

ESTUDO DA MINIMIZAÇÃO DE TRIHALOMETANOS PELO PROCESSO COMBINADO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM COAGULANTE *MORINGA OLEIFERA* E FILTRO DE CARVÃO ATIVADO

T. R. T. Santos^{1*}, F. S. Arakawa¹, K. C. Valverde¹, L. O. R. Moreti¹, A. T. A. Baptista¹, Q. L. Shimabuku¹, M. F. Silva¹, F. P. Camacho¹, R. Bergamasco¹, M. F. Vieira¹

(1) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: tassia_tonial@hotmail.com

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação (C/F) utilizando os coagulantes, sementes de *Moringa oleífera* (Mo) sem óleo (extraído por etanol), Mo (et), e sementes de Mo sem óleo (extraído por hexano), Mo (hex), seguido por um processo de filtração utilizando carvão ativado de coco de dendê. Para os ensaios realizados em *Jar Test*, foi utilizada água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR, com dosagens de coagulante de 50 mg.L⁻¹ para Mo (et) e 30 mg.L⁻¹ para Mo (hex). Após o processo de tratamento, amostras de água foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção de cor aparente, turbidez, compostos com absorção em UV_{254nm}, Carbono orgânico dissolvido (COD) e verificar a formação de trihalometanos (THM). Foi possível constatar que a C/F utilizando a Mo seguido por filtração em carvão ativado reduziu os parâmetros analisados atendendo os limites da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de abastecimento de água para consumo humano visam à garantia da potabilidade da água em todos os aspectos, de forma a eliminar os riscos de transmissão de agentes ou doenças de veiculação hídrica. Para cumprir com eficiência esta função é imprescindível um cuidadoso e adequado desenvolvimento de todas as fases de tratamento. Uma etapa importante no tratamento de água é a desinfecção, que tem como objetivo a destruição ou inativação da grande maioria dos organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis.

Apesar dos benefícios oriundos na desinfecção, a utilização de cloro e outros compostos têm merecido atenção da comunidade científica, devido suas reações com a matéria orgânica natural (MON) proveniente dos mananciais superficiais, as quais podem formar subprodutos de desinfecção indesejáveis a saúde humana como os trihalometanos (THM) (Hong, 2007; Wang et al., 2012; Drinan et al., 2012).

Devido à alta toxicidade desses compostos e por possuírem alto potencial carcinogênico e mutagênico, os Estados Unidos da América (EUA) em 1984 estabeleceram o valor máximo permitido dos trihalometanos totais (THMT) em água de abastecimento público em 100µg.L⁻¹ (Usepa, 1999; GopaL et al., 2007). Desta forma, torna-se extremamente importante o

desenvolvimento de estudos visando identificar, qualificar e quantificar subprodutos resultantes da oxidação de substâncias húmicas, especialmente quando se usa o cloro como o agente oxidante/desinfetante Marmo (2005).

De modo geral, este estudo tem por finalidade verificar a eficiência do processo combinado coagulação/floculação + filtração + pós-cloração utilizando o coagulante natural Moringa oleifera (Mo) sem óleo, sendo este extraído por dois métodos, como alternativa ao coagulante sintético Policloreto de alumínio (PAC)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de coagulação/floculação (C/F) foram realizados utilizando a água bruta proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR, Brasil, coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) da cidade (SANEPAR). Esta água foi submetida ao processo de (C/F), com o coagulante natural: sementes de Mo. Foram utilizadas sementes maduras de Mo, provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS), manualmente removidas da vagem, descascadas e posteriormente removido o óleo utilizando dois métodos de extração.

2.1 Preparo dos Coagulantes

Extração do óleo da semente de Mo por etanol – Mo (et): Sementes de Mo foram descascadas e trituradas até obter um pó fino em liquidificador doméstico. O pó foi misturado com etanol PA (5% m/v) e mantido em agitação durante 30 minutos. Essa amostra foi submetida ao processo de centrifugação e posteriormente seca a temperatura ambiente durante um período de 24 horas. A dosagem utilizada foi de 50 mg.L⁻¹.

