros em água (STECHEMESSER; DOBIÁŠ, 2005; BOLTO; GREGORY, 2007; BRATBY, 2007).

As formas comerciais de floculantes orgânicos sintéticos pode também conter produtos tóxicos em seus aditivos. Bolto e Gregory (2007) relataram que os polímeros aniônicos e não iônicos, normalmente utilizados, são geralmente de baixa toxicidade, mas polieletrólitos catiônicos são mais tóxicos, especialmente para os organismos aquáticos. A maioria dos polímeros comerciais também é derivada de matérias-primas à base de petróleo, o que torna o processamento químico nem sempre seguro ou ambientalmente amigável. Hoje há um interesse crescente no desenvolvimento de alternativas naturais de baixo custo para polieletrólitos sintéticos (CRINI, 2005; SHARMA; DHULDHOYA; MERCHANT, 2006; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008). Diversos produtos biológicos têm sido propostos e estudados como coagulantes e floculantes eficazes para a substituição de materiais convencionais (CHEN; LIAN, 2004; DENG; YU; TING, 2005; MAXIMOVA; DAHL, 2006). Alguns desses produtos incluem os biopolímeros (amidos, quitosana, alginatos) e os materiais produzidos por microrganismos, incluindo bactérias, fungos e leveduras (WANG *et al.,* 2007). Comparado com os floculantes químicos convencionais, os biofloculantes são polímeros biodegradáveis e não tóxicos, sem possibilidade de poluição secundária (AREVALO *et al.,* 2003). Por conta disso acredita-se que o uso de biofloculantes tenderá a aumentar em substituição aos polieletrólitos que apresentam problemas de toxicidade (SHARMA; DHULDHOYA; MERCHANT, 2006; BRATBY, 2007).

Estudos têm sido realizados quanto a utilização de coagulantes biopoliméricos alternativos aos coagulantes químicos para a produção de água potável (VIEIRA *et al.,* 2010), visando a melhoria do processo, permitindo a redução do lodo gerado e a ausência de metais no mesmo. Comparado aos coagulantes químicos convencionais, os biopolímeros são biodegradáveis e não produzem nenhuma poluição secundária. Esses materiais podem ser aplicados a alimentos, processos de tratamento de águas residuais e abastecimento (MORAES, 2004).

Próximo a faixa usual de pH da água (5-9) as partículas coloidais quase sempre possuem uma carga de superfície negativa e, por isso, são frequentemente estáveis e resistentes à agregação. Os coagulantes são utilizados para desestabilizar essas partículas provocando um aumento da força iônica e redução no potencial zeta com diminuição da espessura da parte difusa da camada dupla elétrica ou adsorvendo especificamente íons com carga contrária para neutralizar as partículas. Estudos mostram que os biofloculantes

podem desempenhar essas funções, por apresentarem estruturas macromoleculares com grande variedade de grupamentos funcionais que podem interagir com os contaminantes (CRINI, 2005; SHARMA; DHULDHOYA; MERCHANT, 2006). Em particular, a quitosana é um biofloculante promissor para fins ambientais e de purificação, como relatado em patentes (LAUE; HUNKELER, 2001; REN *et al*., 2003). Apresenta vantagens sobre sulfato de alumínio, como a biodegradabilidade e ausência de produtos químicos tóxicos no lodo gerado nos tanques de decantação. Ela é considerada biodegradável e degradada pela microflora (TOZAKI *et al.,* 1997; BORDIN, 2014) e não tóxica, com sua dose oral letal $LD_{50} > 16$ g/Kg. Sendo assim, o seu uso no tratamento de água não traz problemas a saúde e diminui problemas ambientais causados pelo lodo gerado. Além da quitosana, estão sendo muito utilizados como coagulantes os polímeros catiônicos orgânicos preparados a partir de produtos naturais, como o tanino extraído da *Acacia mearnsii* de Wildemann, ou acácia negra, planta de origem australiana, cujo cultivo vem aumentando no Brasil para estimular a utilização de madeira sustentável no ao tratamento de águas (MANGRICH *et al.,* 2013).

Dentre os coagulantes biopoliméricos, os compostos derivados de taninos vegetais têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes e águas destinadas ao consumo humano. Taninos são como moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais (CASTRO-SILVA *et al*., 2004), sendo eficientes na remoção de partículas presentes na água. Em apoio ao exposto anteriormente, as indústrias que utilizam a madeira do eucalipto são grandes geradoras de resíduos de cascas, surgindo a opção de extração de tanino da casca desta árvore. O *Eucalyptus urograndis* vem se tornando importante para a economia brasileira pela sua participação na produção de celulose. A concentração de tanino na casca é maior em comparação com outras partes da árvore, como raízes, folhas e sementes. Uma maneira de valorizar essa parte do eucalipto é a extração de tanino e posterior transformação em coagulante vegetal. Justifica-se, portanto, o desenvolvimento de uma técnica de extração de tanino a partir da casca de eucalipto (CARNEIRO, 2001).

Em relação ao lodo gerado no processo de tratamento de água, estudos indicam que, ao contrário do lodo gelatinoso e volumoso oriundo do uso do sulfato de alumínio, o lodo formado pelo uso de coagulantes biopoliméricos é efetivamente mais denso e fácil de ser

desidratado, facilitando, assim, seu manuseio e a sua disposição (LAUE; HUNKELER, 2001; REN *et al*., 2003).

Desta forma, o presente trabalho tem como enfoque desenvolver um composto à base de quitosana comercial (QTS_c) e taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* (TAN) na presença de Tripolifosfato de Sódio (STP) e avaliar as propriedades do produto obtido como agente de coagulação no tratamento de água bruta com baixa turbidez (100-110 NTU).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁGUA: DISPONIBILIDADE E QUALIDADE

A preocupação com a água está, recentemente, relacionada especificamente à sua escassez em algumas regiões do planeta (DEFRA, 2008) bem como com sua qualidade em outras regiões onde sua disponibilidade é maior. O mau uso e uma gestão inadequada deste recurso comprometem a qualidade, principalmente para o abastecimento da população (NATIONS, 2009; MENEZES *et al.,* 2013). Vale lembrar também que diversas doenças têm sua origem na água contaminada e representam mais da metade das internações hospitalares na rede pública de saúde (RICARDO; CAMPANILI, 2007; JIMENEZ; ASANO, 2008).

De acordo com Brasil (2006), a vazão média anual dos rios brasileiros é de 179.000 m^3/s, o que corresponde a 5.660 km^3/ano. Considerando que a disponibilidade mundial de recursos hídricos de água doce superficial é de 1,5 milhão de m^3/s (44.000 km^3/ano), verifica-se que o Brasil possui, aproximadamente, 13% da disponibilidade mundial. Porém essa quantidade não está distribuída de forma regular, pois onde há a maior disponibilidade do recurso não se encontra a maior população do país (MORAES; JORDÃO, 2002). De acordo com o Ministério das Cidades através do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, em 2008, 94,7% da população brasileira foi atendida com água, e cerca de dois bilhões de reais foram investidos nesse setor. Por sua vez, outra informação preocupante é o índice de esgoto tratado que foi de apenas 34,6% em 2008, de acordo com a mesma fonte.

A distribuição relativa do consumo de água no Brasil refere-se aos principais indicadores tais como: indústria, população rural, população urbana, animal e irrigação. Observa-se a supremacia do uso da água para irrigação com 46%, resultado das atividades agrícolas (DI BERNARDO; SAGOBAL-PAZ, 2008).

Durante séculos, os diferentes usos da água pelo homem aumentaram excessivamente, o que ocasionou expressiva degradação do meio ambiente. Pode-se considerar que a deterioração das fontes de água está relacionada com alguns fatores como o crescimento populacional, aumento do custo com energia elétrica, diversificação

das atividades agrícolas, aumento da urbanização e intensificação das atividades humanas nas bacias hidrográficas (MORAES; JORDÃO; LEVIN *et al.,* 2002; BARROS, 2009; GREY *et al.,* 2013).

A contaminação de águas superficiais pode constituir um risco para os suprimentos de água causada pela penetração de poluentes no aquífero, podendo ser transportados para os mananciais de água a ser tratada. Portanto, o aumento de alternativas para o tratamento de água e remediação de poluentes se torna desafio para a complementação ou substituição das tecnologias existentes (QU *et al.*, 2012; MUSICO *et al.,* 2014).

2.1.1 PADRÕES DE POTABILIDADE

A poluição química da água é cada vez mais frequente e é uma consequência de diversos fatores, tais como a sua excessiva coleta para uso nos rios, sua reutilização e as diversas descargas geradas pelos sólidos dissolvidos, o que mostra a necessidade de tratamentos (SOUZA, 2012). De acordo com Costa (2007), a qualidade da água está relacionada com a sua utilização por meio de padrões mínimos exigidos. Destinada ao consumo humano, a água deve atender a certos requisitos, o que varia com as diferentes realidades. Antes de chegar ao consumo humano, a água pode conter impurezas com características física, química e microbiológica até níveis não prejudiciais ao ser humano, os quais são delimitados por órgãos de saúde pública e caracterizados como padrões de potabilidade.

No Brasil em 1977, através da Portaria nº 56/Bsb do Ministério da Saúde foi estabelecido o primeiro padrão de potabilidade definindo limites máximos de algumas características físicas, químicas e biológicas das águas para consumo humano. Algumas recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS) tornam-se mais restritivas em 1990, com o surgimento da Portaria 36 que aumenta o número de parâmetros para controle da água (LIBÂNIO, 2010).

Em junho de 2003, foi instituída a Secretaria de Vigilância em Saúde dentro do Ministério da Saúde, o que culminou em uma nova portaria, a nº 518 de março de 2004. Além dos padrões de potabilidade a Portaria nº 518/2004 estabeleceu procedimentos e

responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano (LIBÂNIO, 2010).

Os novos padrões de potabilidade indicam a preocupação com a presença de novos contaminantes orgânicos e inorgânicos, pois são surtos e eventos de contaminação que proporcionam as revisões dos padrões de potabilidade da água para consumo. Dentro deste contexto verifica-se que estas revisões estão dentro de duas premissas básicas: maior número e valores máximos permissíveis mais restritivos para alguns parâmetros de controle e aspectos relacionados à vigilância da qualidade de água para consumo humano estabelecidos atualmente pela Portaria 2914 de 2011 (BRASIL, 2011).

2.1.2 RESOLUÇÕES: CONAMA Nº 357/2005 E Nº 430/2011

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou em março de 2005, a Resolução nº 357, classificando as águas doces (classe I, II, III e IV), salobras e salinas do Brasil. Esta Resolução também estabelece valores máximos de parâmetros de qualidade para cada classe, e exige mais de setenta parâmetros de qualidade, sendo alguns quantificados somente em laboratórios bem especializados.

A Resolução nº 357 representou um grande avanço em relação à Resolução nº 20 de 1986, pois incluiu alguns parâmetros como: *Escherichia coli*, concentração de *clorofila A,* densidade de cianobactérias, cor verdadeira, entre outros.

Recentemente o CONAMA publicou a Resolução nº 430 em maio de 2011, que dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão de lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando e complementando a Resolução nº 357/2005 do mesmo órgão. A principal alteração que esta nova Resolução apresenta diz respeito às condições e padrões de lançamento de efluentes. Por exemplo, inclui alguns parâmetros orgânicos como: benzeno (1,2 mg/L), tolueno (1,2 mg/L), xileno (1,0 mg/L), estireno (0,07 mg/L) e etilbenzeno (0,84 mg/L). Também apresenta novas definições, tais como (BRASIL, 2011):

- Capacidade suporte do corpo receptor: valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seu uso determinado pela classe de enquadramento;
- Concentração de efeito não observado (CENO): maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente não significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos em um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio.

Por fim esta nova Resolução nº 430 dá um prazo de três anos aos empreendimentos e demais atividades poluidoras para se adequarem às novas condições e padrões novos ou mais rigorosos estabelecidos pela norma.

2.1.3 POLUIÇÃO DOS MANANCIAIS

A poluição da água indica a ocorrência de alterações prejudiciais ao meio aquático e quando tais alterações colocam em risco a saúde dos elementos da biota ou do ser humano que dele faz uso, a poluição passa assim a denominar-se contaminação (LIBÂNIO, 2010).

Os mananciais são os componentes de maior relevância no sistema de abastecimento de água, com influência direta na quantidade e qualidade da água a ser captada, tratada e distribuída (DI BERNARDO; SAGOBAL-PAZ, 2008). Estes mananciais sofrem com a poluição devido aos despejos dos esgotos domésticos e industriais, esgotos pluviais agregados com resíduos sólidos urbanos e escoamento superficial que drenam áreas agrícolas tratadas com pesticidas ou outros compostos orgânicos (MORAES; JORDÃO, 2002). Portanto, métodos adequados de tratamento de água levam a utilização sustentável e racional dos recursos hídricos existentes, recuperando suas características microbiológicas e físico-químicas (BETTEGA *et al.,* 2006).

2.1.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA: ASPECTOS GERAIS

Desde os primórdios, o ser humano busca intuitivamente o condicionamento da qualidade de água a padrões que evoluíram de aspectos visuais ou organolépticos até, atualmente, ao controle e definição de limites em níveis de concentração de traços para alguns constituintes. Há séculos, médicos e filósofos recomendavam a exposição da água à luz solar, filtração em areia e carvão vegetal e com armazenamento em recipientes de cobre. Recentemente a desinfecção pode ser obtida por diversas metodologias como: oxidação química, ação oligodinâmica de metais e radiação ultravioleta, remoção de matéria orgânica e compostos químicos pela adsorção em carvão ativado e a remoção de sólidos suspensos por filtração em leito de areia com suporte de pedregulhos seguida de desinfecção (SYMONS, 2006).

Nos últimos quarenta anos podem ser listadas algumas tendências de desenvolvimento de tecnologias de tratamento (TRUSSEL, 2006):

- os padrões microbiológicos baseados em bactérias indicadoras evoluíram para vírus e protozoários;
- a turbidez foi complementada por contagem de partículas;
- intensificação de estudos e pesquisas sobre compostos químicos sintéticos e subprodutos da desinfecção e oxidação;
- preocupação com lixiviação de contaminantes das tubulações e unidades para água potável;
- instalação de unidades de filtração em membranas de baixa e alta pressão;
- uso do ozônio como oxidante e desinfetante primário, oxidação avançada e fotólise por radiação UV.

A Tabela 1 mostra a evolução dos processos e sistemas de tratamento que ocorreu do século XV a.C. até a década de 1970.

Tabela 1 – Eventos relacionados a tecnologias de tratamento de água para abastecimento.

Tempo	*Evento*	*Autor*	*País*
Século XV aC	Sedimentação em jarros	-	Egito
Século V aC	Filtração por peneiramento em tecidos	Hipócrates	Grécia
Ano 1680	Invenção do microscópio, descoberta	Van Leeuwenhok	Holanda
Ano 1685	Projeto de filtro multi estágios em	Porzio	Itália
Ano 1745	Patente de filtro de esponjas	Amy	França
Década 1750	Experimentos com abrandamento	Home	Escócia
Década 1780	Construção de precursor dos filtros	Lancashire	Inglaterra
Ano 1791	Concessão de 1ª patente para filtros	Peacock	Inglaterra
Ano 1804	Construção da 1ª planta de filtração em	Gibb	Escócia
Ano 1827	Circulação de panfleto contra consumo	-	Inglaterra
Ano 1830	Funcionamento do 1° filtro de areia,	Simpson	Inglaterra
Década 1830	Remoção de odor com oxidante	-	Inglaterra
Ano 1869	Publicação de livro: filtros em sistemas	Kirkwood	EUA
Ano 1872	Construção de filtro lento de areia,	-	EUA
	Descoberta do bacilo *Mycobacterium*	Koch	Alemanha
Ano 1882	Introdução da tecnologia de filtração	-	EUA
Ano 1883	Estudo sobre poluição da água	NBH	EUA
Ano 1895	Pesquisa pioneira sobre filtração.	Hazen	EUA
Ano 1896	Eliminação de epidemia de febre	-	Iugoslávia
Ano 1897	Instalação de planta de abrandamento	-	Canadá
Ano 1902	Instalação de sistema de desinfecção	-	Bélgica
Ano 1906	Experimentos com ozônio, Nova	-	EUA
Ano 1908	Comprovação da ação do hipoclorito	-	EUA
Ano 1910	Aprovação judicial do sistema de	-	EUA
Ano 1924	Uso de CAP para remoção de sabor e	Baylis	EUA
Ano 1940	Instalação de planta de dessalinização	-	EUA
Ano 1965	Instalação de planta de dessalinização	-	EUA
Ano 1974	Aprovação do ‘Safe Drinking Water	-	EUA

FONTE: Adaptada de SYMONS (2006), TRUSSELL (2006)

As tecnologias de tratamento podem ser classificadas em dois grandes grupos: as de ciclo completo ou convencionais que incluem todas as etapas tradicionais do processo: coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção e as de filtração direta – filtração ascendente e descendente, dupla filtração e filtração lenta, seguida de desinfecção, que dispensa as etapas de coagulação/flotação e floculação. Mesmo após 31 anos da publicação do artigo que avaliou diversas técnicas de tratamento, Kawamura (1985) demonstrou que a tecnologia convencional e filtração direta apresenta diversas desvantagens em relação à dupla filtração, condições mantidas atualmente. A Tabela 2 resume as principais vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de água do tipo dupla filtração com e sem decantação, filtração direta e do tipo convencional ou ciclo completo.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de água

Tecnologia	***Vantagens***	***Desvantagens***
Dupla filtração (DF)	Menor consumo de coagulante e produção de lodo (2)	Pouca experiência operacional (2)
	Pré-filtração remove 50% SST (1) (2)	Menor flexibilidade operacional (2) Dificuldade na lavagem dos pré-filtros (DFI, ar, ar-água) (1) (2)
	Menor área requerida (2)	Suscetível a mudanças bruscas na qualidade do efluente (2)
	Maior facilidade operacional em relação a FD (1) (2)	Aplicação limitada (2)
	Economia de 20% no custo de implantação (2)	Processo pouco avaliado em escala real (1)
	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta (1)	Duas baterias de filtros produzem mais resíduos (1) (2)
	Flexibilidade (1) (2)	Maior perda de carga ao longo da planta (1) (2)
Filtração direta (FD)	70% de redução na produção de lodo	Aumento frequência para lavagem dos filtros
	70% de redução no consumo de coagulante	Suscetível a mudanças bruscas de qualidade do efluente
	Economia de 20% no custo de implantação	Pequena faixa de dosagem de coagulante
Convencional ou ciclo completo (CC)	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta	Elevado custo de implantação
	Flexibilidade	Maior consumo de coagulante
	Confiabilidade	
	Facilidade operacional	Maior produção de lodo

(1) DF tipo 1: coagulação, floculação, sedimentação curta, pré-filtração; (2) DF tipo 2: coagulação, pré-filtração e filtração. FONTE: Adaptada de KAWAMURA (1985)

A operação de uma instalação e os custos de investimento do tratamento e água para o abastecimento estão diretamente relacionados à qualidade de água bruta, uso do manancial, estados de conservação e às medidas de controle praticadas no sistema de abastecimento. Na Tabela 3 mostra-se a classificação de forma qualitativa dos diversos processos de tratamento, baseada na complexidade tecnológica, ou seja, quanto mais elevada a classificação, maiores são os custos e mais complexos são os processos, desde a elaboração do projeto técnico e obras de implantação até a fase de operação e manutenção (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

Tabela 3 – Processos de tratamento em função de sua complexidade

Classificação	*Processo de tratamento*
1	Cloração simples (desinfecção) Filtração rápida e lenta
2	Pré-cloração (oxidação química) e filtração Aeração
3	Coagulação química Otimização da coagulação para controle de SPO
4	Adsorção (coluna de CAG; dosagem de CAP) Troca iônica
5	Ozonização (desinfecção ou oxidação)
6	Oxidação avançada Membranas de filtração

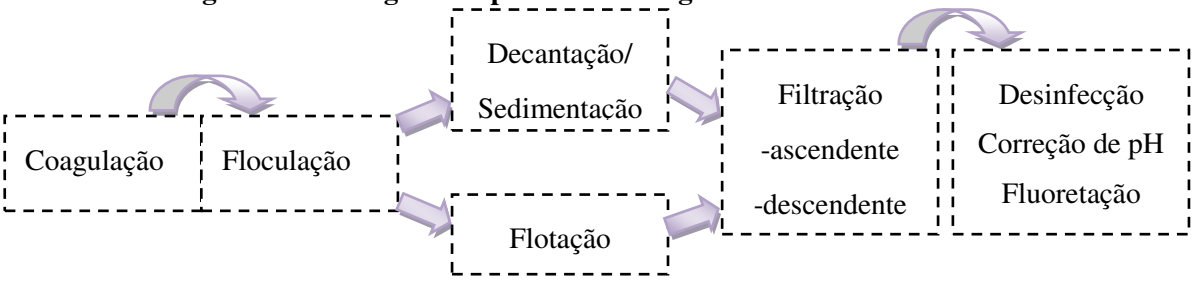
Legenda: SPO – subprodutos de oxidação; CAG – carvão ativado granular; CAP – carvão ativado pulverizado. FONTE: Adaptada e modificada de World Health Organization (2004)

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), do ponto de vista tecnológico, a água de qualquer qualidade pode ser teoricamente, transformada em água potável, porém os custos envolvidos e a confiabilidade na operação e manutenção podem inviabilizar o uso de determinado curso d'água como fonte de abastecimento.

Para Libânio (2010), o tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias nocivas à saúde humana. As tecnologias de tratamento de água devem conciliar alguns objetivos como: menor custo de implantação, operação e manutenção, e gerar o menor impacto ambiental nas áreas circunvizinhas. Porém, as características da água bruta são os principais fatores intervenientes na definição da tecnologia a ser empregada.

Para a potabilização das águas naturais, as tecnologias de tratamento, basicamente dividem-se em três fases: clarificação, filtração e desinfecção. Sendo assim pode-se afirmar que a etapa de clarificação engloba a coagulação, floculação e sedimentação/flotação. Em seguida à filtração cabe essencialmente a remoção de sólidos dissolvidos e microrganismos. Por fim, a desinfecção serve para inativar os microrganismos ainda presentes, como bactérias e vírus (LIBÂNIO, 2010). O esquema descrito está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional



Fonte: Adaptado de LIBÂNIO (2010)

2.2 COLÓIDES

Por volta de 1860, Thomas Graham observou a lenta difusão, em solução, de algumas substâncias, como: goma arábica, gelatina, albumina, amido, determinados microrganismos, algas, etc. Graham observou, também, que estas substâncias não dialisavam (separação por membranas semipermeáveis). Atualmente, entende-se que esse gradiente na capacidade de atravessar poros de uma membrana e na velocidade de difusão deve-se às diferenças de tamanho das moléculas do soluto. Estas substâncias foram conhecidas como coloides. Alguns coloides são constituídos de moléculas bem definidas, de massa molecular constante e com forma molecular específica, que permitem agrupar-se num retículo cristalino (PAULING, 1969).

Do ponto de vista energético algumas partículas coloidais são termodinamicamente estáveis e denominados coloides reversíveis, incluindo moléculas de detergente ou sabão (micelas), proteínas, amidos e alguns polímeros de cadeia grande. Outros coloides, como

argilas, óxidos metálicos, microrganismos, etc., estão sujeitos à coagulação. Em tratamento de água, é muito comum referir-se aos sistemas coloidais como hidrófobos quando repelem a água, e hidrófilos quando apresentam afinidade com a água (DI BERNARDO, 1993).

- COLOIDES HIDRÓFILOS: compostos de grupos polares que atraem para si moléculas do meio dispersante, formando uma película que exerce ação protetora, tornando o coloide bastante estável. Sendo sabões e detergentes pertencentes a este grupo, quando dispersos em água.

- COLOIDES HIDRÓFOBOS: a fase dispersa é constituída de material insolúvel em água devido à alta incidência de grupos apolares. Esses coloides, geralmente, ocorrem em maior quantidade que os hidrófilos em águas destinadas a abastecimento (AZEVEDO et al., 1979).

2.3 POTENCIAL ZETA (ζ)

Partículas e contaminação microbiológica são interferentes na qualidade do abastecimento de água em todo mundo sendo este fato relativo à intervenção humana por contaminantes biológicos, orgânicos e inorgânicos e catástrofes naturais e vulnerabilidade dos mananciais. Por este motivo, deve-se buscar como objetivo a melhoria no sistema de coagulação das Estações de Tratamento de Água para remoção ou inativação dos patógenos e outras partículas contaminantes. As impurezas de águas residuais são principalmente aniônicos, devido ao efeito de eletroforese em águas cujo pH se encontre entre 5 a 10. Os coloides, por sua vez, apresentam carga negativa devido a adsorção seletiva de íons eletronegativos. Dessa forma, normalmente são adicionadas substâncias catiônicas para neutralização da carga. A introdução de quantidades ótimas de aditivos catiônicos para a neutralização da carga do sistema possibilita a melhoria da eficiência na remoção de contaminantes em complementação à operação de sedimentação ou de filtração. A medição do potencial zeta (ζ) proporciona uma ferramenta importante para a

quantificação da concentração ótima de aditivos de carga oposta, necessários para otimizar a coagulação dos contaminantes da água bruta (BILLICA; GERTIG, 2006).

Para a aplicação no tratamento de água, partículas carregadas eletricamente devem ser sempre consideradas com partículas estáveis e, portanto, indesejáveis. O objetivo é a redução da carga elétrica da superfície dos contaminantes com aditivos de carga elétrica oposta até o ponto que a carga na superfície dos contaminantes seja próxima de zero. Os aditivos de carga oposta (agentes de coagulação ou coagulantes catiônicos) são adsorvidos pela superfície das partículas aniônicas. Quando o complexo partícula/coagulante apresenta pouca ou nenhuma carga, o potencial zeta aproxima-se de zero (denominado ponto de carga zero). Se não houver força de repulsão, a estabilidade das partículas não se manterá, resultando em sua agregação e sedimentação (BILLICA; GERTIG, 2006).

Os dados do potencial zeta em conjunto com a turbidez proporcionam um método para:

(1) Monitorar a estabilidade da partícula que varia ao longo do tempo;
(2) Identificar as condições máximas de agregação das partículas e condições de floculação (BILLICA; GERTIG, 2006; MÖCKEL *et al*. 1998).

A qualidade da água pode variar significantemente com o tempo devido a diversos fatores previamente discutidos, portanto, estas medições fornecem uma metodologia para avaliar continuamente os parâmetros do processo para que se tenha resposta rápida quando altas variações na qualidade ocorrerem (BILLICA; GERTIG, 2006; MÖCKEL *et al*. 1998).

Para explicar os comportamentos eletrocinéticos dos coloides, Gouy e Stern propuseram a teoria da dupla camada (BILLICA; GERTIG, 2006; MÖCKEL *et al*. 1998).

Tomando-se uma superfície plana carregada negativamente, em contato com um líquido que contenha íons positivos e negativos dissolvidos, haverá um acúmulo de cargas positivas, próximo às paredes (camada compacta) e, enquanto se afasta da mesma, o número de íons de cargas opostas tende a se igualar (camada difusa). A distribuição de cargas na interface sólido/líquido é diferente do que na solução de grandes quantidades. É geralmente aceito o modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) que descreve esta distribuição de carga, conforme mostrado na Figura 2 (MÖCKEL *et al*. 1998).

Stern formulou a hipótese de que as camadas se assemelhariam a condensadores, onde a capacidade total dos mesmos em série seria (MÖCKEL *et al*. 1998):

$$C_t = \frac{C_m C_d}{C_m + C_d} \qquad (1)$$

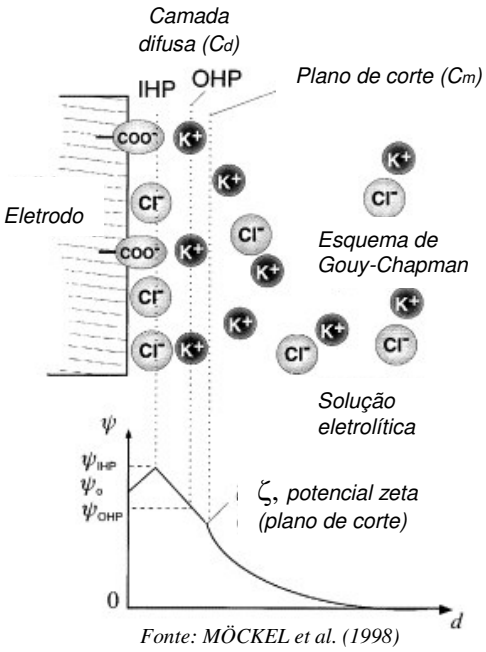
Onde:

C_t = capacidade total;

C_d = capacidade do condensador constituído pela camada difusa;

C_m = capacidade do condensador constituído pela partícula e o início da camada difusa.

Figura 2 – Representação esquemática da distribuição de carga na interface sólido / líquido de acordo com o modelo GCSG.



Fonte: MÖCKEL et al. (1998)

Stern considerou que C_m era aproximadamente constante e que C_d dependia fortemente da concentração do eletrólito, presente no líquido.

Recentemente, Johnson e Alexander definiram o potencial zeta como a energia requerida para se trazer uma carga unitária, desde o infinito até o plano de cisalhamento, sendo o plano de cisalhamento aquele que separa a partícula do resto da dispersão (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Helmholts, como Stern, compara a dupla camada a um condensador de cargas iguais e opostas, distanciadas de δ.

Supondo-se q a carga das partículas e ζ o Potencial Zeta, tem-se, de acordo com a eletrostática:

$$\zeta = 4\pi q \frac{\delta}{D_c} \qquad (2)$$

Dc = constante dielétrica

O Potencial Zeta é proporcional à velocidade de eletroforese, como mostra a Equação (3) de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi v \eta}{H_p D_c} \qquad (3)$$

η = viscosidade absoluta da água, em poises.

Hp = gradiente de potencial, em V/ cm

Podemos resumir então, que o Potencial Zeta é uma medida da estabilidade de uma partícula e indica o potencial que se requer para penetrar a camada de íons que envolvem a partícula, com a finalidade de desestabiliza-la. Um Potencial Zeta alto indica que a partícula é mais estável. Do ponto de vista eletrostático, o propósito da coagulação, é reduzir o Potencial Zeta por adição de íons específicos e induzir a desestabilização das partículas. A coagulação acontece por (DI BERNARDO; DANTAS, 2005):

a) Diminuição do Potencial Zeta por adição de um eletrólito catiônico forte que deve reduzir as forças repulsivas, permitindo que as ações das forças atrativas de Van Der Waals promovam a aglomeração. As dosagens do eletrólito dependem da concentração de coloide.

b) A adição de um eletrólito catiônico e um álcali, da qual resulta a formação de um hidróxido. As partículas se adsorvem sobre a superfície do coloide, formando uma película.

c) Aglomeração devido à adição suficiente de um polieletrólito catiônico para abaixar o Potencial Zeta até zero. Acontecem forças de atração e o grande tamanho das cadeias poliméricas e suas pontes de união, acabam unindo os coloides entre si.

d) Sistemas de coagulação, com polieletrólitos catiônicos e aniônicos.

e) Aglomeração de coloides negativos com um polieletrólito aniônico ou catiônico.

No tratamento de água, o potencial zeta por muitos anos está ajudando na determinação de dosagens ótimas de coagulante (LETTERMAN, 1999; SHARP *et al.,* 2005). Dentel (1991) forneceu referências em seu trabalho quanto à variabilidade do potencial zeta em intervalos predefinidos para a remoção da turbidez ótima para águas com intervalos de -4 à +3, de -5 à +5 e -13 à +13 mV. Estudos em bancada e escala piloto demonstraram que a operação dentro da faixa de potencial zeta de -10 à +5 mV pode minimizar a quantidade de contaminantes medida pela quantidade residual de carbono orgânico total (COT) (SHARP *et al.,* 2005). Geralmente, os compostos que contribuem em grande parte na quantidade de COT são os compostos de substâncias húmicas, que são naturalmente substâncias polieletrolíticas de baixo a moderado peso molecular. Estas substâncias são derivadas dos solos, produzidas na água ou por acúmulo de sedimentos pela decomposição natural de vegetais. Valores altos de Carbono Orgânico Total e de particulados demandam grandes quantidade de coagulantes, portanto, as condições de trabalho de uma Estação de Tratamento de Água devem ser específicas ao local e serem determinadas empiricamente (SHARP *et al.,* 2005).

2.4 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

No tratamento de água e esgoto, o processo de coagulação/floculação é um processo unitário importante no qual diversas partículas na água se agregam para se tornarem flocos maiores que podem ser removidos pelos processos subsequentes, como decantação ou flotação e sedimentação (WANG, 2008; WEI, 2009; FIGUEIREDO, 2009; ZHAO, 2010).

Coagulação-floculação é um processo fundamental no tratamento de água para torná-la potável. Embora eficaz, a sua aplicação é responsável por aproximadamente 5% das despesas operacionais em obras de estações de tratamento de água (NIQUETTE *et al.,* 2004). Normalmente esses custos estão atribuídos a utilização de combinados de coagulantes e ajuste de pH com a adição de produtos químicos, somado ao custo relativo à eliminação do lodo resultante ou "resíduos de tratamento de água". Dentro da “indústria de água” no Reino Unido, o consumo anual de coagulante é superior a 0,33 milhão de toneladas (HENDERSON *et al.,* 2009) e a produção de "resíduos de tratamento de água" que excede 0,18 milhões de toneladas (PAN *et al.,* 2004), custando em torno de £ 40 milhões e £ 8 milhões, respectivamente, em 2015. A questão é refletida globalmente: a produção de lodos de sistema hidráulico anual de dosagem alumínio sozinho ultrapassa 730 milhões de toneladas nos EUA (PRAKASH; SENGUPTA, 2003) e no Japão, o tratamento de água potável produz 0,3 milhões de toneladas de sólidos secos (FUJIWARA, 2011).

2.4.1 FASES DE COAGULAÇÃO

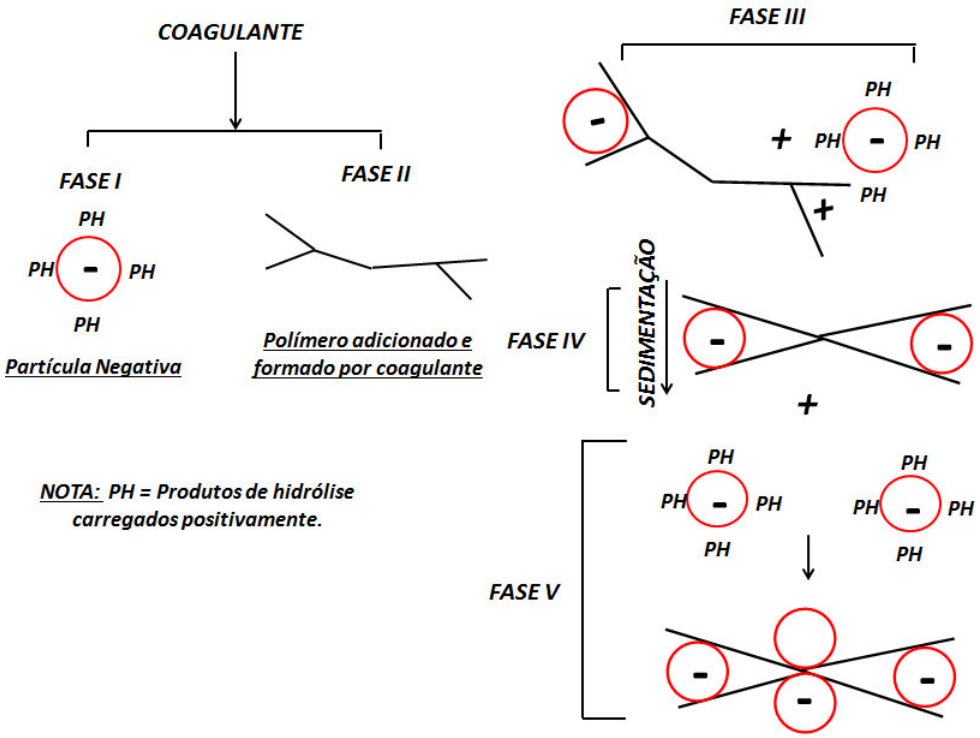
Os coloides, em função do pH do meio, apresentam carga superficial, a qual dificulta a sua aglomeração e posterior remoção. O processo de coagulação tem como objetivo promover a neutralização destas cargas. Para que ela ocorra adequadamente, é preciso caracterizar a água por meio dos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, cor, turbidez, temperatura, potencial zeta, condutividade elétrica, entre outros (DI BERNARDO *et al.,* 2011).

A carga eletrostática das partículas de uma suspensão se refere à carga média das partículas, já que cada uma possui carga distinta. Assim quando se diz que uma suspensão alcançou seu ponto isoelétrico, significa que a média das cargas é zero, pois na realidade existem certas quantidades de partículas com cargas positivas ou negativas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A Figura 3 mostra as cinco fases de coagulação, conforme descritivo:

I. Hidrólises dos coagulantes e desestabilização das partículas coloidais existente na suspensão;
II. Precipitação e formação de compostos químicos que se polimerizam;
III. Adsorção das cadeias poliméricas na superfície dos coloides;
IV. Adsorção mútua entre coloides;
V. Ação de varredura.

Figura 3 – Fases de coagulação.



Fonte: O autor (2015)

Ao se adicionar um coagulante na água, este se hidrolisa e pode produzir a desestabilização das partículas, por simples adsorção específica dos produtos de hidrólise na dupla camada que rodeia os coloides de carga negativa (Fase I). Os produtos da hidrólise dos coagulantes sofrem reações de polimerização e se transformam em longas cadeias com extremos ativos (Fase II). Estas cadeias podem ser facilmente adsorvidas nos sítios vazios, pelos coloides da suspensão (Fase III). Os extremos destas cadeias podem aderir-se a outros coloides que tenham sítios vazios, ligados por cadeias poliméricas (Fase IV). Ao sedimentar estes coágulos esbarram noutras partículas e com um efeito varredura se incorporam a outros coloides.

2.4.2 FLOCULAÇÃO

A floculação é a aglomeração de partículas coagulantes e matéria em suspensão na água, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados "flocos". Ela é efetuada por meio de um processo mecânico ou hidráulico, que produz agitação na água, com o objetivo de criar gradientes de velocidade que causam turbulência capaz de provocar choques ou colisões ou encontros entre as partículas coaguladas, do coagulante escolhido, e as existentes em suspensão e no estado coloidal na água. Estes gradientes, que produzem tensão cisalhante nos flocos existentes, são limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência do cisalhamento destas partículas (LEME, 1979; ZHANG *et al.,* 2011).

O número de encontros por unidade de tempo e volume, entre as partículas, resulta da ação do movimento Browniano, do gradiente de velocidade e da sedimentação diferenciada, resultando na Equação (4) a seguir, proposta por Friendlander (DI BERNARDO, 1993).

$$N_{ij} = K_{ij}\ n_i\ n_j \tag{4}$$

Os encontros permitem a formação de partículas mais densas e de fácil sedimentação, resultando numa melhor qualidade da água clarificada em tratamento. A floculação, consequentemente, além de uma função do gradiente de velocidade criado, também é função do número, tamanho e concentração das partículas (LEME, 1979).

Embora seja eficaz para promover a agregação de partículas e para a remoção de turbidez e materiais orgânicos naturais (MON) durante o processo de coagulação/ floculação (WANG *et al.,* 2004; ZHAO *et al.,* 2008; WANG *et al.,* 2009) alguns coagulantes baseados em alumínio, particularmente alúmen, pode resultar em concentrações elevadas de alumínio residual na água tratada. A ocorrência de alumínio residual em água purificada ou como precipitado no sistema de distribuição de água tem sido considerado como um aspecto indesejável de prática no tratamento e tem sido associada a diversos problemas, incluindo o aumento na turbidez, redução da eficiência de desinfecção, e perda da capacidade hidráulica. Existe uma preocupação considerável em todo o mundo a respeito do nível ideal de alumínio em fontes de água potável e água purificada, porque a ingestão de elevadas concentrações de alumínio residual pode ter potenciais efeitos adversos na saúde humana e representam riscos ecológicos para plantas e alguns animais selvagens (GILLES; CÉCILE, 2003; AGYIN-BIRIKORANG; O'CONNOR, 2009).

Portanto, diferentes floculantes ecológicos são propostas como alternativas para tal tratamento. Recentemente, quitosana e quitina foram aplicadas como floculantes no tratamento de água e outros líquidos (ROBERTS, 1997; OLADOJA; ALIU, 2009; MENKITI; ONUKWULI, 2011).

2.5 QUITOSANA (QTS)

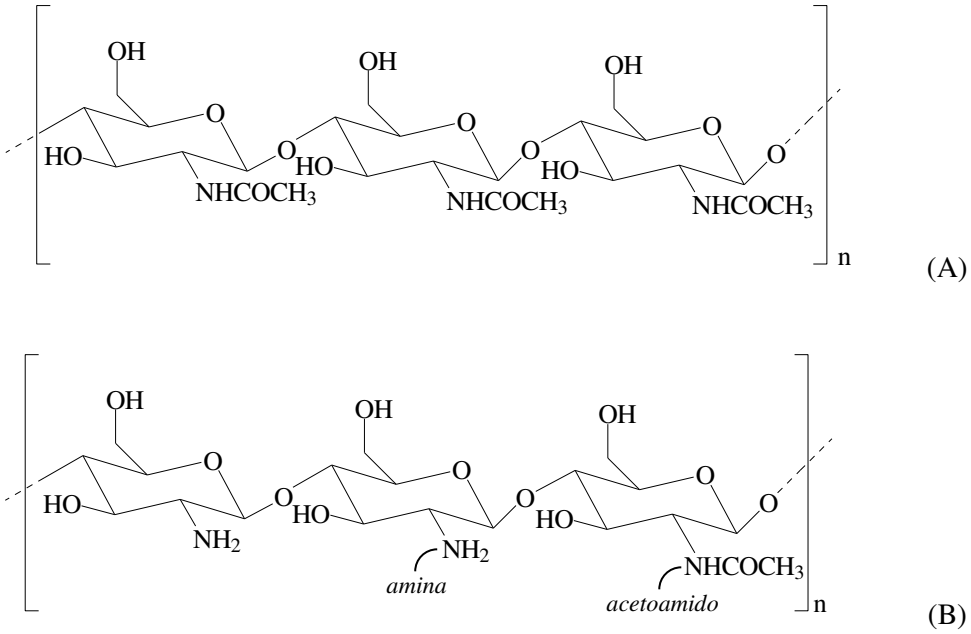
Segundo Streit (2004), a quitosana é um copolímero biodegradável formado a partir de unidades β(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranose e β(1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose. Ocorre naturalmente em alguns fungos, sendo geralmente obtida pela desacetilação da quitina, polissacarídeo encontrado abundantemente na natureza e que constitui os exoesqueletos de insetos e crustáceos (BUMGARDNER *et al.*, 2007; VENKATESAN; KIM, 2010; LOCILENTO, 2012). Sinteticamente a quitosana é

preparada em meio a soluções muito concentradas de hidróxido de sódio (NaOH, 40-50%), o que promove a sua degradação. Nesta reação de hidrólise são removidos todos ou somente alguns grupos acetila da quitina, ocorrendo a liberação de grupos amino que ajudam na natureza catiônica da quitosana resultante. São empregados alguns parâmetros na reação de desacetilação que podem influenciar na distribuição da massa molar, que são: concentração, tempo, temperatura e outras condições da atmosfera (OLIVEIRA, 2006). A quitosana, além de ser abundante e de baixo custo, é também um ótimo adsorvente de metais pesados e possui capacidade de formar complexos com íons de metais de transição, devido à presença de grupos amino em sua estrutura (JANEGITZ *et al*., 2007).

A Figura 4 (A) e 4 (B) apresentam as unidades monoméricas da quitina e quitosana, respectivamente, sendo que a quitosana apresenta um percentual majoritário de grupos amino (NH_2) e um pequeno percentual de unidades acetoamido ($NHCOCH_3$), enquanto a quitina é constituída destes grupos numa ordem percentual inversa. Por esse motivo é solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação (adição de prótons) do grupo amino (NH^{3+}), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais (VENKATESAN; KIM, 2010; LOCILENTO, 2012).

A princípio, a hidrólise dos grupos acetamida da quitina pode ser realizada em meio ácido ou alcalino, mas a primeira condição não é empregada devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida. De fato, mesmo quando realizada em meio alcalino, a desacetilação da quitina raramente é completa, pois quitosanas são obtidas quando a extensão da reação atinge cerca de 60% (ou mais) e o prolongamento da reação, que gera produtos completamente desacetilados, também provoca severa degradação das cadeias poliméricas. O grau de desacetilação pode ser determinado por vários métodos, incluindo a espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de ultravioleta, titulação condutimétrica e outros (VENKATESAN; KIM, 2010; LOCILENTO, 2012).

Figura 4 – Estrutura química: (A) quitina e (B) quitosana.



Fonte: Adaptado de SPIN-NETO (2008)

Segundo Campagna-filho e Signini (2001), os principais fatores que afetam a eficiência da desacetilação e as características das quitosanas obtidas são:

a) temperatura e tempo de reação;

b) concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois de cadeia curta e cetonas são empregadas);

c) razão quitina/álcali;

d) tamanho das partículas de quitina;

e) atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização.

Devido à alta densidade de cargas positivas do polímero, a quitosana atrai e se liga aos lipídeos (moléculas de gordura de densidade negativa) como uma “esponja”. Com o aumento do grau de desacetilação também há aumento da solubilidade da quitosana em meio aquoso, atribuindo-a carga positiva, o que favorece as reações com polímeros aniônicos e em superfícies com carga negativa (TORRES, 2009).

Também apresenta as características de ambos coagulantes e floculantes, em elevada densidade de carga catiônica, longas cadeias de polímero, pontes de agregado e precipitação em condições neutra e alcalina (RINAUDO, 2006; RENAULT *et al.*, 2009).

Algumas das principais áreas de aplicação da quitosana são: diminuição da poluição dos mares advinda da pesca comercial de camarões, lulas e caranguejos (VENKATESAN; KIM, 2010), agricultura (mecanismos defensivos e adubo para plantas), indústria alimentícia (MARICATO, 2010), indústria de cosméticos (ANTONINO, 2007), biofarmacêutica (STREIT, 2004), biomédica (ANTONINO, 2007; SHI; TAN, 2004), tratamento de água (floculante para clarificação, remoção de íons metálicos e redução de odores), tratamento de efluentes industriais (OLIVEIRA, 2006), biorremediação de ambientes poluídos com metais pesados (FRANCO *et al*., 2004), entre outros.

2.6 TANINOS

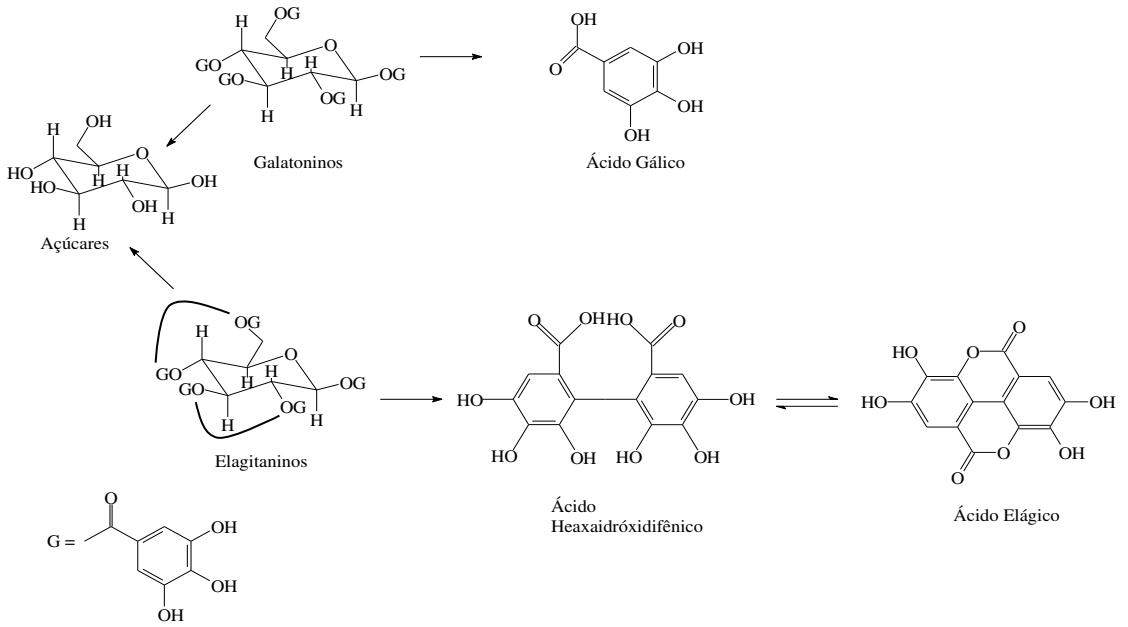
Os taninos são moléculas compostas por anéis aromáticos policíclicos com uma elevada massa molar, na ordem de 500 a 3.000 Daltons (MONTEIRO, 2005). Os taninos são constituídos de pequenas unidades (monômeros), e por isso são considerados polímeros. A cadeia carbônica é longa e são capazes de estabelecer ligações com as partículas presentes na água, aglutinando-as e transformando-as em partículas relativamente grandes (VANACÔR, 2005). Os taninos podem ser classificados em taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

a) **Taninos hidrolisáveis:** Os taninos hidrolisáveis estão presentes em folhas, galhos, cascas e madeiras de várias árvores como: Terminalia, Phyllantus e Caesalpina, dentre outros gêneros. São constituídos de misturas de fenóis simples, tais como o pirogalol e ácido elágico, e também ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares, como a glicose. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas (SOUSA, 2013; JORGE *et al.,* 2001). A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um poliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico

(elagitaninos). A Figura 5 mostra a estrutura química do ácido tânico (tanino hidrolisável).

b) **Taninos condensados (TC) ou proantocianidinas:** são constituídos por unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan 3,4-diols (leucoantocianinas). Os TC podem conter duas a cinquenta unidades flavanóides; possuem estruturação complexa; são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura (JORGE *et al.,* 2001; SOUSA, 2013). A Figura 6 mostra a estrutura química dos taninos condensados.