Extração do óleo da semente de Mo por hexano pelo método de Soxhlet – Mo (hex): Esse processo foi realizado por meio da pesagem de 10 g de sementes de Mo trituradas e secas em estufa. O pó foi transferido para um cartucho de extração e levado a um extrator contínuo soxhlet durante 8 horas. A dosagem utilizada foi de 30 mg.L⁻¹.

Após a obtenção do pó do Mo desengordurada utilizando os dois métodos foi preparada a solução coagulante da seguinte forma: Foram pesadas 1 grama de sementes de (Mo) sem óleo trituradas juntamente a 100 mL de solução salina (NaCl 1M) em um liquidificador. posteriormente a solução foi agitada durante 30 minutos e filtrada à vácuo, obtendo uma solução 1% de sementes de moringa.

Policloreto de Alumínio (PAC): Para a preparação da solução padrão do coagulante PAC, foi considerada uma concentração de 1% v/v, ou seja, para cada 1 mL de PAC, completou-se para um volume total de 100 mL com água destilada. A dosagem utilizada foi de 9,5 mg.L⁻¹

Os ensaios de C/F foram realizados em Jar Test em diferentes condições de operação, otimizadas por Kalibbala et al. (2009) e fornecidas pela SANEPAR. A Tabela 1 mostra as condições de operação utilizadas nos ensaios em Jar Test.

Tabela 1 - Condições de operação do *Jar Test* com Mo (hex) e Mo (et)

Condições de operação	Mo (hex) ²	Mo (et) ²	PAC ¹
Gradiente de mistura rápida (s ⁻¹)	1172	1172	1,0
Tempo de mistura rápida (min)	1,0	1,0	110
Gradiente de mistura lenta (s ⁻¹)	113	113	15
Tempo de mistura lenta (min)	30	30	45
Tempo de sedimentação (min)	60	60	15

¹ SANEPAR (Companhia de Saneamento de Maringá)

² Kalibbala et al. (2009)

Posteriormente a água passou por um processo de adsorção, utilizando uma coluna com o adsorvente carvão ativado de coco de dendê. Por fim, foi realizado o processo de desinfecção (pós-cloração) com hipoclorito de sódio na concentração de 1,5 mg.L⁻¹ que é a utilizada pela ETA local. E assim foi avaliada a formação de THM nesta água.

Em todas as etapas foram avaliados os seguintes parâmetros: cor aparente, turbidez, compostos com absorção em UV_{254nm} (UV_{254nm}), carbono orgânico dissolvido (COD), trihalometanos totais (THMT) e cloro livre residual (somente na etapa de desinfecção).

As análises de THMT foram realizadas por meio de cromatografia gasosa em coluna capilar (CG), com sistema de separação por purge and trap, e detecção e quantificação por espectrometria de massa (EM), de acordo com o Método 6200-B, Standard Methods APHA, (1995).

Para as análises estatísticas utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foram realizados para comparação dos resultados análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de média, teste Tukey, com 95% de confiança, para verificar as diferenças significativas das eficiências de remoção dos parâmetros avaliados através do programa estatístico Statística versão 8.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização da água bruta (AB) utilizada no estudo está apresentada na Tabela 2

Tabela 2 - Caracterização da água bruta

Parâmetros	Valores
Cor aparente (uH) ⁽¹⁾	153
Turbidez (NTU)	49
UV _{254nm}	0,221
COD (mg.L ⁻¹)	4,455
THMT (µg.L ⁻¹)	4,45

(1) unidade Hazen = (mg Pt-Co.L⁻¹)

O processo de C/F com posterior filtração (C/F/Filtro), realizado em escala de bancada utilizando o coagulante químico PAC, foi proposto com a finalidade de comparar seu desempenho com o do coagulante natural Mo.