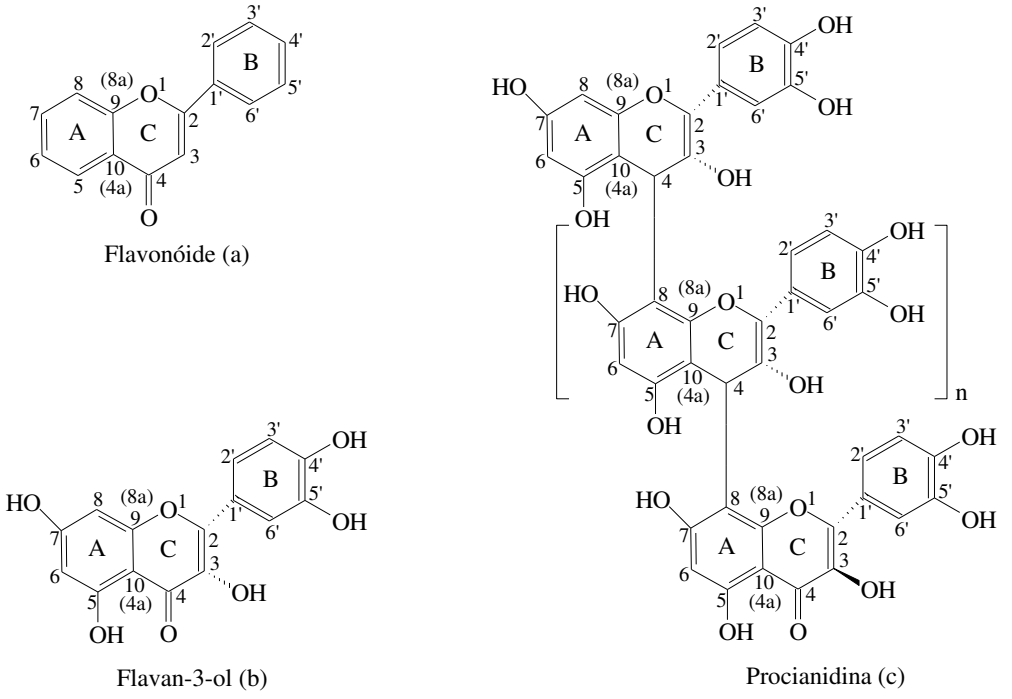
Figura 5 – Divisão dos taninos hidrolisáveis.



Fonte: MULLER-HARVEY (2001)

As principais características dessa classe de compostos são a solubilidade em água, exceto os que apresentam elevado peso molecular e possuem a capacidade de interagir com proteínas por ligação covalente (PONCET-LEGRAND *et al.* 2006), também com celulose e pectina para formar complexos insolúveis (PINTO, 2003).

Figura 6 – Taninos condensados.



Fonte: MULLER-HARVEY (2001)

O procedimento químico normalmente utilizado para obtenção de tanino catiônico é por meio da reação de Mannich que consiste na síntese orgânica envolvendo uma substância carbonilada não enolizável, uma substância carbonilada enolizável e uma substância nitrogenada para formação de derivados de aminas secundárias e terciárias, chamados bases de Mannich (SAHOO; JOSEPH; HALLIGUDI, 2006). Conforme Graham *et al.* (2008), os coagulantes catiônicos derivados de taninos são produzidos via reação de Mannich, envolvendo um aldeído, um componente amino ou cloreto de amônio e o extrato de tanino. O produto dessa reação é um polímero catiônico, que se ioniza quando se dissolve em água, adquirindo carga positiva e atuando como um cátion. Esta reação é de extrema importância na transformação do tanino sem carga em tanino catiônico, também chamado de tanato quaternário de amônio. Ela envolve duas etapas (KONRATH; FAVA, 2006). Na primeira etapa: ocorre a mistura entre um aldeído e sal de amina, sendo a temperatura ótima de 50°C a 100°C. Na segunda etapa a mistura do composto resultante da primeira etapa com o polímero gera o tanino catiônico.

O tanino possui a propriedade de não alterar o pH da água tratada, uma vez que não consome alcalinidade do meio, além de ser efetivo na faixa de pH de 4,5 a 8. Como é

efetivo a uma ampla faixa de pH, normalmente elimina a necessidade do uso de alcalinizantes, como soda ou cal, reduzindo o volume de lodo a ser descartado. Outra característica dos taninos é sua capacidade de adsorver metais dissolvidos em água que, ao se aglutinarem, precipitam, podendo ser removidos (KONRADT-MORAES *et al.*, 2007).

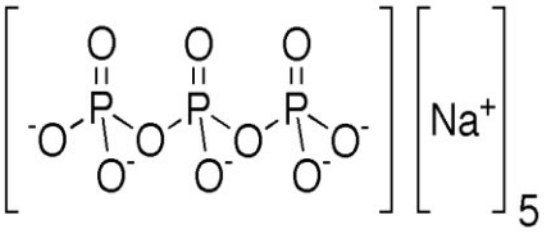
Algumas das principais aplicações dos taninos são nas indústrias de alimentos e bebidas (PANSERA et al., 2003); no curtimento e recurtimento de peles, na indústria de petróleo, como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração de poços (PAES et al., 2006; TANAC, 2014), na fabricação de floculantes e ou coagulantes e auxiliares de floculação para tratamento de águas e efluentes industriais (COSTA, 2008; CORAL *et al.*, 2009; PAES *et al.*, 2010; PELEGRINO, 2011; KLUMB; FARIA, 2013; TANAC, 2014).

2.7 TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (STP)

Os tripolifosfatos são sais do ânion pentavalente, que se formam por tríplice condensação de grupamentos $(PO_4)^{3-}$, com perda de dois moles de água, caracterizando-se estruturalmente pelo encadeamento de ligações P−O−P−O−P e pela fórmula molecular $Na_5P_3O_{10}$. Pertence, assim, à série dos fosfatos condensados ou polifosfatos de fórmula geral $M_{(n)}+2P_{(n)}O_{(3n+1)}$, na qual M é um metal. Embora um grande número de tripolifosfatos seja conhecido, somente o sal pentassódico, tripolifosfato de sódio, ou trifosfato de sódio, tem importância tecnológica e é, praticamente, o único produzido em escala comercial. O tripolifosfato de sódio (abreviadamente designado no comércio pelas siglas SSTP ou STP, (da nomenclatura inglesa sodium tripoliphosphate ou sodium triphosphate) forma-se por desidratação térmica de uma mistura de fosfatos dissódico e monossódico, que se obtém mediante reação de ácido fosfórico e uma base alcalina, que pode ser soda cáustica ou carbonato de sódio, com uma relação base/ácido, Na_2O/P_2O_5 = 1,67, equivalente a uma proporção molar de 2:1 (SHREVE *et al.*, 1997; BRANEN *et al.*, 2002; BRASIL, 2002; BANACH & MAKARA, 2011).

O STP é fornecido comercialmente como um pó branco, inodoro, densidade de 0,7 g cm^{-3} a 1,0 g cm^{-3}, peso molecular de 367,88 g mol^{-1} e com ponto de fusão entre 650 °C e 1000 °C. Sua solução aquosa a 1%, a 25 °C, apresenta pH entre 9,5 e 10,5. A Figura 7 mostra a fórmula estrutural do STP (CHECCHINATO *et al.*, 2001).

Figura 7 - Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio (STP).

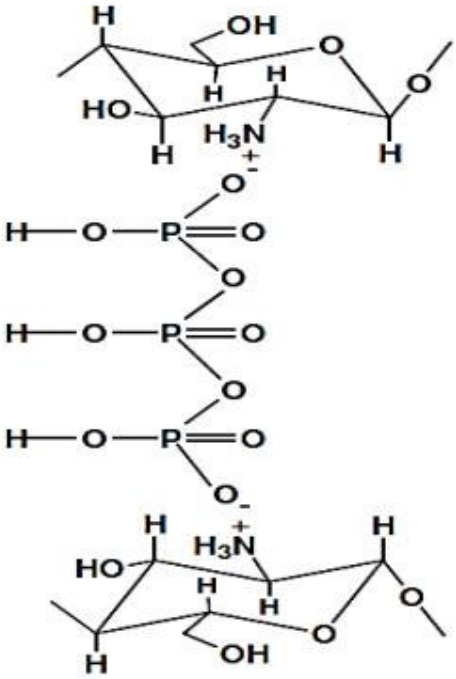


O tripolifosfato de sódio é produzido e comercializado em duas categorias distintas: produto grau técnico, anidro ou hidratado e produto grau alimentício anidro. Os produtos de grau técnico anidros podem englobar uma variedade de graus de qualidade de STP classificados segundo a apresentação (em pó ou granulados) ou densidade aparente (alta, média e baixa densidade). Tais compostos apresentam aplicações específicas, atuando como agente dispersante nas indústrias de sabões e detergentes sintéticos, aumentando o poder de detergência desses produtos e impedindo a formação de depósitos de sabões insolúveis sobre as superfícies (HOURANT, 2004). É utilizado em vários processos industriais como a dessalinização da celulose e o branqueamento de papel, no tratamento de água industrial e potável devido a sua ação sequestrante de íons cálcio e magnésio, impedindo a formação de incrustações em equipamentos, como caldeiras e trocadores de calor. Evitam ainda as corrosões de tubulações e superfícies metálicas ao serem adsorvidos por depósitos de calcita, constituindo filmes inibidores de polarização anódica (HOURANT, 2004). Segundo Reis e colaboradores produtos pentafosfatados e Fase I Fase II 30 hexafosfatados são indicados para inibição de sais de sulfato de bário, sulfato de estrôncio e carbonato, de comum ocorrência na indústria petrolífera. Durante a produção de petróleo em alto mar, a incrustação inorgânica formada pode implicar em significativos custos de remediação, principalmente em campos de águas profundas e no novo cenário de pré-sal, visto os longos percursos e a difícil acessibilidade. Sua deposição

na tubulação pode comprometer (ou interromper) o escoamento do óleo. O uso de inibidores de aderência ou incrustação inorgânica derivados dos fosfatos hexametafosfato de sódio (HMPS), Tripolifosfato de sódio (STP), suprime a adesão de cristais nas superfícies de metal de forma satisfatória, impedindo tais inconvenientes (REIS *et al.*, 2011).

Dentre as diversas aplicações, o tripolifosfato de sódio é utilizado como um agente químico de reticulação, que permite a formação de ligações cruzadas com a cadeia polimérica principal, favorecendo a formação de redes iônicas. O estudo realizado por Laus *et al.*, (2006) verificou que a imersão de membranas de quitosana em uma solução de STP induz à reticulação iônica entre os íons tripolifosfato e os grupo amino protonados da quitosana conforme ilustrado na Figura 8. A reticulação da quitosana previne que o polímero seja dissolvido em meio ácido e introduz grupos fosfatos, os quais possuem sítios básicos que poderão interagir com íons H_3O^+ e íons metálicos em solução aquosa.

Figura 8 – Esquema da reticulação física da quitosana pelo STP.



Fonte: Laus *et al.*, (2006)

Segundo Laus *et al.* (2010) as interações ocorridas no processo de gelatinização iônica podem ser controladas pela densidade de carga do STP e da quitosana, mantendo uma relação de dependência com pH da solução. O STP pode ser dissolvido em água para se dissociar em ^{-}OH e íons trifosfóricos, como mostrado nas seguintes reações:

$$Na_5P_3O_{10} + 5H_2O \rightarrow 5Na^+ + H_5P_3O_{10} + 5OH^- \quad (5)$$

$$H_5P_3O_{10} + OH^- \leftrightarrow H_4P_3O_{10}^- + H_2O \ (pKa_1 = -\infty) \quad (6)$$

$$H_4P_3O_{10}^- + OH^- \leftrightarrow H_3P_3O_{10}^{2-} + H_2O \ (pKa_2 = 1.1) \quad (7)$$

$$H_3P_3O_{10}^{2-} + OH^- \leftrightarrow H_2P_3O_{10}^{3-} + H_2O \ (pKa_3 = 2.3) \quad (8)$$

$$H_2P_3O_{10}^{3-} + OH^- \leftrightarrow HP_3O_{10}^{4-} + H_2O \ (pKa_4 = 6.3) \quad (9)$$

$$HP_3O_{10}^{4-} + OH^- \leftrightarrow P_3O_{10}^{5-} + H_2O \ (pKa_5 = 8.9) \quad (10)$$

O STP possui vantagens por não ser tóxico e por promover reticulação iônica da quitosana em condições relativamente fáceis e com baixo custo de processo. Ao contrário da maioria dos agentes reticulantes, o STP não apresenta restrições quanto ao manuseio e armazenamento (Laus *et al.,* 2010). Por estes motivos o STP torna-se promissor para a aplicação como agente reticulante na preparação de microesferas de QTS/TAN para utilização na tratabilidade físico-química de água bruta com baixa turbidez.

2.8 CARACTERÍSTICA DO MANANCIAL ESTUDADO

As amostras de água utilizadas foram provenientes do manancial do rio Paraíba do Sul, localizado no município de Tremembé/SP, local onde se localiza a Captação de água bruta que resulta da confluência dos rios Paraibuna e Paraitinga, que nascem no Estado de São Paulo, a 1.800 metros de altitude. O curso d'água percorre 1.150 km, passando por Minas, até desaguar no Oceano Atlântico em São João da Barra (RJ). Os principais usos da água na bacia compreendem o abastecimento, diluição de esgotos, irrigação e geração de energia hidrelétrica, sendo que o Paraíba do Sul é o principal manancial de

abastecimento do estado do Rio de Janeiro (ANA, 2016). No leito do rio Paraíba do Sul estão localizados importantes reservatórios de usinas hidrelétricas, como Paraibuna, Santa Branca e Funil, mostrado na Figura 9.

A bacia do rio Paraíba do Sul tem uma área de aproximadamente 62.074 km² e abrange 184 municípios, sendo 88 em Minas Gerais, 57 no Rio de Janeiro e 39 em São Paulo. Dos 52 municípios que são banhados pelo rio Paraíba do Sul, ou por seus reservatórios formadores (Paraibuna e Paraitinga), 28 captam água do Paraíba do Sul para abastecimento (ANA, 2016), mostrado na Tabela 5.

Tabela 4 – Demanda e população abastecida pelo Rio Paraíba do Sul

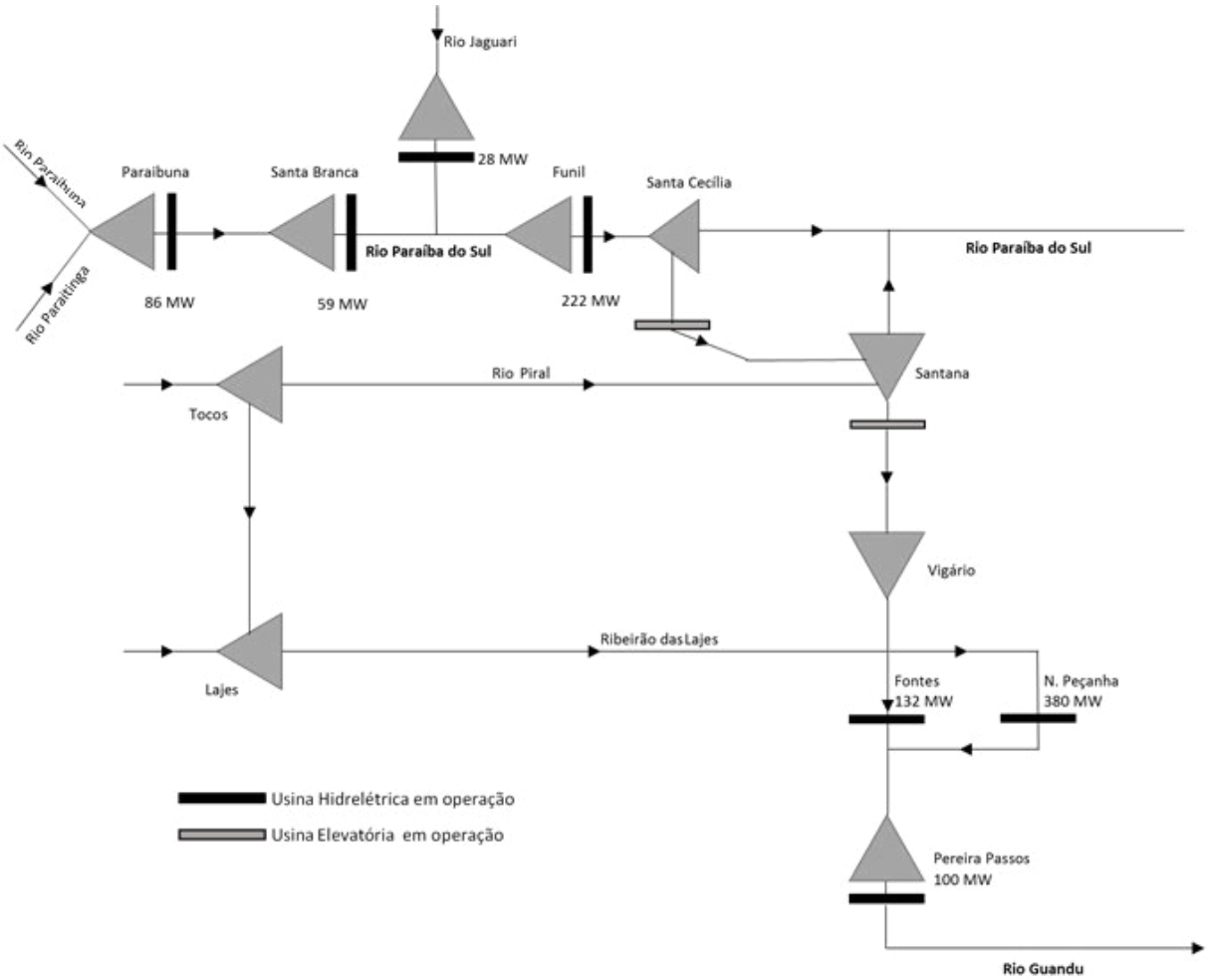
Município	População abastecida pelo Rio Paraíba do Sul (hab.)	Demanda média no Rio Paraíba do Sul (L/s)
Aparecida/SP	34.498	92
Caçapava/SP	7.251	4
Guararema/SP	22.240	75
Jacareí/SP	170.803	517
Natividade da Serra/SP	2.788	9
Paraibuna/SP	5.131	12
Redenção da Serra/SP	1.881	3
Santa Branca/SP	12.140	31
São José dos Campos/SP	469.000	1.578
Taubaté/SP	174.510	521
Tremembé/SP	16.251	32
Pindamonhangaba/SP	141.708	192
Barra do Pirai/RJ	85.818	254
Barra Mansa/RJ	162.748	472
Cambuci/RJ	6.433	29
Campos dos Goytacazes/RJ	350.769	1.110
Itaocara/RJ	11.463	42
Paraíba do Sul/RJ	34.305	91
Pinheral/RJ	18.948	53
Porto Real/RJ	13.655	42
Quatis/RJ	9.501	27
Resende/RJ	93.671	304
São Fidélis/RJ	24.590	79
São João da Barra/RJ	10.215	36
Sapucaia/RJ	4.659	33
Três Rios/RJ	68.158	206
Vassouras/RJ	19.154	58
Volta Redonda/RJ	255.584	737

Fonte: Adaptado ANA (2016)

A bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul tem importância destacada no cenário nacional por estar localizada entre os maiores polos industriais e populacionais do país e

pelo processo que envolve o gerenciamento de seus recursos hídricos. Caracteriza-se pelos acentuados conflitos de usos múltiplos e pelo peculiar desvio das águas para a bacia hidrográfica do rio Guandu com a finalidade de geração de energia e abastecimento de cerca de nove milhões de pessoas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), formando o Sistema Hidráulico do Rio Paraíba do Sul, um intrincado e complexo conjunto de estruturas hidráulicas existentes nas bacias hidrográficas dos rios Paraíba do Sul e Guandu, que interliga as duas bacias (ANA, 2016).

Figura 9 – Diagrama esquemático do Sistema Hidráulico do Rio Paraíba do Sul).



Fonte: Adaptado ANA (2016)

3 OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS:

- Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos de casca de *Eucalyptus urograndis*;
- Estudar a viabilidade de utilização das microesferas quitosana/taninos na etapa de coagulação no tratamento de água;

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Avaliar morfologicamente a microesfera de Tanino/QTS em diferentes proporções de taninos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar a microesfera de QTS/TAN por meio de FTIR, DRX e TGA;
- Avaliar os parâmetros de % de remoção de Turbidez e Cor através de "*jar test*" com a variabilidade dos parâmetros tempo de decantação, pH inicial e massa do coagulante utilizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As amostras da casca do tronco da árvore de *Eucalyptus urograndis* foram fornecidas pelo Departamento de Celulose da Unidade de Jacareí - Empresa Fibria, sendo um dos resíduos do processo de produção de celulose branqueada. A quitosana foi adquirida na forma de pó da empresa Sigma-Aldrich (China). O tripolifosfato de sódio (STP) foi adquirido na forma de pó da empresa Sigma-Aldrich (China).

4.1.1. EXTRATO DE TANINOS

4.1.1.1 Preparação do pó da casca de *Eucalyptus urograndis*

As cascas de *Eucalyptus urograndis*, fornecidas pela Empresa Fibria, foram secas ao ar livre a temperatura de 25 °C, por cerca de 14 dias. Este material foi revolvido diariamente para aceleração no processo de secagem e também para impedir o desenvolvimento de fungos devido à umidade do ar.

As cascas foram trituradas em moinho de facas até obtenção de material uniforme e de granulometria fina. A casca moída foi classificada em peneiras com malhas de 710 µm – 500 µm – 355 µm – 210 µm - 180 µm, sendo utilizada na extração o material que passou pela peneira de 180 µm.

4.1.1.2 Extração de tanino da casca de *Eucalyptus urograndis*

Para a extração de tanino foram utilizadas amostras de 20 g de casca triturada de *Eucalyptus urograndis*. A amostra foi colocada em um balão de fundo redondo com 500 mL, onde foi adicionado 300 mL de etanol, resultando numa relação etanol/casca de 15:1, e levados a aquecimento (~80 °C) para extração do tanino. Ao balão de fundo redondo foi

adaptado um condensador tipo serpentina para refluxo do solvente. A extração foi realizada por um período de 3 h, sob ebulição. Após este período, o material foi filtrado à vácuo e o extrato de tanino obtido foi transferido para um frasco de 500 mL para ser utilizado na preparação das microesferas QTS/TAN.

4.1.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA - 20 g L^{-1}

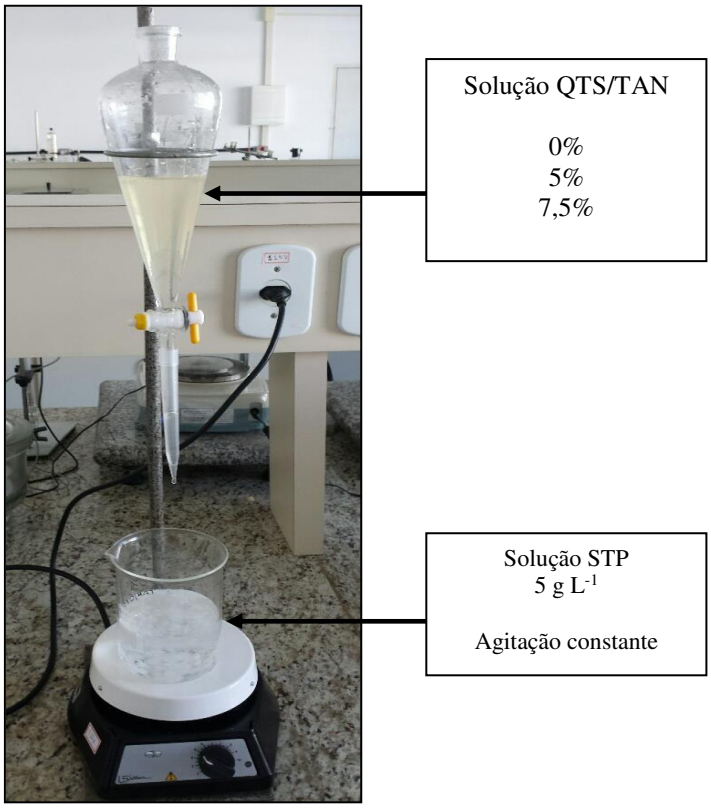
Pesou-se 20 g da quitosana, na forma de pó, apresentando pureza analítica e peso molecular na faixa de 190 kDa. O material foi então, dissolvido em 1000 mL de uma solução de ácido acético à 3 % v/v, resultando na proporção de ácido acético/quitosana de 50:1, sob agitação constante e temperatura ambiente por 6 horas. A solução resultante apresentou-se viscosa e foi submetida à filtração a vácuo por membranas de porosidade 6,5 μm. O filtrado foi transferido para um frasco de 1000 mL para ser utilizado na preparação das microesferas QTS/TAN.

4.1.3 PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA/TANINO (QTS/TAN)

A solução de quitosana preparada a 20 g L^{-1} foi misturada com o extrato de tanino em diferentes concentrações (0 - 5,0 - 7,5 % v/v). As microesferas QTS/TAN 10 % v/v não se mantiveram estáveis (não houve a formação de microesferas) o que impossibilitou caracterização. Em seguida, a solução foi misturada, sob agitação constante, por 1 h em temperatura ambiente.

As microesferas de QTS/TAN foram preparadas pela reticulção da quitosana com o ânion de tripolifosfato (STP). O STP foi dissolvido em água para a concentração de 5 g L^{-1}. As soluções de QTS/TAN foram gotejadas na solução de tripolifosfato de sódio à 5 mg mL^{-1} sob agitação constante, como mostrado na Figura 10. Em seguida, as microesferas formadas foram filtradas à vácuo e lavadas com água destilada (Figura 11), para remover o tripolifosfato residual, sendo posteriormente, secas e acondicionadas em dessecador por 24 horas.

Figura 10 – Sistema de gotejamento de solução viscosa de QTS/TAN em STP.



Fonte: O autor (2016)

Figura 11 – Filtração à vácuo das microesferas de QTS/TAN reticuladas com STP.

Fonte: O autor (2016)

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.2.1.1 Grau de desacetilação da quitosana

Na determinação do grau de desacetilação da quitosana foi utilizado o método de titulação condutimétrica (CARDOSO, 2008). A amostra de QTS_c e QTS_m (0,5 g) foi solubilizada em 100 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1} sob agitação por 15 h. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume ajustado com água destilada. Alíquotas de 50 mL da solução foram tituladas. Como agente titulante usou-se uma solução de NaOH 0,05 mol L^{-1}, sob agitação contínua. A neutralização da solução foi medida através de condutivímetro da marca Digimed, modelo DM-32. As análises foram realizadas em triplicata. O grau de desacetilação foi calculado pela Equação (11):

$$\% \text{ GD} = \frac{161 \text{ x } (V2 - V1) \text{x } [NaOH]}{m} \text{ x } 100 \qquad (11)$$

Sendo,

% GD: Grau de desacetilação;

Massa molar média da unidade repetitiva de quitosana: 161 g mol^{-1};

(V2 – V1): Volume de hidróxido de sódio consumido entre os dois pontos de inflexão para neutralizar a quitosana (mL);

[NaOH]: Concentração da solução de hidróxido de sódio (mol L^{-1});

M: Massa de quitosana contida na alíquota titulada (g).

Obteve-se também o grau de desacetilação (GD) através da integração das áreas das bandas em 1320 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} (BRUGNEROTTO *et al.,* 2001), referentes respectivamente aos grupamentos N-acetilglucosamina e glucosamina, usando o software OriginPro 8.0. A integração foi realizada usando a linha de base dos picos e o procedimento foi realizado em triplicata para cada pico, onde uma média das áreas foi estabelecida e usada para o cálculo do GD, usando a Equação (12):

$$\%GD = [100 - (31{,}92 \text{ x } (A1320/A1420)) - 12{,}2] \quad (12)$$

4.2.1.2 Espectroscopia por infravermelho – FTIR

Os espectros na região do infravermelho (IR) foram registrados em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Os espectros de IR foram obtidos usando pastilhas preparadas a partir de amostras previamente secas em estufa a pressão reduzida por 12 horas à temperatura de 40 °C. Após este período, cerca de 2,0 mg de amostra foram misturadas a 98 mg de KBr previamente seco em estufa, e a mistura homogeneizada em almofariz de ágata. A mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura, sendo posteriormente, analisada com 64 scans por espectro, resolução de 4 cm^{-1} e uma faixa de região entre 250 a 4500 cm^{-1}.

4.2.1.3 Difração por raio X – DRX

Os dados de difração de raios-X foram obtidos a partir do pó das amostras de QTS/TAN utilizando o equipamento PANalytical Empyrean com incidência de radiação de CuKα (λ = 1,9373, 2θ = 8 a 80º), monocromador de grafite e incidência normal à temperatura ambiente. Os resultados da análise foram obtidos por meio da indexação das fichas cristalográficas JCPDS.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E TÉRMICA

4.2.2.1 Microscopia eletrônica por varredura – MEV

A morfologia das microesferas foi analisada em microscópio eletrônico de varredura digital – marca LEO – modelo 1430 disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP - DEMAR. As amostras foram metalizadas, em equipamento MED020 da BAL-TEC, a vácuo por deposição de ouro de densidade 19,30 g/cm3 até

espessura de 10 nm à 40 mV. Às amostras metalizadas foram colocadas fitas adesivas de carbono em porta-amostra de alumínio.

4.2.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica – DTA/TGA

Análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o analisador termogravimétrico SII Exstar 6000, série TG/DTA 6200 disponível no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus Guaratinguetá com o objetivo de avaliar a resistência térmica QTS/TAN nas diferentes proporções de TAN, conforme mostra Tabela 4. Para isso, esta análise foi realizada utilizando-se a taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo constante de nitrogênio de 50 mL/min e em uma faixa de temperaturas compreendida entre 25 e 500°C para as amostras do composto de QTS/TAN, em cadinho de platina.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na análise de TGA

AMOSTRAS	MASSA (mg)	TEMPERATURA
QTS/TAN (0 % TAN)	3,995	25 – 500 °C
QTS/TAN (5 % TAN)	4,503	
QTS/TAN (7,5 % TAN)	3,580	

Fonte: O autor (2016)

4.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

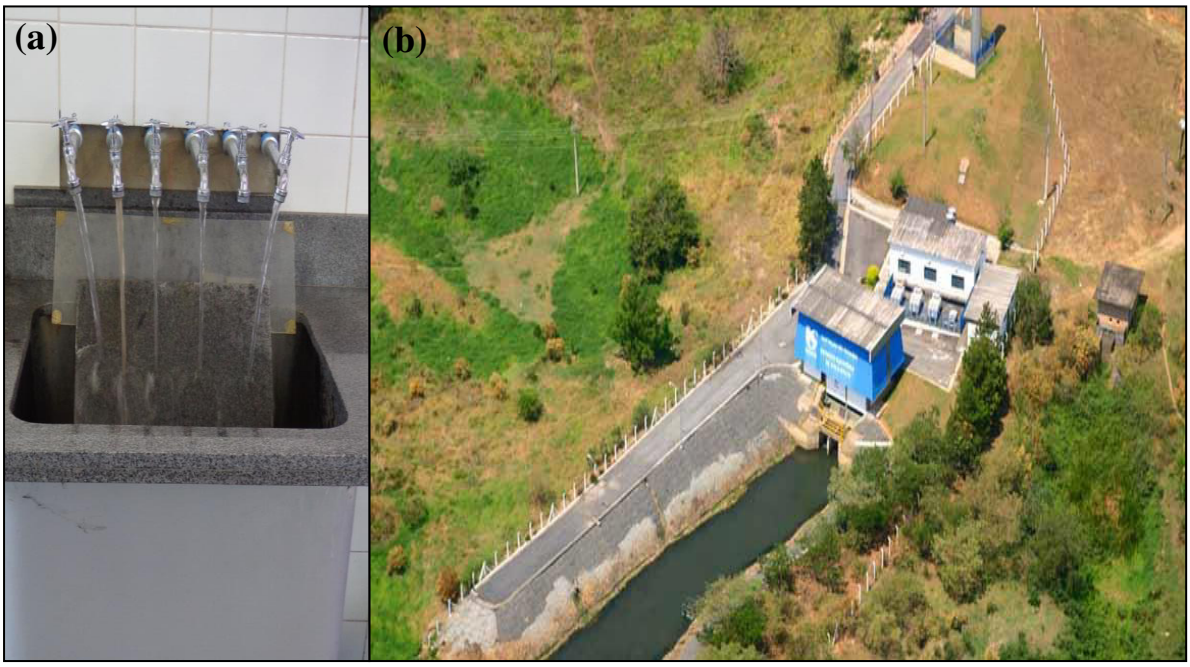
As análises por Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas utilizando equipamento Perkin Elmer modelo Pyris 1, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus Guaratinguetá calibrado com índio e zinco, com fluxo constante de nitrogênio (50 mL/min) e razões de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. As amostras de QTS/TAN, todas com aproximadamente 11,90 mg foram encapsuladas em um cadinho de alumínio, onde as variáveis relacionadas com as temperaturas de transição vítrea (Tg) foram obtidas a partir da varreduras dinâmicas em uma faixa de temperatura entre 25 à 500 °C.

4.2.3 APLICAÇÃO NA ETAPA DE COAGULAÇÃO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

4.2.3.1 Coleta de água bruta com baixa turbidez para utilização do ensaio de Jar-Test

A água foi coletada no ponto de coleta de amostra na entrada da Estação de Tratamento de Água da SABESP de Taubaté proveniente do Manancial do Rio Paraíba do Sul, localizado no município de Tremembé (Figura 12). O volume de 175 L de água bruta foi coletado e alocado de acordo com o procedimento de coleta de amostra em 7 bombonas de 25 L no dia 15/01/2016 às 12h00 e 22h00 período que apresentou chuvas em torno de 13 mm e temperatura média de 22,3 °C.

Figura 12 – Sistema Integrado de Tratamento de Água: (a) Ponto de coleta de água na Estação de Tratamento de Água; (b) Captação de Água Bruta localizada em Tremembé.



Fonte: Adaptado SABESP (2016)

4.2.3.2 Ensaios de coagulação/floculação/decantação em *jar test* para simulação no tratamento da água

Nos ensaios de coagulação/floculação/decantação foram testados como agente coagulante as microesferas formadas de QTS/TAN com concentrações variando de 0-7,5 % v/v de TAN. Os dados destes ensaios foram conseguidos através do equipamento de Jar-Test da PoliControl, modelo Floc Control com programação automática dos ensaios.

O ensaio por *Jar Test* consiste na simulação das condições da Estação de Tratamento de água que possui 4 câmaras de floculação sequenciais, conforme as condições descritas:

- Câmara 01 (Agitação Rápida) – 100 rpm – 20 s;
- Câmara 02 (Agitação Média) – 70 rpm – 6 min;
- Câmara 03 (Agitação Média) – 50 rpm – 6 min;
- Câmara 04 (Agitação Lenta) – 30 rpm – 6 min.

Nos ensaios de Jar Test utilizaram-se dos parâmetros normalmente utilizado na Estação de Tratamento de Água. Realizou-se uma planilha de confirmação fatorial completa (2^3) para cada tipo de amostra, onde as variáveis de entrada foram (Tabela 6): quantidade de coagulante (mg), pH e tempo de decantação (min). As variáveis respostas nesse planejamento foram a porcentagem de redução de turbidez, porcentagem de redução de cor. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente para assemelhar-se às condições da Estação de Tratamento de Água.

Tabela 6 – Fatores de controle e níveis para o ensaio de coagulação-floculação-decantação utilizando *jar test.*

Fatores	Níveis	
	+	-
Massa de coagulante (mg)	10,00	25,00
pH inicial	7,0	8,0
Tempo de decantação (min)	15	30

Fonte: O autor (2016)

As análises foram feitas com três repetições e com base no *Standard Methods* (APHA et al., 2005). Para a expressão dos resultados descreveu-se as médias lidas dos tratamentos em gráficos. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o pacote estatístico Sistema de Análise de Variância para Dados Balanceados - SISVAR (FERREIRA, 2011), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.2.3.3 Análises físico-químicas após ensaio de coagulação/floculação/decantação em *jar test*

4.2.3.3.1 Turbidez

Na determinação da turbidez nefelométrica das amostras de água investigada, utilizou-se um turbidímetro da HACH, modelo 2100P, com faixa de medição de 0-1000 NTU, precisão de ± 2 %. Não foi necessária diluição para a análise da água final.

4.2.3.3.2 Cor Verdadeira

A cor verdadeira foi determinada através de um equipamento Aqua Tester da Orbeco-Hellige com disco de comparação modelo L284170 para faixa de cor entre 10-90 UC ou modelo L242801 para faixa de cor entre 50-500 UC. Os discos são calibrados com os padrões de platina-cobalto, expressa em mg L^{-1} Pt-Co (APHA, 1998).

As análises de cor foram determinadas pela comparação entre tubos de Nessler sendo um dos tubos completado com 50 mL de água destilada com pH entre 4 e 10.

4.2.3.3.3 pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por medidor de pH/íons seletivos pela medida direta em um aparelho modelo 720A pH/mV ORION.

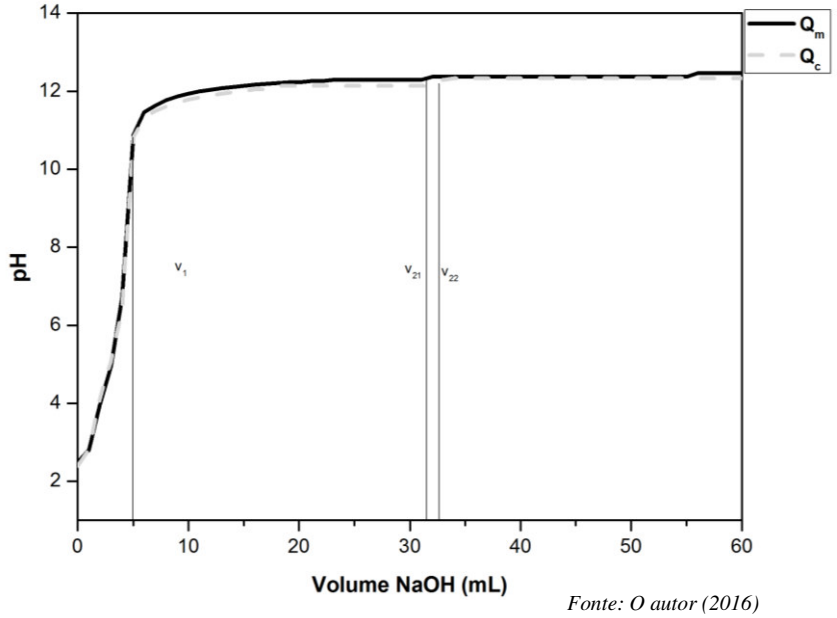
5 RESULTADOS

5.1 GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

As amostras de QTS_m e QTS_c foram caracterizadas quanto a proporção relativa das unidades 2-amino-2-deoxi-D-glicopiriranose (glucosamina) e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose (acetil-glucosamina). O grau de desacetilação (GD) é definido como a fração de grupos amino na cadeia polimérica. Estes parâmetros, juntamente com a massa molar, são determinantes nas características deste polissacarídeo em solução e em suas propriedades físicas, químicas e biológicas (KURITA, 2001; MONTEMBAULT *et al.,* 2005).

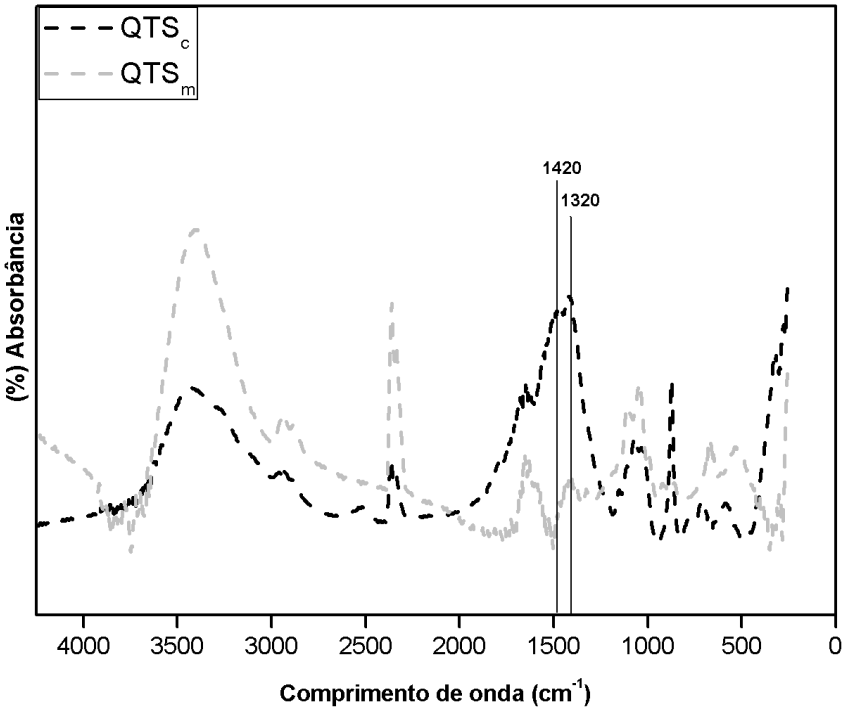
Segundo Dash *et al*. (2011) a banda em 1320 cm^{-1} é similar para a quitina e seus derivados e esta associada ao estiramento C-N do grupo acetilglucosamina, enquanto a banda cuja absorção é centralizada em 1420 cm^{-1}, corresponde à deformação angular do grupo da glucosamina. Com base nestas detecções foram integradas as áreas dos picos em questão, determinando-se o GD por infravermelho (Figura 14). As amostras QTS_m e QTS_c também tiveram o grau de desacetilação determinados por titulação potenciométrica (Figura 13).

Figura 13 – Curvas de titulação potenciométrica para as amostras: QTS_m e QTS_c.



Fonte: O autor (2016)

Figura 14 – Espectro por FTIR para cálculo do Grau de Desacetilação para as amostras: QTS_m e QTS_c.



Fonte: O autor (2016)

Na Tabela 7, observa-se que as duas técnicas utilizadas para análise do GD apresentaram resultados com uma diferença entre 2 e 5% entre si. As amostras QTS_c e QTS_m apresentaram GD em acordo com os valores da literatura, pois é sabido que as quitosanas comerciais possuem, geralmente, grau de desacetilação variando de 70 a 95% (MONTEMBAULT *et al.,* 2005).

Tabela 7 – Valores de grau de desacetilação obtidos pelas técnicas de infravermelho e titulação potenciométrica para a quitosana em microesfera e quitosana comercial.

	QTS_c	QTS_m
GD_{FTIR} (%)	87,76±1,15	80,83±1,25
$GD_{potenciometria}$ (%)	89,77±0,23	84,96±0,85
Diferença entre os métodos (%)	2,01±0,69	4,13±1,05

Fonte: O autor (2016)

Dentre os métodos de determinação do grau de desacetilação, o método por infravermelho é conveniente devido a sua praticidade, mas deve-se observar os cuidados com a forma de estabelecer reprodutibilidade, pois, dependendo da marcação da linha de

base, pode-se obter diferentes valores para a área da banda, podendo ocasionar uma maior incerteza no resultado. Com base no estudo de Dash *et al*. (2011) pode-se afirmar que, devido ao erro na determinação por FTIR se situar em torno de 5%, é possível confirmar que a equação proposta por Brugnerotto *et al*. (2001) (Equação (9)) é válida para acompanhar o grau de desacetilação da quitosana.

Observou-se que a técnica de infravermelho pode ser usada para estabelecer um grau comparativo entre diferentes tipos de amostras, porém o método por titulação potenciométrica produz um resultado mais confiável e preciso, já que os parâmetros são controlados através da quantidade de repetições, o que conduz para um resultado com menor margem de erro. No entanto, ambos os métodos adotados para determinação do GD são métodos precisos para caracterização da amostra de quitosana e servem de base comparativa entre as amostras.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS QTS/TAN (0 - 7,5 % v/v)

5.2.1 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO – FTIR

Na Tabela 8, são resumidas as bandas normalmente associados à estrutura e configuração no espectro da quitosana.

Tabela 8 – Bandas de absorção no infravermelho para a quitosana.

Amostras	*Literatura*	*Atribuição*
Número de onda (cm^{-1})	*Número de onda (cm^{-1})*	
3408-3421	*3420 e 3300*	Deformação axial O-H (devido a pontes de hidrogênio intra e intermoleculares) e deformação axial N-H do grupo NH_2 (pontes de hidrogênio com os grupos OH).
2933-2939	*2922 e 2879*	Deformação axial C-H de grupos CH_2 e CH_3
1654-1659	*1647*	Deformação axial C=O (banda de amida I) associada a deformação axial O-H
1560	*1598*	Deformação angular N-H do grupo NH_2 (originária
1404-1421	*1421 e 1323*	Deformação angular O-H e deformação angular C-H do anel glicosídico
-	*1380*	Deformação angular O-H do anel e de formação angular C-H do grupo CH_3
1153-1105, 1068-1043, 1031-995	*1154, 1078 e 1031*	Deformação axial C-O da ligação éter

Fonte: Adaptado de TRINDADE NETO (2008)

As bandas de amida I normalmente localizada em 1640 cm^{-1} se encontram associadas e algumas vezes podem ser mascaradas, devido à deformação axial dos grupos OH da água e da própria quitosana (SHIGEMASA *et al.*, 1996; DUARTE, 2002).

Nos espectros, a faixa situada entre 1450-600 cm^{-1} corresponde à região representativa de uma amostra, normalmente complexa, o que pode dificultar a avaliação correta das bandas presentes, por isso, essa região recebe o nome de "*fingerprint*" ou impressão digital da amostra.

Os taninos hidrolisáveis e condensados, devido à sua estrutura molecular (Figura 5 e 6), apresentam espectros diferentes. Segundo Falcão e Araújo (2013), taninos condensados, apresentam uma banda forte característica e 1288-1282 cm^{-1} (vibração de C-O assimétrico do anel pirano), enquanto os taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos) apresentam bandas em 1731-1704 cm^{-1} (vibração de alongamento da função carbonila) e 1325-1317 cm^{-1} (estiramento simétrico da ligação C-O da função éster).

Na Tabela 9, são resumidas as bandas que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino.

Tabela 9 – Principais bandas de absorção no infravermelho que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino hidrolisáveis.

Amostras	*Literatura*	*Atribuição*
Número de onda (cm^{-1})	*Número de onda (cm^{-1})*	
3412	*3550-3200*	*Deformação axial O-H*
1627 e encoberto por 1627	*1600-1585 e 1500-1400*	*Vibração do esqueleto do anel para deformação axial das ligações C=C*
Encoberto por 1627	*1540-1520*	*Estiramento do anel aromático*
1379	*1390-1330*	*Deformação angular de O-H em fenóis*
Deslocado para 1070	*1260-1180*	*Deformação axial de C-O*
833, 775 e 704	*900-675*	*Deformação angular fora do plano de C-H adjacentes dos anéis aromáticos*

Fonte: SILVERSTEIN et al. (2007)

Ping *et al.* (2012), encontraram deformações em 3318 cm^{-1} para -OH em taninos condensados do bagaço da uva e Chupin *et al.* (2013), identificaram esta mesma deformação no comprimento de onda de 3.300 cm^{-1} para o *Pinus pinaster*.