3.1 Coagulação/Floculação

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do parâmetro cor aparente, analisado no processo de C/F.

Tabela 3 - Análise do parâmetro de qualidade cor aparente no processo de C/F

Cor Aparente			
Coagulante	Remoção (%)	Residual (uH)	Portaria 2914/2011
Mo (hex)	53,43 ^b ± 1,45	71	15 uH
Mo (et)	49,50 ^b ± 6,35	77	
PAC	94,93 ^c ± 2,63	7	

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

No parâmetro cor pode-se observar que tanto a solução com Mo (hex) quanto Mo (et) utilizadas no processo de C/F a remoção foi em torno de 50%. Apesar do coagulante Mo (et) apresentar um remoção levemente inferior desse parâmetro de 49,5%, estatisticamente ela não se difere do coagulante Mo (hex). Também pode-se observar a necessidade de um tratamento posterior quando utilizado o coagulante natural Mo, pois o mesmo não produziu água com os parâmetros exigidos pela Portaria 2914/2011. O PAC apresentou remoções de cor de 95%, atendendo a Portaria 2914/2011.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados do parâmetro turbidez, analisado no processo de C/F.

Tabela 4 - Análise do parâmetro de qualidade turbidez no processo de C/F

Turbidez			
Coagulante	Remoção (%)	Residual (uH)	Portaria 2914/2011
Mo (hex)	77,16 ^b ± 1,90	11,1	5 NTU
Mo (et)	74,90 ^b ± 0,09	12,3	
PAC	96,93 ^c ± 0,61	1,5	

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

De acordo com a Tabela 4 observa-se que em relação ao parâmetro turbidez, com uma única etapa de C/F foi possível alcançar 77% de remoção com o coagulante Mo (hex) e 74% para o coagulante Mo (et), remoções essas bastante significativa, mas ainda necessitando de um tratamento subsequente para atingir as normas exigidas pela portaria. As duas formas de preparo dos coagulantes naturais não se diferenciaram estatisticamente. Pelos resultados apresentados para esse parâmetro a extração do óleo pode ser realizada tanto com hexano quanto com etanol. Com o coagulante comercial PAC foi possível alcançar uma remoção de 97%, atendendo a Portaria 2914/2011.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos parâmetros compostos com absorção em UV_{254nm} no processo de C/F

Tabela 5 - Análise do parâmetro de qualidade UV_{254nm} no processo de C/F

Compostos com absorção em UV _{254nm}		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
Mo (hex)	65,05 ^b ± 2,60	0,08
Mo (et)	62,22 ^b ± 0,25	0,08
PAC	93,89 ^c ± 3,59	0,01

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

Pela Tabela 5 observa-se que quando foi utilizado apenas o processo de C/F, foi alcançada a remoção de 65% do parâmetro UV_{254nm} utilizando Mo (hex), já o coagulante Mo (et) teve uma redução levemente inferior, de 62%, mas não havendo diferença estatística entre as duas formas de preparo do coagulante, podendo dessa forma observar o quão eficiente foi do coagulante natural Mo na remoção desse parâmetro. Para o PAC foi verificada uma remoção de 94%.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do parâmetro COD, analisado quando utilizados no processo de C/F.

Tabela 6 - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo de C/F

COD		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
Mo (hex)	37,07 ^c ± 0,02	0,29
Mo (et)	22,14 ^b ± 1,18	0,35
PAC	40,64 ^d ± 0,96	0,27

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

Quanto aos resultados de COD, observa-se que apenas com pré-tratamento da C/F não foi possível obter reduções significativas tanto para os dois coagulantes naturais (Mo hex) e Mo (et) quanto para o coagulante sintético PAC, com remoções de 37%, 22% e 41%, respectivamente. Logo, se fez necessário o uso de técnicas complementares para remoção dessa fração dissolvida. Em relação a estatística as duas formas de preparo do coagulante natural se diferiram, o coagulante Mo (et) teve uma redução inferior neste parâmetro. Com o PAC foi possível obter remoções de 41%.