O grupamento -OH ligado ao anel aromático produz outras bandas em 1300 e 1180 cm^{-1} devido às vibrações da ligação -C-O do fenol (BORGES, 2004).

Pequenas bandas em 2980 e 2850 cm^{-1} são formadas pelas vibrações de estiramento dos hidrogênios alifáticos das ligações e -CH (BORGES, 2004; LEE; LAN, 2006; PING *et al.*, 2012).

As vibrações nas ligações C=C do anel aromático apresentam bandas 1610 cm^{-1}, 1520 cm^{-1} e 1444 cm^{-1}. (LIMA *et al.*, 2006; GRAHAM *et al.*; 2008; FALCÃO; ARAÚJO, 2013; SAAD *et al.*, 2014).

No espectro analisado, o não aparecimento de uma banda em 1520 cm^{-1}, pode indicar ausência de catequina (2 ligantes –OH no anel B), devido à semelhança encontrada com espectros de outros autores.

Vibrações de estiramento C=C-C do anel aromático aparecem nas regiões 1580–1615 cm^{-1} e 1450–1510 cm^{-1} e deformações angulares na região de 1000–1225 cm^{-1} (FERNÁNDEZ; AGOSIN, 2007).

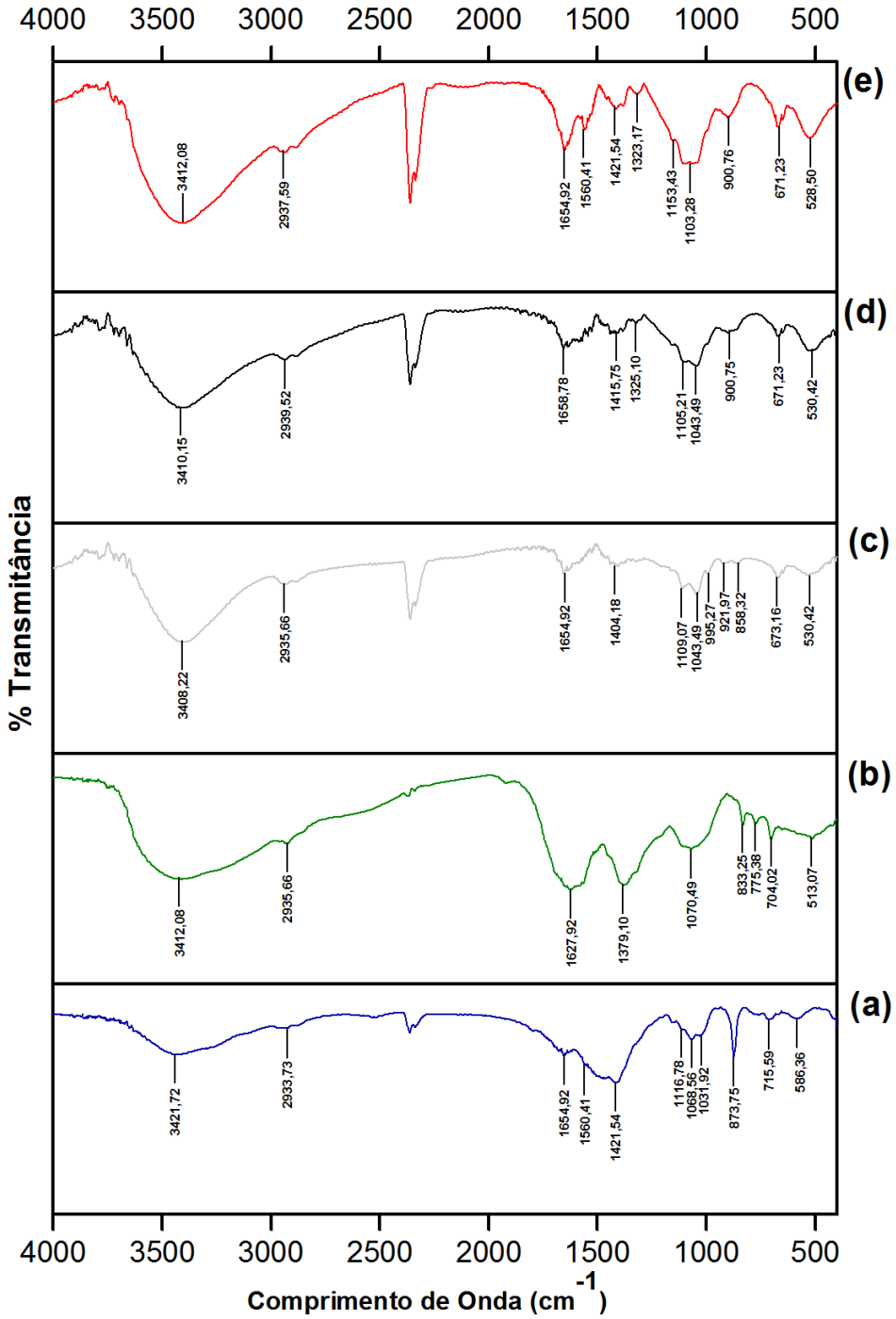
Bandas em 1390-1330 cm^{-1} para fenóis são responsáveis da deformação angular de O-H e em 1260-1180 cm^{-1} pela deformação axial de C-O (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). FERNÁNDEZ; AGOSTIN (2007) atribuem estiramento C-O do anel pirano presente nos flavonoides em 1274 cm^{-1}. No espectro essas bandas aparecem em 1259 cm^{-1} para o C-O e 1379 cm^{-1} para O-H. Chupin *et al.*, (2013) destacam essas bandas em 1370 cm^{-1}.

Uma banda de 700-900 cm^{-1}, segundo Graham *et al.*, (2008) corresponde a uma absorção de H adjacente ou isolado de aromático. Essa deformação angular fora do plano de C-H adjacentes dos anéis aromáticos se acoplam entre si, produzindo bandas entre 900-675 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2007; CHUPIN *et al.*, 2013). Essas bandas também são influenciadas pela hidroxilação do anel B dos taninos.

Na Figura 15 observam-se os espectros da QTS comercial (a), TAN (b), QTS/TAN 0 % (c), QTS/TAN 5 % (d) e QTS/TAN 7,5 % (e). Para a QTS_c (a) e QTS_m (c) as bandas de absorção do espectro apresentaram semelhanças apenas com o não aparecimento dos picos em 1380 cm^{-1} da Tabela 8 referente a deformação angular O-H do anel e de formação angular C-H do grupo CH_3 provavelmente foi sobreposta pelo pico com a deformação angular do grupo C-H do anel glicosídico. Para o TAN (b) a banda apresentou semelhanças aos assinalamentos da Tabela 9 apenas o pico em 1540-1520 cm $^{-1}$ que pode ter sido sobreposto ao pico referenciado em 1627,92 cm^{-1} que demostra a vibração do esqueleto do anel para deformação axial das ligações C=C. Para as QTS/TAN 5 % (d) e QTS/TAN 7,5 % (e) observou-se semelhanças da banda com QTS_m (c) com a melhor resolução na

identificação dos picos em 1700-1300 cm^{-1} provavelmente a melhor interação do STP nos grupos aminas com a matriz de QTS com o aumento da concentração de TAN na matriz.

Figura 15 – Espectro de Infravermelho para QTS_c (a), TAN (b), QTS_m (c), QTS-TAN 5% (d) e QTS-TAN 7,5% (e).



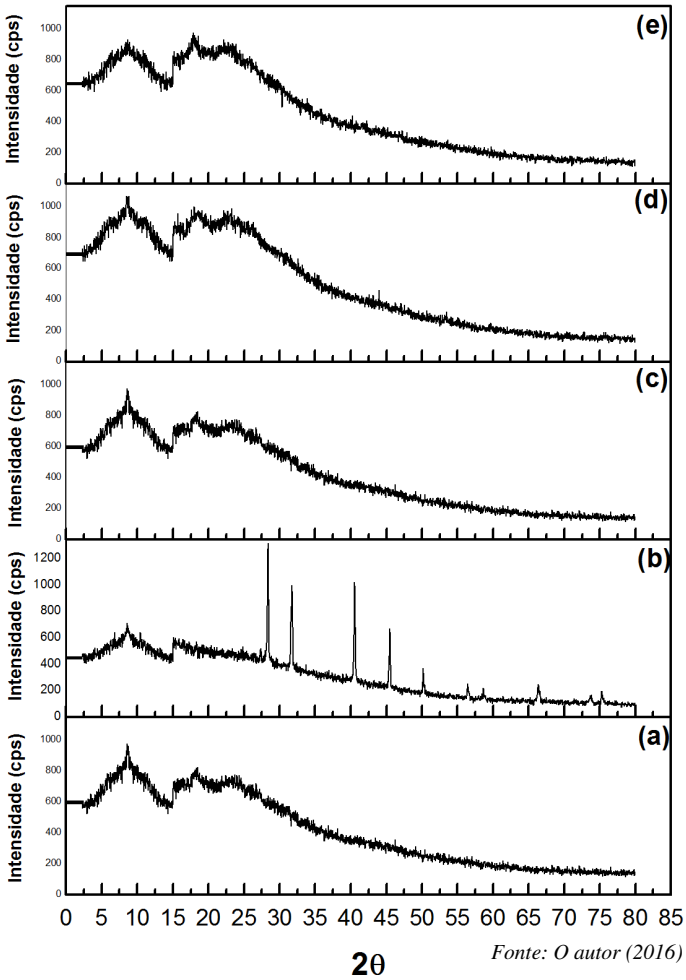
Fonte: O autor (2016)

5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIO X – DRX

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico do ângulo do feixe difratado. Caso a lei não seja satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva produzindo um feixe de difração com intensidade muito baixa, como ocorre em materiais amorfos. Nestes compostos, a difração acaba não sendo perfeita, pois as ondas que atravessam os planos dos átomos estão fora de fase, atuando como uma onda destrutiva em relação a outra, diferente dos sólidos cristalinos, onde as ondas somam-se, causando difração. As estruturas amorfas são sólidos não cristalinos, carentes de arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas (CALLISTER, 2008).

Na Figura 16 observam-se os difratogramas da QTS_c (a), TAN (b), QTS_m (c), QTS/TAN 5 % (d) e QTS/TAN 7,5 % (e).

Figura 16 – Conjunto dos difratogramas de raio-X para QTS_c (a), TAN (b), QTS_m (c), QTS-TAN 5% (d) e QTS-TAN 7,5% (e).



Fonte: O autor (2016)

O desenvolvimento da cristalinidade em um polímero é dependente da sua regularidade estrutural, sendo que os fatores que afetam essa cristalinidade incluem a polaridade, a presença de ligação de hidrogênio, bem como a capacidade de embalar as cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2005).

O difratograma para a quitosana comercial, figura 16 (a), assemelha-se aos difratrogramas das microesferas QTS/TAN reticuladas com tripolifosfato de sódio, mostrando que os mesmos se apresentam amorfos, figuras 16 (c), (d) e (e), com uma mudança de aproximadamente $2\Theta = -1°$ ângulo de difração com o aumento da concentração de TAN o que, de acordo com Yin *et al*. (2006), indica uma mudança de difração que pode ser considerada como um indicativo de miscibilidade parcial entre os polímeros.

O difratograma para o TAN, figura 16 (b), apresenta picos de pequena intensidade que provavelmente pode ser atribuído à presença de açúcares que poderiam ter se cristalizado durante o processo de secagem, representados em 2Θ 28,38°, 31,72°, 40,54° e 45,46° (RAHMAN *et al.*, 2014). Como a intensidade máxima dos picos foi de 1251 cps, sendo intensidade baixa comparada a alguns metais que apresentam cerca de 12.000 cps, os taninos podem ser considerados materiais predominantemente amorfos (RAHMAN *et al.*, 2014).

Lima *et al.* (2006), na extração de taninos hidrolisáveis dos frutos de *Bixa orellana L.* encontraram resultados com característica amorfa para os taninos, sugerindo uma complexação entre taninos, cátions ou moléculas orgânicas, o que inibe uma formação de fases cristalinas.

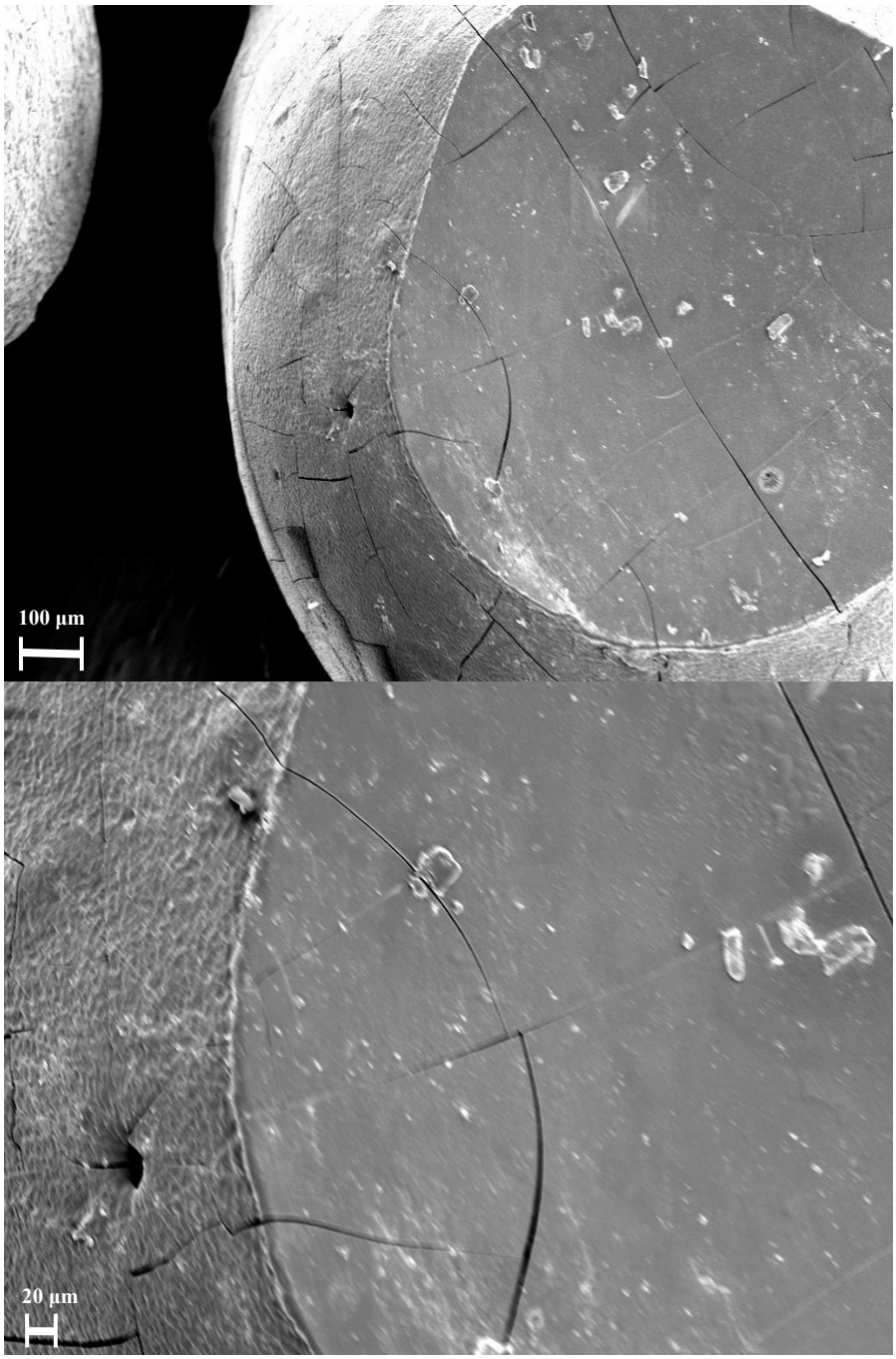
Trabalhos de Harikishore *et al.* (2010), na adsorção de chumbo (Pb^{2+}) e Harikishore *et al.* (2011), na adsorção de níquel (Ni^{2+}) com taninos da casca da espécie *Moringa oleífera* (Acácia branca), avaliaram os difratogramas antes e depois da adsorção, com resultados inalterados entre eles, identificando também um material amorfo, que segundo os autores, é devido à lignina e aos taninos da amostra.

Na remoção do elemento ouro (Au), Helena (2009) também avaliou um difratograma puro de gel de tanino, com aspecto amorfo.

5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na Figura 17 estão apresentadas as micrografias das superfícies das microesferas de QTS_m reticuladas com STP para ampliação de 200x (a) e ampliação de 500x (b).

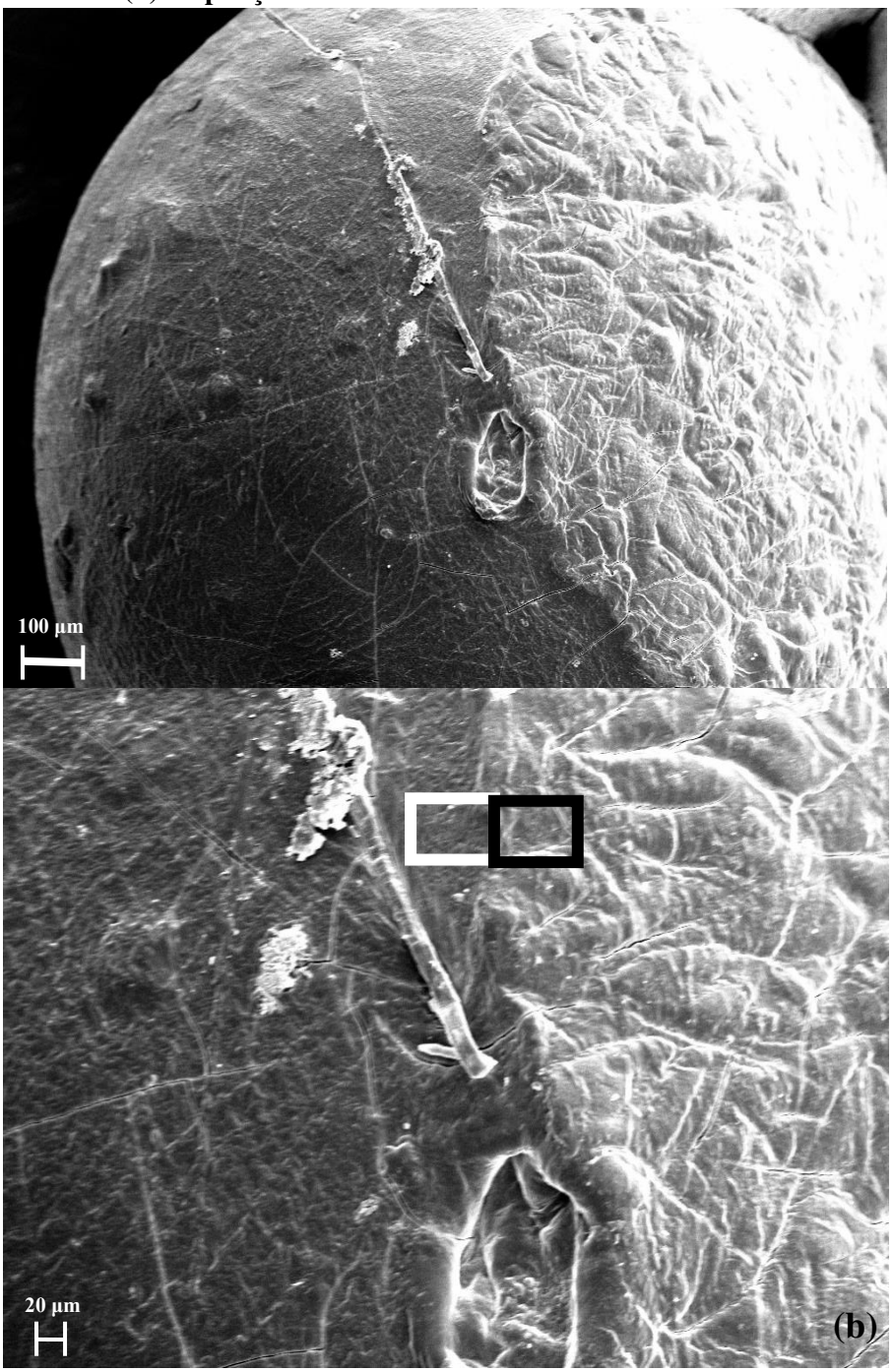
Figura 17 – Micrografias das microesferas QTS_m (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x.



Fonte: O autor (2016)

Na Figura 18 estão apresentadas as micrografias das superfícies das microesferas de QTS/TAN 5 % reticuladas com STP para ampliação de 200x (a) e ampliação de 500x (b).

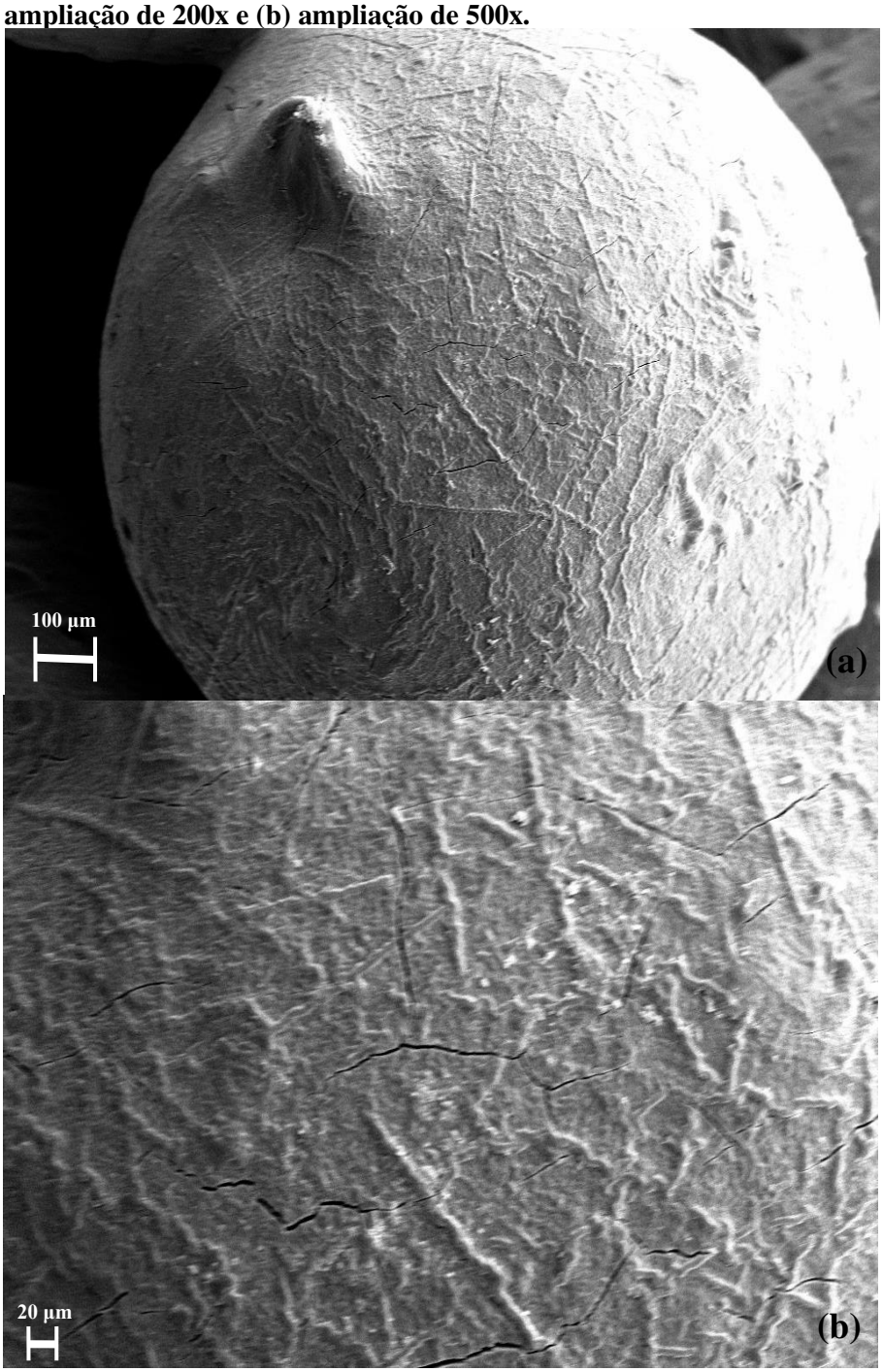
Figura 18 – Micrografias das microesferas QTS-TAN 5% (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x.



Fonte: O autor (2016)

Na Figura 19 estão apresentadas as micrografias das superfícies das microesferas de QTS/TAN 7,5 % reticuladas com STP para ampliação de 200x (a) e ampliação de 500x (b).

Figura 19 – Micrografias das microesferas QTS-TAN 7,5% (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x.



Fonte: O autor (2016)

As Figuras 17 (a) e 17 (b) revelam que a superfície das microesferas de QTS_m apresentaram uma formação bastante homogênea e lisa evidenciando boa reticulação com STP.

As Figuras 18 (a) e 18 (b) revelam que as microesferas de QTS/TAN 5% que apresentaram uma superfície heterogênea, tendo parte da superfície levemente rugosa indicado em branco na Figura 18 (b) e parte da superfície muito rugosa indicado em preto na Figura 18 (b). A formação da rugosidade é proveniente da interação da QTS com TAN, porém, indicando que a interação não foi homogênea em toda microesfera.

As Figuras 19 (a) e 19 (b) revelam que a superfície das microesferas de QTS/TAN 7,5% apresentaram formação homogênea nas microesferas, com a sua superfície indicando melhor mistura com a maior concentração de TAN.

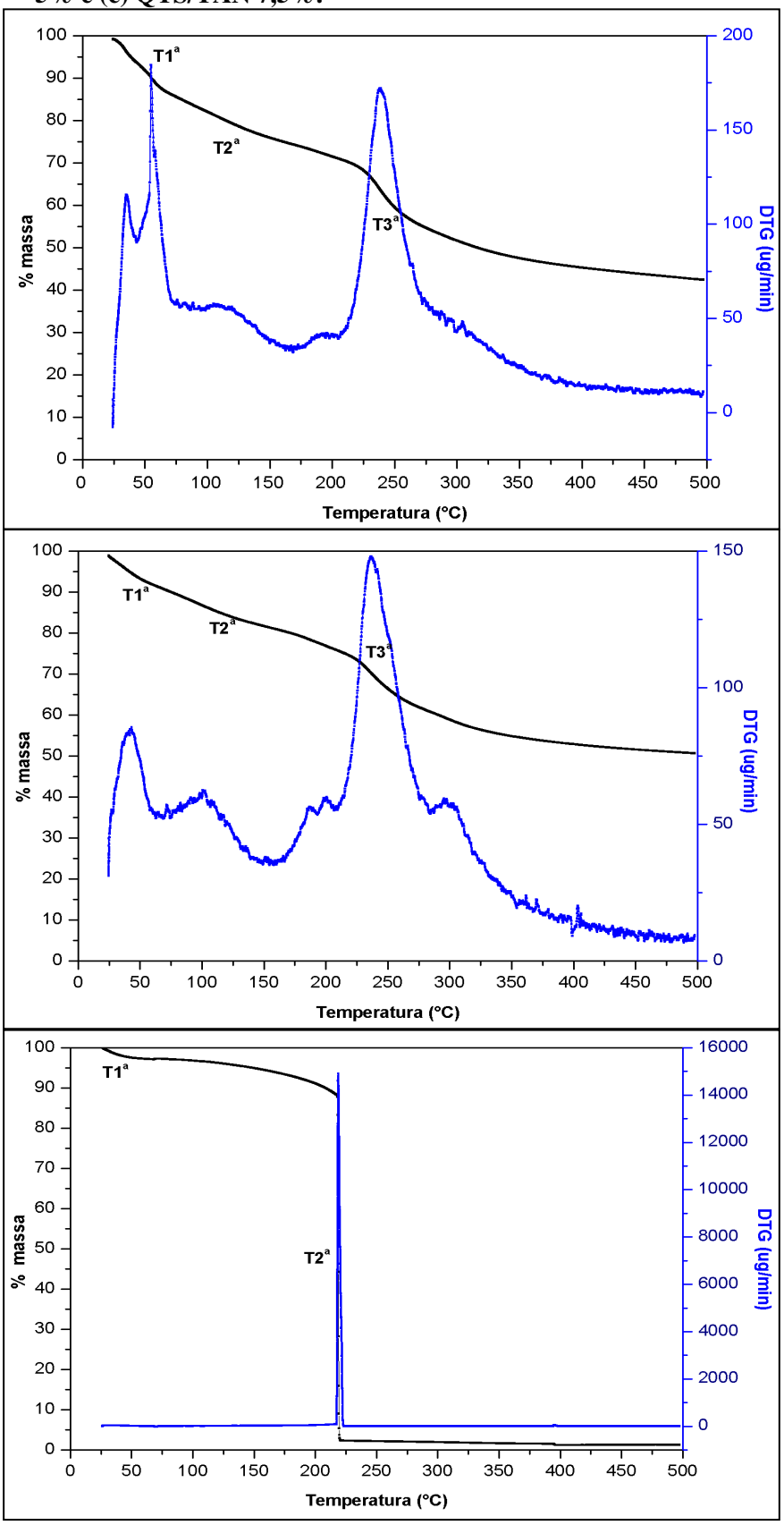
Em todas as micrografias percebeu-se a presença de trincas na superfície da microesfera. As trincas presentes podem ter sido provocadas pelo aumento da intensidade da emissão de feixe de elétrons e pela aproximação do filamento de tungstênio aquecido na superfície da amostra.

5.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA – DTA/TGA

As Figuras 20(a), 20(b) e 20(c) apresentam os dados referentes as curvas de TGA para as amostras produzidas neste estudo. Os dados obtidos pela análise termogravimétrica diferencial estão apresentados na Tabela 10. As Figuras 21(a), 21(b) e 21(c) apresentam os dados referentes as curvas de DTA para as amostras produzidas neste estudo.

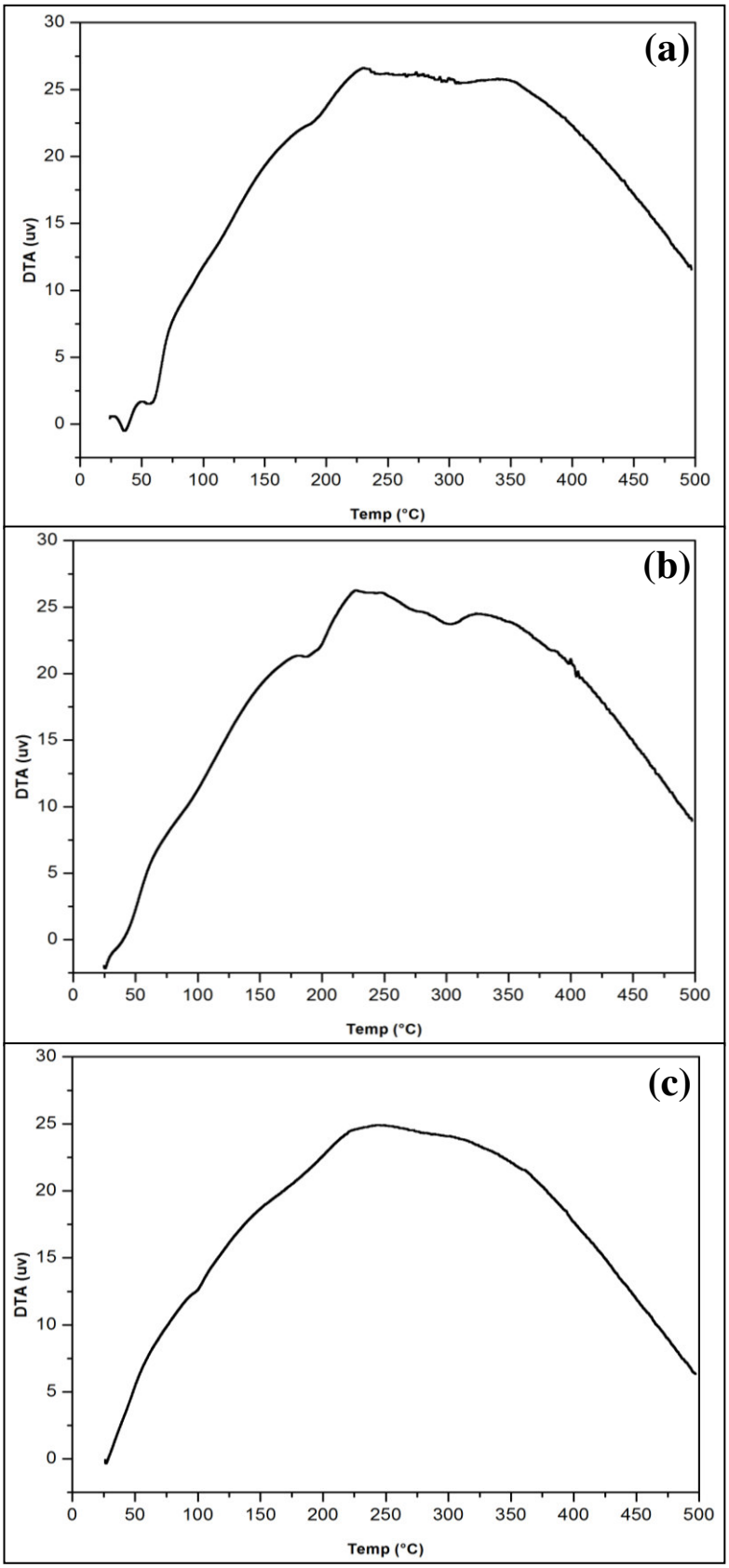
A comparação entre os resultados de TG/DTG e DTA para as microesferas de QTS/TAN 0%, 5% e 7,5% é mostrada nas Figuras 20(a), 20(b), 20(c), 21(a), 21(b), 21(c) e Tabela 10. Para a microesfera de QTS_m pôde ser observado que a degradação ocorre em três estágios, assim como para a microesfera de QTS/TAN 5% E para a microesfera de QTS/TAN 7,5% pôde ser observado que a degradação ocorre em dois estágios.

Figura 20 – Curvas Termogravimétrica (a) QTS_m, (b) QTS/TAN 5% e (c) QTS/TAN 7,5%.



Fonte: O autor (2016)

Figura 21 – Curvas de DTA (a) QTS_m (b) QTS/TAN 5% e (c) QTS/TAN 7,5%.



Fonte: O autor (2016)

Tabela 10 – Dados das análises diferencial termogravimétrica das amostras estudadas.

Amostra	*Estágio 1*		*Estágio 2*		*Estágio 3*		*Massa residual à 500 °C (%)*
	T1[a]	*P1[b]*	*T2[a]*	*P2[b]*	*T3[a]*	*P3[b]*	
QTS/TAN 0%	54,8	9,81	105,0	18,65	238,5	36,36	42,41
QTS/TAN 5%	43,0	5,39	107,3	13,53	237,0	29,84	49,36
QTS/TAN 7,5%	33,0	1,06	218,8	55,78	_	_	1,27

[a]Temperatura de máxima velocidade de degradação, °C *Fonte: O autor (2016)*

[b]Porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação

[c]Massa residual a 500°C

O primeiro estágio de perda de massa da microesfera de QTS/TAN está relacionado à perda de água adsorvida e/ou fracamente ligada por ligações de hidrogênio às moléculas de quitosana (ZAWADZKI; KACZMAREK, 2010), o segundo a decomposição térmica do TAN reticulado por STP e o terceiro da decomposição térmica da QTS reticulada por STP. De acordo com a literatura (LÓPEZ *et al.,* 2008), a pirólise de polissacarídeos tem início através de uma quebra aleatória da ligação glicosídica, seguida por uma decomposição adicional formando ácido acético e ácido butírico e uma série de ácidos graxos de cadeia curta, onde predominam C2, C3 e C6. Em relação ao primeiro estágio pode-se perceber a redução da perda de massa, sendo a maior redução para QTS/TAN 7,5%.

Os polissacarídeos geralmente têm uma forte afinidade pela água, e no estado sólido estas macromoléculas tendem a apresentar estruturas desordenadas que podem ser facilmente hidratadas (BORDE *et al*., 2002). As propriedades de hidratação destes polissacarídeos dependem das suas estruturas primárias e supramoleculares (BORDE *et al*., 2002). Portanto, as variações relacionadas à perda de água residual refletem as mudanças físicas e moleculares causadas pela formação da blenda QTS/TAN. A quitosana é um polímero com forte afinidade pela água, devido aos grupos amino e, principalmente, pelos grupos hidroxila que podem formar pontes de hidrogênio com a água (WANG; HON, 2004). Quando o TAN é associado à solução de quitosana, ocorre a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares, entre o grupamento hidroxila do TAN e da QTS, que reticulam fisicamente a blenda na presença de STP. Portanto, pode-se inferir que a redução na quantidade de água residual presente na microesfera é consequência da redução no número de grupos hidroxilas da QTS disponíveis para interagir com as moléculas de água.

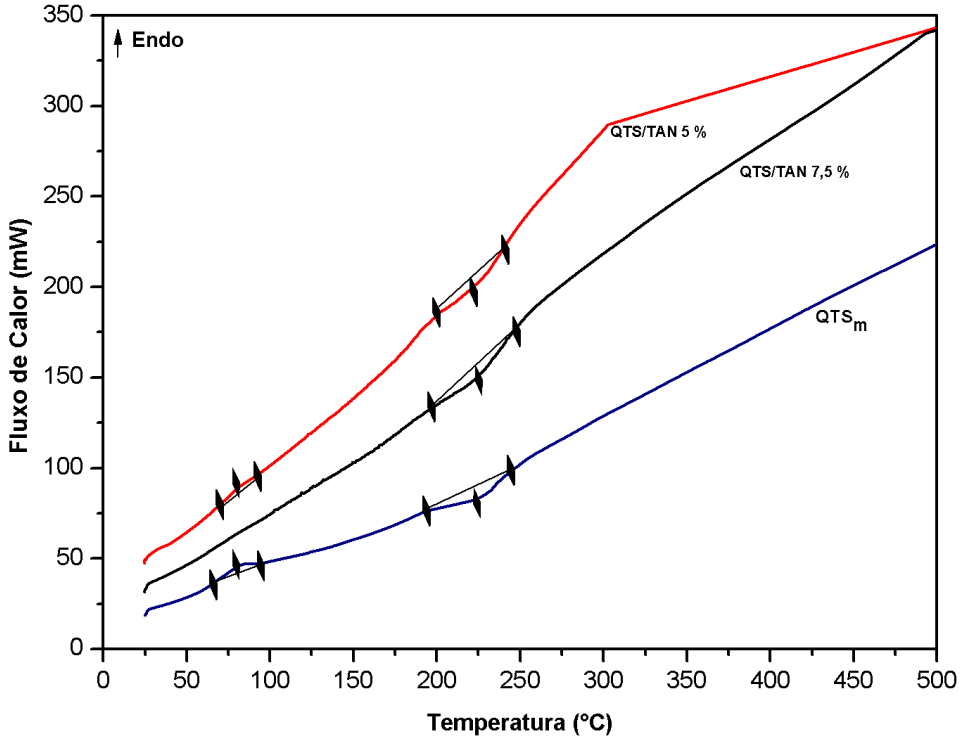
No segundo estágio, relativo a degradação de TAN, observou-se deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas e aumento da perda de massa para QTS/TAN 7,5 %. As diferentes interações da adição de TAN em QTS podem influenciar em sua propriedade devido aos diferentes tipos de pontes de hidrogênio que podem ser formadas. Algumas podem ser pontes de hidrogênio intramoleculares e outras intermoleculares que reticulam fisicamente a microesfera. Para baixas quantidades de TAN as interações intermoleculares são atrativas e, como consequência, a blenda se torna compatível. Quando a quantidade de TAN é maior, as interações intramoleculares entre os grupos hidroxilas e amino da quitosana e os grupos hidroxilas terminais do TAN são predominantes, as pontes atrativas podem ser inibidas e a blenda pode se tornar incompatível.

Observa-se ainda a presença de um terceiro estágio, referente a degradação da QTS que ocorre a temperaturas superiores que 238,5 e 237,0 °C, respectivamente, para QTS_m e QTS/TAN 5%. A amostra de QTS/TAN 5% apresentou menor perda de massa que QTS_m no terceiro estágio.

5.2.5 ANÁLISE TÉRMICA – DSC

A Figura 22 mostra as curvas DSC das amostras das microesferas QTS_m, QTS/TAN 5 % e QTS/TAN 7,5% em uma faixa de temperatura entre 25 e 500 °C. Para a amostra de QTS_m observou-se um pico endotérmico a 81,27 °C (ΔH = 43,14 J/g), correspondendo ao processo de desidratação e um pico exotérmico em 223,82 °C (ΔH = -29,72 J/g) indicando o processo de decomposição assim como descrito por Santos *et al.*, (2003). Já para a amostra de QTS/TAN 5% apresentou uma mudança na linha de base para 79,60 °C (ΔH = 16,95 J/g) do pico endotérmico e uma manutenção na linha de base para 227,22 °C (ΔH = -67,98 J/g) do pico exotérmico. Para a amostra de QTS/TAN 7,5% não apresentou a presença do pico endotérmico, provavelmente, devido a redução da higroscopicidade na estrutura QTS/TAN com aumento da concentração de TAN e manteve o pico endotérmico à 223,47 °C (ΔH = -50,86 J/g) com aumento do valor de ΔH consequente da degradação de QTS e TAN.

Figura 22 – Curvas calorimétrica das microesferas de QTS_m, QTS/TAN 5% e QTS/TAN 7,5%.



Fonte: O autor (2016)

5.3 AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL (2^3)

A Tabela 11 mostra a remoção percentual de turbidez e cor obtida do manancial do Rio Paraíba do Sul utilizando-se das condições experimentais nos ensaios de coagulação/floculação por *Jar-test,* conforme o planejamento fatorial (2^3).

O melhor resultado experimental (experimento 16) do planejamento fatorial mostrado na Tabela 11, atingiu remoções de 76,67% e 66,00%, respectivamente, para turbidez e cor.

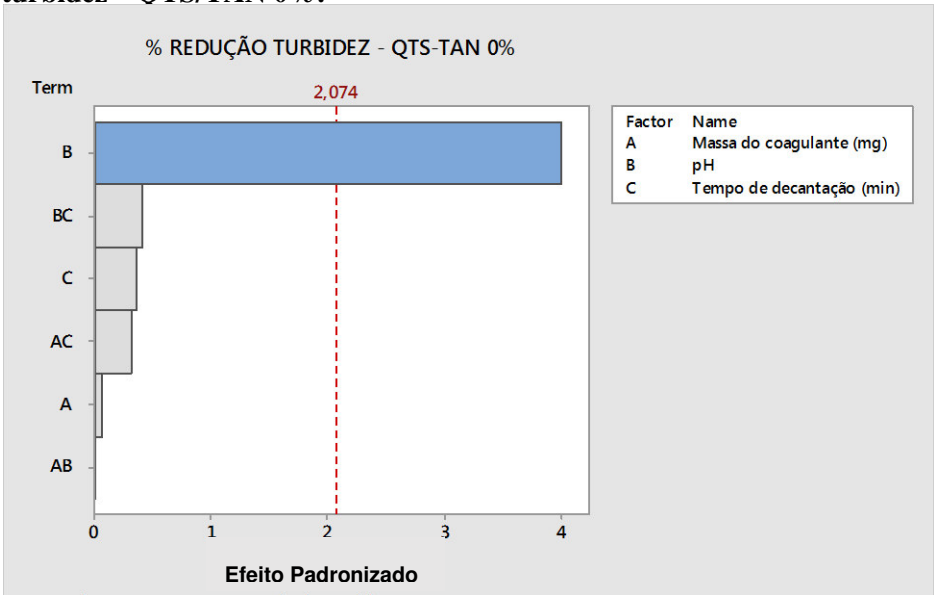
Tabela 11 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul.

EXPERIMENTAL	MASSA DE COAGULANTE (mg)	pH	TEMPO DE DECANTAÇÃO (min.)	QTS_m		QTS/TAN 5%		QTS/TAN 7.5%	
				% REDUÇÃO TURBIDEZ	% REDUÇÃO COR	% REDUÇÃO TURBIDEZ	% REDUÇÃO COR	% REDUÇÃO TURBIDEZ	% REDUÇÃO COR
1	10,00	7,0	15	69,14	54,29	68,19	48,57	69,14	42,86
2	10,00	7,0	30	68,29	60,00	69,52	48,57	69,24	48,57
3	10,00	8,0	30	73,43	60,00	74,19	48,57	73,90	54,29
4	10,00	8,0	15	73,24	60,00	74,19	60,00	72,95	60,00
5	25,00	7,0	15	68,67	54,29	66,76	57,14	68,57	60,00
6	25,00	7,0	30	68,67	54,29	69,81	60,00	69,43	60,00
7	25,00	8,0	15	74,19	54,29	73,52	60,00	74,57	60,00
8	**25,00**	**8,0**	**30**	**74,86**	**54,29**	**74,38**	**60,00**	**74,10**	**60,00**
9	10,00	7,0	15	67,33	48,57	66,00	47,14	67,33	50,00
10	10,00	7,0	30	68,76	54,29	68,48	48,57	70,19	51,43
11	10,00	8,0	30	73,71	54,29	72,57	60,00	72,19	54,29
12	10,00	8,0	15	74,95	54,29	74,00	54,29	74,95	54,29
13	25,00	7,0	15	67,81	48,57	67,71	48,57	67,62	54,29
14	25,00	7,0	30	67,71	48,57	69,33	54,29	70,57	54,29
15	25,00	8,0	15	75,05	54,29	75,05	54,29	75,24	60,00
16	**25,00**	**8,0**	**30**	**75,24**	**54,29**	**76,67**	**66,00**	**75,71**	**65,71**
17	10,00	7,0	15	62,29	57,14	64,10	42,86	62,29	48,57
18	10,00	7,0	30	53,90	42,86	52,29	48,86	52,38	48,57
19	10,00	8,0	30	71,33	48,57	71,05	57,14	71,14	42,86
20	10,00	8,0	15	65,33	42,86	66,76	52,86	65,43	31,43
21	25,00	7,0	15	51,52	48,57	54,29	52,86	52,48	48,57
22	25,00	7,0	30	53,90	48,57	63,52	58,57	53,43	48,57
23	25,00	8,0	15	66,76	48,57	67,05	58,57	67,62	48,57
24	**25,00**	**8,0**	**30**	**75,81**	**54,29**	**76,67**	**58,57**	**76,48**	**62,86**

Fonte: O autor (2016)

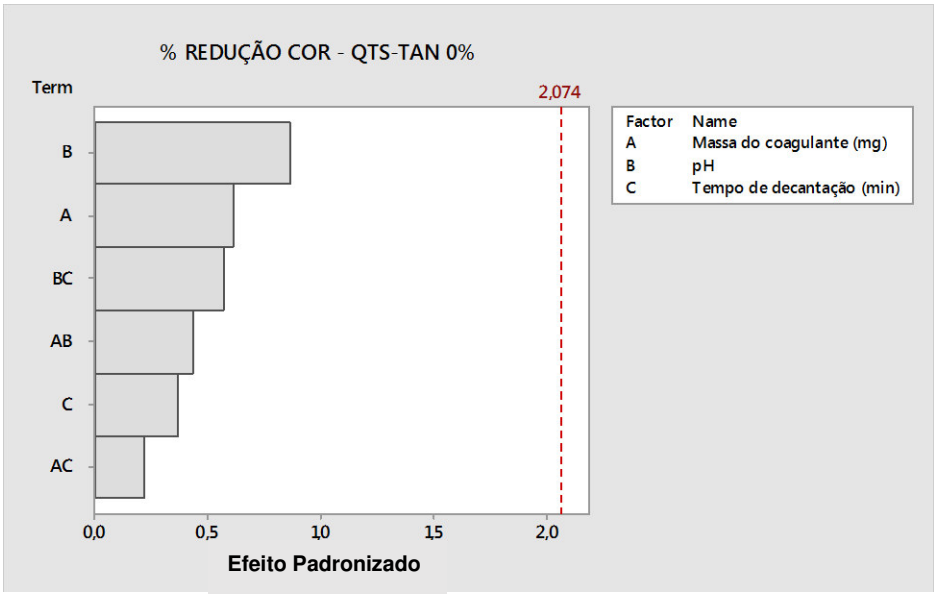
Para melhor visualização dos resultados da Tabela 11 foram plotados os gráficos de Pareto com nível de significância estatística de 95% (Figuras 23-28) dos efeitos estudados (massa de coagulante, pH e tempo de decantação) em relação à porcentagem de redução de turbidez e também em porcentagem de redução de cor, confirmando os resultados apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Figura 23 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 0%.



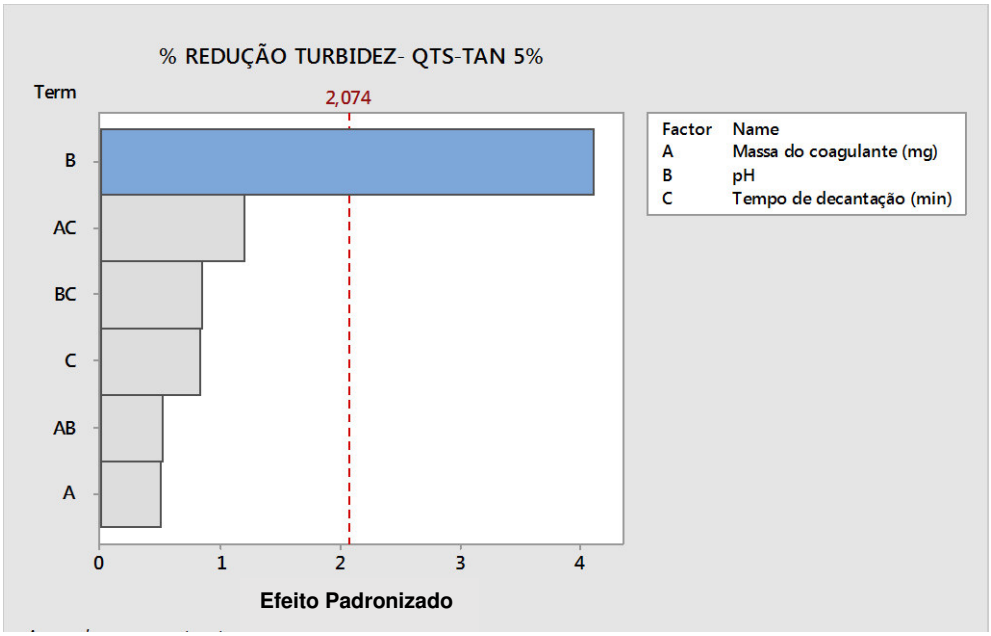
Fonte: O autor (2016)

Figura 24 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 0%



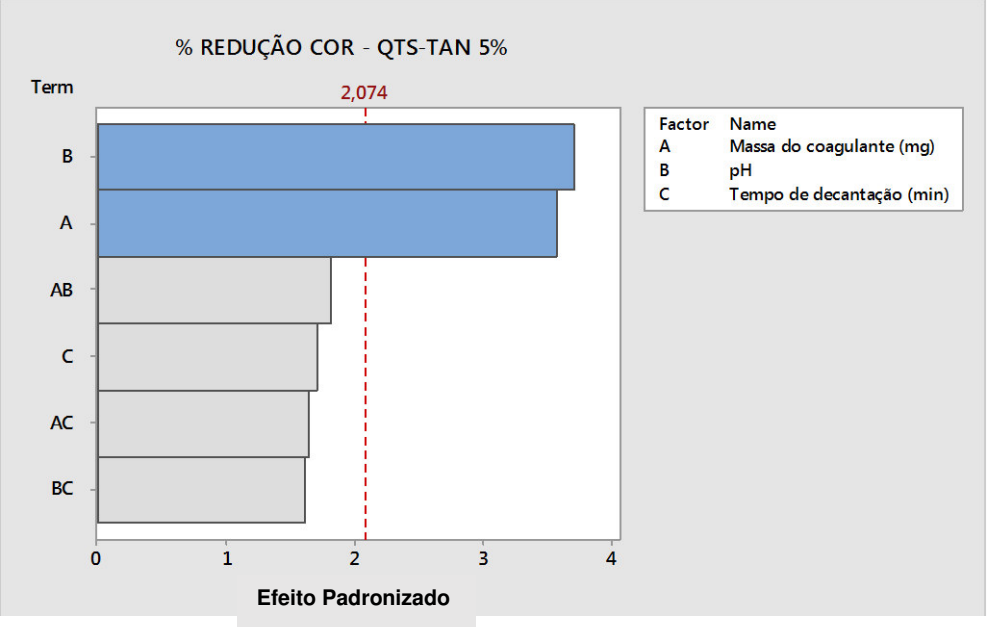
Fonte: O autor (2016

Figura 25 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 5%



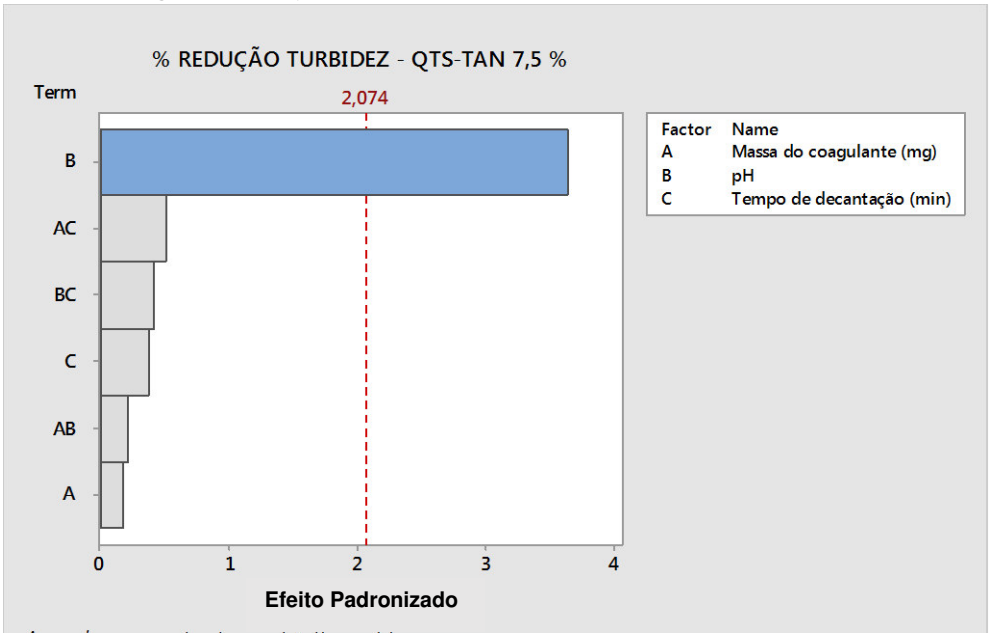
Fonte: O autor (2016)

Figura 26 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 5%



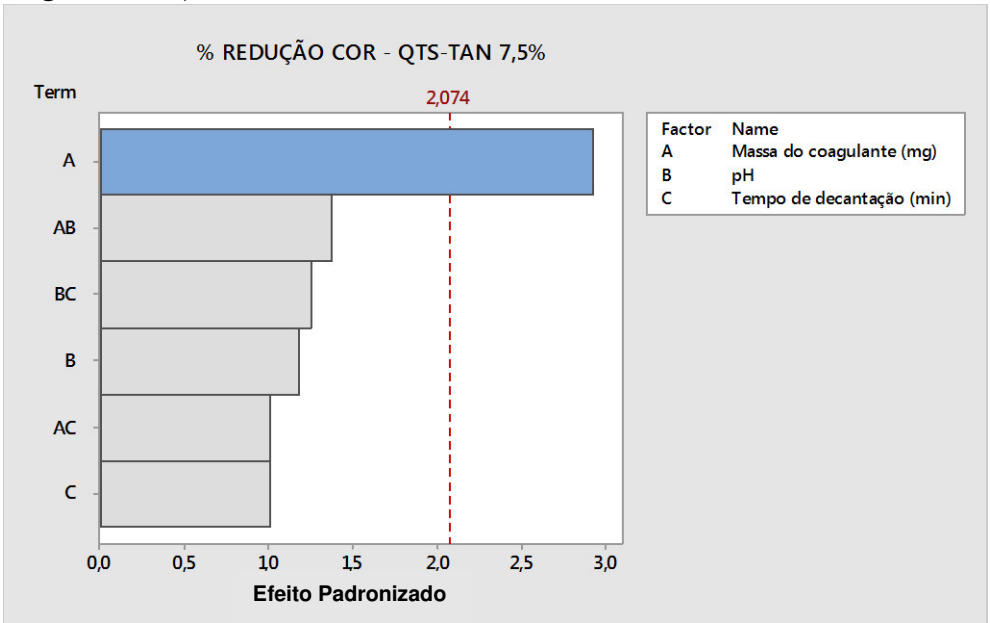
Fonte: O autor (2016)

Figura 27 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de turbidez – QTS/TAN 7,5%



Fonte: O autor (2016)

Figura 28 – Gráfico dos efeitos em relação à porcentagem de redução de cor – QTS/TAN 7,5%



Fonte: O autor (2016)

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados verificados para análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos nos ensaios de coagulação/floculação por *Jar-test* utilizando as microesferas reticuladas com STP de QTS/TAN.

Tabela 12 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul em relação a % de remoção de turbidez.

TIPO DE AMOSTRA	*FATOR*	*GRAU DE LIBERDADE*	*SOMA DOS QUADRADOS*	*MÉDIA DA SOMA DOS QUADRADOS*	*F > 2*	*P < 0,05*
QTS- TAN 0%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	0,10	0,095	0,00	0,957
	pH (2)	1	467,37	467,372	14,69	0,001
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	3,63	3,627	0,11	0,739
	Erro	20	636,17	31,808		
	Total SS	23	1.107,26			
QTS- TAN 5%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	5,43	5,43	0,24	0,632
	pH (2)	1	368,95	368,95	16,06	0,001
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	14,82	14,82	0,65	0,431
	Erro	20	459,53	22,977		
	Total SS	23	848,74			
QTS- TAN 7,5%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	0,92	0,92	0,03	0,874
	pH (2)	1	430,19	430,19	12,16	0,002
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	4,66	4,66	0,13	0,721
	Erro	20	707,80	35,39		
	Total SS	23	1.143,56			

Fonte: O autor (2016)

Segundo Phadke (1989), um valor, estatisticamente, é considerado como um efeito (fator) significativo ($P < 0,05$) e ($F > 2$). Assim, conforme valores do teste F e P, o efeito da variável pH é muito mais impactante em relação à massa de coagulante e tempo de decantação. Os melhores índices de influência para pH foram para as microesferas de QTS/TAN 5% tanto para a porcentagem de redução de turbidez e como para a porcentagem de redução cor.

Tabela 13 – Planilha experimental fatorial (2^3) dos ensaios de coagulação/floculação para água do manancial do Rio Paraíba do Sul em relação a % de remoção de cor.

TIPO DE AMOSTRA	*FATOR*	*GRAU DE LIBERDADE*	*SOMA DOS QUADRADOS*	*MÉDIA DA SOMA DOS QUADRADOS*	*F > 2*	*P < 0,05*
QTS- TAN 0%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	8,49	8,49	0,35	0,563
	pH (2)	1	16,70	16,70	0,68	0,419
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	3,067	3,067	0,12	0,727
	Erro	20	491,23	24,56		
	Total SS	23	519,50			
QTS- TAN 5%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	237,07	237,07	14,13	0,001
	pH (2)	1	255,39	255,39	15,22	0,001
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	53,97	53,97	3,22	0,088
	Erro	20	335,64	16,78		
	Total SS	23	882,07			
QTS- TAN 7,5%	*MASSA DE COAGULANTE (1)*	1	381,60	381,60	8,75	0,008
	pH (2)	1	62,02	62,02	1,42	0,247
	TEMPO DE DECANTAÇÃO (3)	1	44,99	44,99	1,03	0,322
	Erro	20	872,43	43,62		
	Total SS	23	1.361,04			

Fonte: O autor (2016)

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu na obtenção de microesferas de quitosana/taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU. As microesferas de quitosana apresentaram grau de desacetilação médio de 82,90 % com redução de 5,87 % em relação a quitosana comercial. Os dois métodos utilizados para o cálculo do grau de desacetilação mostraram-se adequados, pois apresentaram margem de erro de 2 a 5 %.

Considerando as análises de FTIR, as microesferas de QTS/TAN apresentaram semelhança em seus espectros com aumento da intensidade dos picos à medida que se aumentou a concentração de TAN nas microesferas formadas.

As análises de DRX mostraram que as microesferas de QTS/TAN apresentaram-se na forma amorfa confirmando a interação química do extrato de taninos com quitosana para a formação da blenda QTS/TAN.

As análises de MEV mostraram que a interação da QTS com TAN modificam as características superficiais da microesfera mudando de uma superfície mais lisa para uma superfície com ranhuras.

As análises térmicas mostraram que as microesferas de QTS_m e QTS/TAN 5% apresentam três estágios de degradação térmica e dois estágios para QTS/TAN 7,5%. A amostra de QTS/TAN 7,5% apresentou maior resistência térmica comparado à QTS_m e QTS/TAN 5%.

Os resultados experimentais do planejamento fatorial experimental (2^3) mostraram que os ensaios de coagulação/floculação utilizando *Jar test* atingiram resultados satisfatórios na remoção de turbidez com mínimo de 51,52 % e máximo de 76,67 % e remoção de cor com mínimo de 42,86 % e máximo de 66,00 %. Os melhores resultados de porcentagem de remoção de turbidez e cor corresponderam às microesferas de QTS/TAN 5% para um pH = 8,0, tempo de decantação = 30 min e massa de coagulante = 25 mg.

Os resultados demonstraram que as microesferas de QTS/TAN reticuladas com STP são promissoras no tratamento de água, mas que ainda deverão ser realizados maiores estudos para a busca de melhores condições/resultados para a utilização no tratamento de água para atendimento aos padrões de potabilidade estabelecido pela Portaria n° 2914/11.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade do trabalho, pode-se explorar a utilização das microesferas de – QTS/TAN em combinação com diferentes coagulantes químicos, visando determinar condições ótimas de associação das microesferas QTS/TAN para a obtenção de água potável.

Será necessário, também, avaliar a resistência à solubilidade das microesferas de QTS/TAN em diferentes tipos de soluções aquosas com variação do pH.

Recomenda-se a avaliação das microesferas de QTS/TAN utilizadas como leito fixo de colunas de empacotamento para a remoção de metais, como Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

Em complementação aos estudos, pode-se estudar a biodegradabilidade do lodo gerado no processo de tratamento de água, classificando de acordo com a NBR 10.004/2004 – "Resíduos sólidos – classificação", da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

8 REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *Bacia do Rio Paraíba do Sul.* Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/outorgaefiscalizacao/RioParaibadoSul.aspx>. Acesso em: 17/01/2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005, p. 1268.

ANTONINO, N. *Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana.* 88f. 2007 Dissertação (Mestrado). UFPB/CCEN, João Pessoa, 2007.

ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents**.** *Journal of Hazardous Materials*, n. B 116, p. 57-64, 2004.

AGYIN-BIRIKORANG, S.; O'CONNOR, G. Aging effects on reactivity of an aluminumbased drinking-water treatment residual as a soil amendment. *Sci. Total. Environ.,* n. 407, p. 826–834, 2009.

AREVALO, N.; GALAN, W.; HERNANDEZ, L.; SALAZAR, A. *Method of removing heavy metals and solids by complexing biodegradable polyelectrolytes (pectin and chitosan).* WO03099729, 22 mai 2003, 4 dez 2003.

AZEVEDO, J. *et al. Técnica de abastecimento de água***.** 2.ed. São Paulo, CETESB, 1979.

BANACH, M.; AGNIESKA, J. Thermal Decomposition of Sodium Phosphates. *Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 3095-3099, 2011.

BARROS, A. B.; BARROS, A. M. A. de. A difícil aplicabilidade da política de águas no Brasil. *Inter Science Place: Revista Científica Internacional*, v. 7, n. 2, p.1-21, jun. 2009.

BETTEGA, J. *et al*. Métodos analíticos no controle microbiológico da água para consumo humano. *Ciências Agrotécnica*, v. 30, n. 5, 2006.

BILLICA, J.; GERTIG, K. Use of Zeta Potential to Optimize Full-Scale Treatment of High TOC water. In: WATER QUALITY TECNOLOGY CONFERENCE OF AMERICAN WATER WORD ASSOCIATION, 2006.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment**.** *Water Res*, v. 41, p. 2310–2324, 2007.

BORDE, B *et al.* Calorimetric analysis of structural relaxation in partially hydrated amorphous polyssacharides. I glass transition and fragility. *Carbohyds. Polym*, v. 48, p. 83-96, 2002.

BORDIN, A. R. V. *Estudo do shelf life da quitosana armazenada em diferentes tipos de embalagem, por meio da colorimetria e análise da microdureza dentária.* 2014. 67f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP, Ribeirão Preto, 2014.

BORGES, S. *Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão*. 2004. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Mestrado em Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

BRANEN, A. *et al. Food Phosphates.* In: Food Additives. 2nd. New York: Marcel Dekker, 2002.

BRASIL. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 234, de 19 de agosto de 2002. *Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções*. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 21 de agosto de 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. *Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água consumo humano***.** Brasília, 2003. 56 p.

BRASIL. Plano Nacional de Recursos Hídricos. Ministério do Meio Ambiente. *Programas nacionais e metas.* Brasília, 2006. v. 4. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/161/_publicacao/161_publicacao03032011025031.pdf >. Acesso em: 21 jun. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral da Vigilância em Saúde Ambiental. *Portaria n°. 2.914 de 12 de dezembro de 2011***.** 32 p., 2011.

BRATBY, J. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment***.** 2nd. Seattle: IWA Publishing, 2007.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGUELLES- MONAL, W.; DESBRIÈRES, J. & RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, v. 42, p. 3569, 2001. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1016/S0032- 3861(00)00713-8>. Acesso em: 15 fev. 2016.

BUMGARDENER, J.; CHESNUTT, B.; YUAN, Y.; APPLEFORD,M.; OH,S.; MCLAUGHLIN, R.; ELDER, S. H.; ONG, J. The integration of chitosan-coated titanium in bone: an in vivo study in rabbits. *Implant Dent*., v. 16, n. 1, p. 66-79, 2007.

CALLISTER, W. *Ciência e engenharia de materiais*: uma introdução. 7. ed. São Paulo: LTC, 2008.

CAMPAGNA-FILHO, S.; SIGNINI, R. *Polímeros:* ciência e tecnologia**,** v. 11, p. 169, 2001.

CANEVAROLO, S. *Técnicas de caracterização de polímeros***.** São Paulo: Editora Artliber, 2005.

CARNEIRO, A. *et al*. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. *Cerne*, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2001.

CASTRO-SILVA, M. A. *et al.* Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal (tanato quaternário de amônio) – I. microrganismos filamentosos. *Revista Estudos de Biologia*, v. 26, n. 54, p. 21-27, 2004.

CHEN, Y.; LIAN, B. Progress of microbial flocculant study and its application**.** *Bull Mineral Petrol Geochem,* v. 23. p 83–89, 2004.

CHECCHINATO, F. *et al.* Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmica. In: 45° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Florianópolis, SC, 2001.

CHUPIN, L.; MOTILLON, C.; BOUHTOURY, F.; PIZZI, A.; CHARRIER, B. Characterisation of maritime pine (Pinus pinaster) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, v. 49, 2013.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005.* p. 23.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011***.** p. 8.

CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. D. Redução do Gasto Operacional em Estação de Tratamento de Água Utilizando o PAC**.** In: SIMPÓSIO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA URBANA. Maringá, PR, 2009.

CORRÊA, C. *Estudo da influência de resinas hidrocarbônicas hidrogenadas nas propriedades de blendas com polipropileno.* 2012. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R; BASSETTI, F. J. (2009). Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para consumo. In: INTERNATIONAL WORKSHOP | ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. Anais eletrônicos... São Paulo: Advances in Cleaner Production, 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/ptbr/site/downloads-geral.html> Acesso em: 29 nov. 2015.

COSTA, A. F.S. *Aplicação de tratamento biológico e físico-químico em efluente de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estão de Pernambuco.* 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, 2008.

COSTA, R. Qualidade da água**.** In: Reuso da água, conceitos, teorias e práticas, São Paulo: Edgard Blucher, 2007. p. 25-33.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci*, 2005. v. 30.p 38–70.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; FERNANDEZ, E. G.; PIRAS, A. M. & CHIELLINI, E. Statistical approach to the spectroscopic determination of the deacetylation degree of chitins and chitosans. *Carbohyd. Polym.*, v. 86, p. 65, 2011. Disponível em: <http:// dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.010>. Acesso em: 20 fev. 2016.

DEPARTAMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS, 2008. *Future water*: The Government's Water Strategy for England, 2008. Disponível em: <https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69346/pb13562-futurewater-080204.pdf>. Acesso em: 13 de março 2015.

DENG, S.; YU, G.; TING, Y. Production of a bioflocculant by Aspergillus parasiticus and its application in dye removal. *Colloids Surf B Biointerfaces,* v. 44. p 179–186, 2005

DENTEL, S. Coagulation control in water treatment. *Crit. Rev. Environment Control*, n. 2, p. 41–135, 1991.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1993. v. 1.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A**.** *Métodos e técnicas de tratamento de água***.** 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005. v. 1.

DI BERNARDO, L; SABOGAL PAZ, L. *Seleção de tecnologias de tratamento de água.* São Carlos: LDiBe, 2008. v. 1.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.; VOLTAN, P. Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos: LDiBe, p. 454, 2011. v. 1

DUARTE, M. *et al*. An optimised method to determine the degree of acetyation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *Int. j. Biol. Macomol.,* v. 31. p. 1-8, 2002.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. *Journal of Cultural Heritage*. v. 12, p. 149-156, 2013.

FERNANDEZ, K.; AGOSIN, E. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry. *Journal Agricultural Food Chemistry*. v. 55, p. 7294-7300, 2007.

FERREIRA, D. F. SISVAR: A Computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia* (UFLA), v. 35, n.6, p. 1039-1042, 2011.

FIGUEIREDO, I. C. *Avaliação de desempenho do processo CEPT (chemically enhanced primary treatment) no tratamento primário de esgotos domésticos.* 2009. 135 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

FRANCO, L.; MAIA, R.; PORTO, A.; MESSIAS, A.; FUKUSHIMA, K.; CAMPOS-TAKAKI, G. Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from Cunninghamella elegans (IFM 46109)**.** *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 35, n. 3, p. 243-247, 2004.

FUJIWARA, M. Outline of sludge treatment & disposal at water purification plant in Japan. In: SIMPÓSIO E WORKSHOP NO JAPÃO E SINGAPURA, 10, 2011. Singapura.

GILLES, G.; CÉCILE, G. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. *J. Inorg. Biochem.* n. 97, p. 16–25, 2003.

GRAHAM, N. *et al.* Characterisation and coagulation performance of a tannin-basic cationic polymer: a preliminary assessment. *Colloids and surfaces A: Phisicochem andengineering aspects*, v. 327, n. 1-3, p. 9-16, 2008.

GREY, D.; GARRICK, D; BLACKMORE, D.; KELMAN, J.; MULLER, M.; SADOFF, C. Water security in one blue planet: twenty-first century policy challenges for science. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci,* p.371, 2013.

HARIKISHORE, K.; SESHAIAH, K.; REDDY, A.; RAO, M.; WANG, M. Biosorption of Pb2+ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.174. p. 831-838, 2010.

HARIKISHORE, K.; RAMANA, D.; SESHAIAH, K.; REDDY, A. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, v.268. p. 150-157, 2011.

HELENA, R. *Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (Acacia mearnsii) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito impresso.* 2009. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

HENDERSON, J.; RAUCHER, R.; WEICKSEL, S.; OXENFORD, J.; MANGRAVITE, F. Supply of Critical Drinking Water and Wastewater Treatment Chemicals e a White Paper for Understanding Recent Chemical Price Increases and Shortages: *Water Research Foundation*, p. 4225, 2009.

HOURANT, P. General Properties of the Alkaline Phosphates: Major Food and Technical Applications. *Phosphorus Research Bulleti*, v. 15, p. 85-94, 2004.

HU, G; FENG, L. Extruder processing for nanoblends and nanocomposites**.** *Macromolecular Symposia,* v. 195, p. 303, 2003.

JANEGITZ, B.; LOURENÇÃO, B.; LUPETTI, K.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v. 30, n.4, p.879-884, 2007.

JIMENEZ, B.; ASANO, T. Water reclamation and reuse around the world. Water Reuse an International Survey of Current Practice, Issues and Needs. *IWA Publishing*, v. 7, p. 3-26. 2008.

JORGE, F. *et al.* Aplicações para as cascas de árvores e para os extratos taninosos: uma revisão. *Silva Lusitana*, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

KAWAMURA, S. Two stage filtration. *Journal AWWA*, Denver, v. 77, n. 12, p. 42-47, 1985.

KLUMB, A.; FARIA, O. Produção de coagulante vegetal catiônico a partir de cascas de eucalipto (Eucalyptus tereticornis). *Vetor,* v. 22, n. 1, p. 71-80, 2012.

KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; BONGIOVANI, M. C.; HENNIG, D. Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais, com a finalidade de obtenção de água tratada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Rio de Janeiro. *Anais eletrônicos...*Rio de Janeiro UFRJ, 2007. Disponível em: <http://www.saneamento.poli.ufrj.br/documentos/24CBES/I-178.pdf> Acesso em: 28 nov. 2015.

KONRATH, R.A.; FAVA, F.J. *Processo de preparação de um agente floculante à base de extrato vegetal.* BR n. PI 0500471-3 A, 11 fev. 2005, 26 set. 2006.

KURITA, K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog. Polym. Sci.,* v. 26, p.1921, 2001. Disponível em: <http:// dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00007-7>. Acesso em: 15 fev. 2016.

LAUE, C.; HUNKELER, D. *Polymer flocculants and preparation thereof.* EP1236748, 22 fev 2001, 4 set 2002.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M.; MARTINS, A. ; FÁVERE, V. ; PEDROSA, R.; BENASSI, J.; GEREMIAS, R. Chitosan microspheres crosslinked with 114 tripolyphosphate used for the removal of the acidity, iron (III) and manganese (II) in water contaminated in coal mining. *Química. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.

LAUS, R.; COSTA, T.; SZPOGANICZ, B.; FÁVERE, V. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v.183, p. 233-241, 2010.

LEE, W.; LAN, W. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 257-264, 2006.

LEIBLER, L. Nanostructured plastics: joys of self-assembling. *Progress in Polymer Science,* v. 30, p. 898, 2005.

LEME, F. P. *Teoria e técnicas de tratamento de água.* São Paulo: CETESB, 1979.

LEVIN, R.; EPSTEIN, P.; FORD, T.; HARRINGTON, W.; OLSON, E.; REICHARD, E. Drinking water challenges in the twenty-first century, *Environ. Health Perspect.*, p. 43-52, 2002.

LETTERMAN, R.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA,C. Coagulation and flocculation. water quality & treatment. In: A HANDBOOK of Community Water Supplies. New York: McGraw-Hill, Cap. 6, p. 6-58, 1999.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água.* 3ª ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIMA, R.; MORENO, A.; CASTRO, F.; GONÇALVES, J.; OLIVEIRA, A.; SASAKI J.; FREIRE, P. Taninos hidrolisáveis em *Bixa orellana L. Quím. Nova*, v. 29, n.3. 2006.

LOCILENTO, D. *Preparo, obtenção e caracterização de esponjas quitosana/colágeno para liberação controlada de extrato de semente de uva*. 2012. Dissertação (Mestrado Bioengenharia) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

LÓPEZ, F. *et al.* A kinetic study on the termal behaviour of chitosan. *Journal Therm. Anal. Cal.,* v. 91, p. 633-639, 2008.

MANGRICH, A. S. *et al.* Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de Acacia mearnsii**.** *Revista Virtual Química*; Disponível em: <http://www.uff.br/rvq>. Acesso em: 17 de julho de 2013.

MARICATO, E. *Desenvolvimento de filmes de quitosana insolúveis em meio ácido com atividade antioxidante.* 2010. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Departamento de Química. Universidade de Aveiro, 2010.

MAXIMOVA, N.; DAHL, O. Environmental implications of aggregation phenomena: current understanding. *Curr Opin Colloid Int Sci,* 2006. v. 11. p 246–266.

MENEZES, J.; BERTOSSI, A.; SANTOS, A.; NEVES, M. Qualidade da água subterrânea para consumo humano e uso agrícola no sul do estado do Espírito Santo. Reget. v. 17, n. 17. p. 3318 - 3326, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010630>. Acesso em: 20 de julho de 2015.

MENKITI, M.C.; ONUKWULI, O.D. Coag-flocculation of Mucuna seed coagflocculant (MSC) in coal washery effluent (CWE) using light scattering effects. *AIChE Journal,* Awka, v. 57, n. 4, p. 1303-1307, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.12665>. Acesso em: 18 dez. 2015.

MÖCKEL, D.; STAUDE, E.; DAL-CIN, M.; DARCOVICH, K.; GUIVER, M. Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *J. Membrane Science*, p. 211–222, 1998.

MONTEIRO, J. *et al*. Taninos: uma abordagem da Química à Ecologia. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MONTEMBAULT, A.; VITON, C.; DOMARD A. Physico-chemical studies of the gelation of chitosan in hydroalcoholic médium. *Biomaterials*, v. 26, p. 933, 2005. Disponível em: <PMid:15353205. http://dx.doi.org/10.1016/j. biomaterials.2004.03.033>. Acesso em: 15 fev. 2016.

MORAES, D.; JORDÃO, B. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *Revista Saúde Pública*, v. 36, p. 470-474, 2002.

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.

MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins**.** *Animal feed science and technology*, v. 91, p. 3-20, 2001.

MUSICO, Y.; SANTOS, C.; DALIDA, M.; RODRIGUES, D. Surface modification of membrane filters using graphene and graphene oxide-based nanomaterials for bacterial inactivation and removal, *ACS Sustain. Chem.* Inglaterra, v. 2, p. 1559–1565, 2014.

UNITED NATIONS ORGANIZATION. Report 3: Water in a Changing World. In: THE UNITED NATIONS WORLD WATER DEVELOPMENT**.** Londres: Unesco e Earthscan, p. 313, 2009.

NIQUETTE, P.; MONETTE, F.; AZZOUZ, A.; HAUSLER, R. Impacts of substituting aluminum-based coagulants in drinking water treatment. *Water Qual. Res. Journal*, v. 39, p. 303-310, 2004.

OLADOJA, A.; ALIU, Y.D. Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system. *J. Hazard. Mater.,* n. 164, p. 1496–1502, 2009.

OLIVEIRA, J. *Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes***.** 2006. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2006.

OLIVER, S. L.; RIBEIRO, H. Variabilidade climática e qualidade da água do Reservatório Guarapiranga. *Estud. av.* [online]. 2014, v. 28, n. 82, p. 95-128. ISSN 0103-4014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142014000300007>. Acesso em: 20 de maio de 2015.

PAES, J.; DINIZ, C.; MARINHO, I.; LIMA, C. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semiárido brasileiro. *Cerne*, v. 12, n.3, p. 232-238, 2006b.

PAN, J.; HUANG, C.; LIN, S. Re-use of fresh water sludge in cement making. *Water Sci. Technol.,* v. 50, p. 183-188, 2004.

PANSERA, M.; SANTOS, A.; PAESE, K.; WASUM, R.; ROSSATO, M.; ROTA, L.; PAULETTI, G.; SERAFINI, L. Análise de taninos totais em plantas aromáticas e medicinais cultivadas no nordeste do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Farmacognosia,* v. 13, p. 17-22; 2003.

PAULING, L. *Química geral.* Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1969. 2 v.

PELEGRINO, E. *Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação.* 2011. 155f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2011.

PHADKE, M. S. Quality engineering using robust design. 2nd ed. New York: Editora Prentice Hal, 1989.

PING, L.; PIZZI, A.; GUO, Z.; BROSSE, N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*., v. 40, p. 13-20, 2012.

PINTO, G. *Produção de Tanase por Aspergillus niger.* 2003. 207f. *Tese (Doutorado* - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

PONCET-LEGRAND C, EDELMANNB, A.; PUTAUXC, J.; CARTALADEA, D.; SARNI-MANCHADOA, P.; VERNHETA, A. Poly(L-proline) interactions with flavan-3-

ols units: Influence of the molecular structure and the polyphenol/protein ratio. *Food Hydrocolloids*, v. 20, p. 687–697, 2006.

PRAKASH, P.; SENGUPTA, A. Selective coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process. *Environ. Sci. Technol.*, n. 37, p. 4468-4474, 2003.

QU, X.; BRAME, J.; LI, Q.; ALVAREZ, P. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, p. 834–843, 2012.

QUENTAL *et al.* Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Quimica Nova*, v. 33, n. 2, p. 439-440, 2010.

RAHMAN, M. *et al*. Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, v. 2, p. 76-83, 2014.

REIS, M.; DA SILVA, F.; ROMEIRO, G.; ROCHA, A.; FERREIRA, V. Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo. *Rev. Virtual Quim.*, v. 3, p. 2-13, 2011.

REN, Q.; SONG, X.; LI, J.; MA, R.; MEI, Z.; MA, X. *A heavy metal chelate composition containing chitosan derivatives and uses thereof.* European Patent EP1553135, 23 jul 2003, 13 jul 2005.

RENAULT, F. *et al*. Chitosan for coagulation/flocculation processes – an eco-friendly approach. *Eur. Polymer Journal*, v. 45, p. 1337–1348, 2009.

RICARDO, B.; CAMPANILI, M. Almanaque Brasil Socioambiental. 2. ed. São Paulo, 2007.

RICHTER, C.; A. NETTO, J. M. *Tratamento de água: tecnologia atualizada.* São Paulo: Edgard Blucher, 1991.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.,* v. 31, p. 603–632, 2006.

ROBERTS, G.A.F. Adv. Chitin Sci. II. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHITIN AND CHITOSAN, 7., 1997, Lyon.

SAAD, H.; KHOUKH, A.; AYED, N.; CHARRIER, B.; BOUHTOURY, F. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. *Industrial Crops and Products.,* v. 61, p. 517-525, 2014.

SAHOO, S.; JOSEPH, T.; HALLIGUDI, S.B. Mannich reaction in Brönsted acidic ionic liquid: a facile synthesis of β-aminocarbonyl compounds**.** *Journal of Molecular Catalysis*, Nova York, v. 244, n. 1, p. 179-182, 2006.

SANTOS FILHO, F. *Tecnologia de tratamento de água para a indústria***.** São Paulo: Nobel, 1973.

SANTOS, G. L.; POLEDNA, S. R. C. Meio ambiente, reciclagem e tratamento de resíduos. *Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas*. Rio Grande do Sul: SENAI, 2005.

SANTOS, J.; SOARES, J.; DOCKAL, E.; CAMPANA, S.; CAVALHEIRO, E. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso.* São Paulo: ABES, 2001.

SHARMA, B.; DHULDHOYA, N.; MERCHANT, U. Flocculants-an ecofriendly approach**.** *J Polym Environ*., v. 14, p. 195–202, 2006.

SHARP, E.; BANKS, J.; BILLICA, J.; GERTIG, K.; HENDERSON, R; PARSONS, S.; WILSON, D.; JEFFERSON, B. The Application of Zeta Potential Measurements for Coagulation Control: Pilot Plant Experiences from UK and US Waters with Elevated Organics. *Water Scientific Technology: Water Supply.* n. 5, p. 49-56, 2005.

SHREVE, R.; NORRIS, B.; JOSEPH A. Indústrias de processos químicos. 4nd. *Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A*, p. 217-232, 1997.

SHI X.; TAN T. New contact lens based on chitosan/gelatin composites**.** *Journal of Bioactive and Compatible Polymers,* v. 19, p. 467, 2004.

SHIGUEMASA, Y. *et al*. Evaluation of diferente absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int. J. Biol. Macromol.,* v. 18, p. 237-242, 1996.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. LTC. 7. ed. Rio de Janeiro, 2007.

SOUSA, A. Otimização da extração de taninos da casca do cajueiro**.** 67 p. *Dissertação* (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2013.

SOUZA, I. Caracterização da Qualidade do Efluente Tratado por Lagoas de Estabilização de Esgoto no Campus da Unesp**.** *Tekhne e Logos, Botucatu*, v. 3, n. 3, nov. 2012.

SPIN-NETO, R.; PAVONE, C.; FREITAS, R.M.; MARCANTONIO, R.A.C.; MARCANTONIO-JÚNIOR, E. Biomateriais à base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura**.** *Revista de Odontologia* da UNESP, v. 37, n2, p. 155-161, 2008.

STECHEMESSER, H.; DOBIÁŠ, B. Coagulation and flocculation**.** *Surfactant science series*. New York: CRC Press, 2005. 126 v.

STREIT, F. Estudo do aproveitamento do bagaço de maçã para produção de quitosana fúngica. *Dissertação* (Mestrado) em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2004.

SYMONS, G. Water treatment through the ages. *Journal AWWA* v. 98 n. 3 p. 87-98, 2006.

TANAC. Construindo o futuro todos os dias**.** Disponível em: <http://www.tanac.com.br/PT/institucional.php?nomTbl=texto_empresa&codDado=5>. Acesso em: 09 jul. 2014.

TORRES, A.; SOUZA, J.; AMORIM, A.; LIMA, M.; ARAÚJO, R. Microesferas de quitosana para utilização como sistemas de liberação controlada de fitoterápicos**.** *IV CONNEPI* - Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém-PA, 2009.

TOZAKI, H.; KOMOIKE, J.; TADA, C. Chitosan capsules for Colon specific drug delivery: Improvement of Insulin Absorption from rat colon**.** *Journal of Pharmaceutical Science*, v.86,n. 9, p. 1016-1021, 1997.

TRINDADE NETO, C. *Membranas de quitosana micro e macroporosas: preparo, caracterização e estudos de permeabilidade*. 2008. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, 2008.

TRUSSEL, R. Water treatment: the past 30 years. *Journal AWWA,* v. 98, n. 3, p. 87-98, 2006.

TUNDISI, J. G.. O futuro dos recursos: recursos hídricos. *Revista Multiciência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da UNICAMP*, 2003.

UNESCO. The United Nations World Water Development *Report 4*. Paris, França. 2012. Disponível em: <www.unesco.org.br> Acesso em: 22 abril 2015.

UNESCO. The United Nations World Water Development *Report 2015*. Perugia, Italia. 2015. Disponível em: <www.unesco.org.br/water/wwap> Acesso em: 22 abril 2015.

VANACÔR, R. *Avaliação do coagulante Veta Organic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público.* 2005. 188 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2005.

VENKATESAN, J; KIM, S. Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering-An Overview. *Mar Drugs,* v. 8, n. 8,p. 2252-2266, 2010.

VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. Use of Moringa oleifera seed as a natural adsorbent for wastewater treatment. *Water Air Soil Pollut,* n. 206, p. 273-281, 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol Adv.*, v. 26, p 266–291, 2008.

VILLIERS, M. *Água:* como o uso desse precioso recurso natural poderá acarretar a mais séria crise do século XXI. Rio de Janeiro. Ed. Ediouro, 2002.

WANG, D. *et al.* Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids Surf. A,* n. 243, p. 1–10, 2004.

WANG, H.; LI, M.; TSANG, H.; WU, M.; LIN, H. *Novel biological flocculants and production methods.* US20070062865, 20 nov 2006, 22 mar 2007.

WANG, J.; HON, M. Synthesis and dynamic mechanical behavior of glucose-mediated poly(ethylene glycol/chitosan) membrane. *J. Appl. Polym. Sci.,* v. 93, p. 809-820, 2004.

WANG, Y.; GAO, B.; YUE, Q.; WEI, J.; LI, Q. The characterization and flocculation efficiency of composite flocculant iron salts-polydimethyldiallylammonium chloride. *Chemical Engineering Journal*, n. 142, p. 175-181, 2008.

WANG, Y. *et al.* The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species. *Sep. Purif. Technol*, n. 66, p. 457–462, 2009.

WEI, J.; GAO, B.; YUE, Q.; WANG, Y.; LU, L. Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water. *Journal Hazard Material*, n. 165, p. 789-795, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: Recommendations.* Geneva: World Health Organization, v. 1, p. 515, 2004.

YIN, J. *et al.* Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. *Carbohydrate Polymers,* v. 63 p. 238-244, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.041>. Acesso em: 08 mar 16.

ZAWADZKI, J., KACZMAREK, H., Thermal treatment of chitosan in various conditions, *Carbohydrate Polymers,* v. 80, p. 394-400, 2010.

ZHANG, Z. *et al*. Study on industrial synthesis of poly aluminum chloride and coagulation effect with different basicities. *IEEE,* v. 2, p. 1529-1532, 2011. Water Resource and Environment Protection: International Symposium on, 2011.

ZHAO H., *et al.* Role of aluminum speciation in the removal of disinfection byproduct procedures by a coagulation process. *Environ. Sci. Technol.,* n. 42, p. 5752–5758, 2008.

ZHAO, B.; WANG, D.; LI, T.; CHOW, C.; HUANG, C. Influence of floc structure on coagulation-microfiltration performance. Effect of Al speciation characteristics of PACls. *Separation and Purification Technology*, n. 72, p. 22-27, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Dados para gráfico e cálculo do grau de desacetilação.

QTS_m		QTS_c	
V (mL)	pH	V (mL)	pH
0,00	2,489	0,00	2,400
1,00	2,807	1,00	2,819
2,00	3,947	2,00	4,090
3,00	4,944	3,00	5,086
4,00	6,700	4,00	6,377
5,00	10,886	5,00	10,831
6,00	11,461	6,00	11,306
7,00	11,638	7,00	11,498
8,00	11,769	8,00	11,606
9,00	11,866	9,00	11,711
10,00	11,939	10,00	11,785
11,00	11,994	11,00	11,837
12,00	12,038	12,00	11,894
13,00	12,072	13,00	11,937
14,00	12,106	14,00	11,976
15,00	12,138	15,00	12,016
16,00	12,163	16,00	12,047
17,00	12,187	17,00	12,047
18,00	12,206	18,00	12,131
19,00	12,227	19,00	12,131
20,00	12,227	20,00	12,131
21,00	12,262	21,00	12,131
22,00	12,262	22,00	12,131
23,00	12,288	23,00	12,131
24,00	12,288	24,00	12,131
25,00	12,288	25,00	12,131
26,00	12,288	26,00	12,131
27,00	12,288	27,00	12,131
28,00	12,288	28,00	12,131
29,00	12,288	29,00	12,131
30,00	12,288	30,00	12,131
31,00	12,288	31,00	12,131
32,00	12,377	32,00	12,131
33,00	12,377	33,00	12,300
34,00	12,377	34,00	12,327
35,00	12,377	35,00	12,327
36,00	12,377	36,00	12,327
37,00	12,377	37,00	12,327
38,00	12,377	38,00	12,327

QTS_m		QTS_c	
V (mL)	**pH**	**V (mL)**	**pH**
39,00	12,377	39,00	12,327
40,00	12,377	40,00	12,327
41,00	12,377	41,00	12,327
42,00	12,377	42,00	12,327
43,00	12,377	43,00	12,327
44,00	12,377	44,00	12,327
45,00	12,377	45,00	12,327
46,00	12,377	46,00	12,327
47,00	12,377	47,00	12,327
48,00	12,377	48,00	12,327
49,00	12,377	49,00	12,327
50,00	12,377	50,00	12,327
51,00	12,377	51,00	12,327
52,00	12,377	52,00	12,327
53,00	12,377	53,00	12,327
54,00	12,377	54,00	12,327
55,00	12,377	55,00	12,327
56,00	12,468	56,00	12,327
57,00	12,468	57,00	12,327
58,00	12,468	58,00	12,327
59,00	12,468	59,00	12,327
60,00	12,468	60,00	12,327

APÊNDICE B – Dados das condições climáticas no dia de coleta de água bruta do manancial do Rio Paraíba do Sul

DATA	HORA	Temperatura (°C)			Umidade (%)			Ponto Orvalho (°C)			Pressão (hPa)			Vento (m/s)			Radiação	Chuva
	UCT	Inst.	Máx	Mín	Inst.	Máx	Mín	Inst.	Máx	Mín	Inst.	Máx	Mín	Velocidade	Direção	rajada	(kJ/m^2)	(mm)
15/01/2016	0	22.7	22.7	22.5	89	91	89	20.8	20.9	20.8	944.7	944.7	944.1	0.8	120°	4.4	-0.59	0.2
15/01/2016	1	22.5	22.7	22.5	92	92	89	21.1	21.1	20.8	945.1	945.1	944.7	0.7	149°	1.6	-1.15	1.0
15/01/2016	2	22.6	22.6	22.5	92	92	92	21.2	21.2	21.1	945.0	945.3	945.0	0.3	273°	1.3	-1.54	0.0
15/01/2016	3	22.6	22.7	22.6	92	92	92	21.3	21.3	21.2	944.5	945.0	944.5	0.4	229°	1.1	0.060	0.0
15/01/2016	4	22.4	22.7	22.3	92	92	91	21.0	21.3	20.9	943.7	944.6	943.7	0.5	179°	1.2	-1.39	0.8
15/01/2016	5	22.4	22.4	22.3	92	92	92	21.0	21.1	20.9	943.1	943.7	943.1	0.8	165°	1.4	-2.33	0.2
15/01/2016	6	22.4	22.4	22.3	92	92	92	20.9	21.0	20.9	942.7	943.1	942.7	1.0	160°	1.6	-2.04	0.2
15/01/2016	7	22.4	22.4	22.3	90	92	90	20.7	21.0	20.7	942.5	942.7	942.4	1.0	227°	1.6	-2.17	0.0
15/01/2016	8	22.3	22.4	22.3	91	91	90	20.8	20.8	20.6	942.9	942.9	942.5	1.5	236°	2.5	0.709	0.0
15/01/2016	9	21.9	22.3	21.8	92	92	91	20.6	20.7	20.4	943.3	943.3	942.8	1.6	231°	2.9	10.08	0.8
15/01/2016	10	22.1	22.1	21.9	91	92	91	20.6	20.8	20.5	943.6	943.6	943.3	1.0	213°	2.7	116.7	0.2
15/01/2016	11	22.3	22.5	22.1	91	91	90	20.7	20.9	20.7	944.0	944.0	943.6	0.9	243°	1.7	255.9	1.6
15/01/2016	**12**	**22.3**	**22.4**	**21.9**	**92**	**93**	**91**	**21.0**	**21.1**	**20.6**	**944.1**	**944.2**	**944.0**	**0.3**	**143°**	**2.6**	**318.3**	**12.8**
15/01/2016	13	23.9	23.9	22.3	85	92	85	21.4	21.5	20.8	944.0	944.2	944.0	1.0	227°	2.0	1080.	0.4
15/01/2016	14	24.7	25.0	23.6	84	88	82	21.7	22.7	20.9	943.6	944.1	943.6	0.8	261°	2.5	1597.	1.4
15/01/2016	15	25.6	26.3	24.7	78	85	75	21.6	22.2	21.0	942.9	943.6	942.9	1.3	344°	2.5	2151.	0.0
15/01/2016	16	24.0	26.0	24.0	88	88	76	22.0	22.4	21.2	942.6	942.9	942.6	1.5	326°	3.0	951.3	3.4
15/01/2016	17	24.5	24.5	23.4	84	91	84	21.6	22.1	21.2	941.5	942.7	941.5	1.1	235°	2.4	860.9	6.8
15/01/2016	18	25.3	25.3	24.5	83	86	82	22.1	22.5	21.5	941.1	941.5	941.1	1.1	232°	2.3	1224.	0.4
15/01/2016	19	25.3	25.7	25.1	82	84	81	22.0	22.6	21.7	940.8	941.1	940.8	1.6	272°	2.5	1072.	0.0
15/01/2016	20	22.2	25.3	22.2	90	90	82	20.4	22.6	20.4	940.9	941.1	940.8	4.5	163°	7.3	244.6	5.4
15/01/2016	21	21.4	22.2	21.2	90	90	88	19.6	20.4	19.5	941.8	941.8	940.8	1.9	162°	8.6	56.05	6.4
15/01/2016	**22**	**20.9**	**21.4**	**20.9**	**91**	**92**	**90**	**19.3**	**19.7**	**19.3**	**942.3**	**942.3**	**941.8**	**3.1**	**188°**	**5.1**	**3.393**	**13.2**
15/01/2016	23	20.9	21.0	20.8	92	92	90	19.5	19.5	19.2	943.2	943.2	942.4	3.1	217°	5.5	-1.63	7.0

Dados: INMET, 2016 (http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas) Estação: Taubaté-A728