3.2 Filtração

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do parâmetro cor aparente para o processo combinado (C/F/Filtro).

Tabela 7 - Análise do parâmetro de qualidade cor aparente no processo combinado C/F/Filtro

Cor Aparente			
Coagulante	Remoção (%)	Residual (uH)	Portaria 2914/2011
Mo (hex)	96,79 ^b ± 3,00	2	15 uH
Mo (et)	96,72 ^b ± 2,90	2	
PAC	99,47 ^c ± 0,73	0	

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

De acordo com a Tabela 7 observa-se que remoções semelhantes e bastante significativas em torno de 97% foram alcançadas quando se utilizou os coagulantes naturais, mostrando a importância da implementação de um processo subsequente e, principalmente, a eficiência de remoção desse parâmetro quando se utilizou o filtro recheado com carvão de coco de dendê. Os dois coagulantes naturais não diferiram estatisticamente. Com o coagulante sintético PAC a remoção foi de 99%.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do parâmetro turbidez no processo combinado (C/F/Filtro).

Tabela 8 - Análise do parâmetro de qualidade Turbidez no processo combinado C/F/Filtro

Turbidez			
Coagulante	Remoção (%)	Residual (uH)	Portaria 2914/2011
Mo (hex)	96,48 ^b ± 0,97 ^b	0,4	5 NTU
Mo (et)	96,06 ^b ± 1,04	0,5	
PAC	97,43 ^b ± 1,97	0,3	

Resultados expressos em valores médios ± desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

Em relação ao parâmetro turbidez o processo combinado (C/F/Filtro) apresentou uma melhora significativa nas eficiências de remoção tanto para Mo (hex) como para Mo (et) com remoções de 96%, podendo assemelhar-se ao do coagulante sintético PAC estatisticamente. Os três coagulantes obtiveram resultados abaixo do limite exigido pela legislação.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do parâmetro compostos com absorção em UV_{254nm} para o processo combinado (C/F/Filtro).

Tabela 9 - Análise do parâmetro de qualidade dos compostos com absorção em UV_{254nm} no processo combinado C/F/Filtro

Compostos com absorção em UV_{254nm}		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
Mo (hex)	96,13 ^b ± 2,76	0,003
Mo (et)	93,72 ^b ± 3,23	0,005
PAC	100 ^c ± 0	0

Resultados expressos em valores médios \pm desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

Diante dos resultados observa-se que o processo combinado utilizando o coagulante natural Mo (hex) apresentou a maior remoção, 96 % já o coagulante com Mo (et) apresentou remoção de 94%. Apesar do processo utilizando Mo (hex) ter apresentado a melhor eficiência de remoção comparando estatisticamente os dois coagulantes naturais não apresentaram diferença sendo igualmente eficientes. Utilizando o coagulante PAC foi possível alcançar remoção de 100% deste parâmetro de qualidade.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados do parâmetro COD para o processo combinado (C/F/Filtro).

Tabela 10 - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo combinado C/F/Filtro

COD		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
Mo (hex)	99,76 ^b \pm 0,13	0,001
Mo (et)	99,60 ^b \pm 0,32	0,001
PAC	99,77 ^b \pm 0,12	0,001

Resultados expressos em valores médios \pm desvio padrão. As médias seguidas por mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

O uso do processo combinado (C/F/Filtro) permitiu um aumento significativo das eficiências de remoção para todos coagulantes testados sendo possível atingir remoções de 99 % de COD. Observa-se que os residuais dos parâmetros avaliados utilizando os coagulantes naturais foram idênticos ao coagulante químico PAC mostrando-se um processo bastante promissor para ser utilizado em substituição ao coagulante comercial.

3.3 Formação de THMT

Na Tabela 11 são apresentadas as concentrações de THMT na água bruta, após o processo combinado (C/F/Filtro) e após a cloração em diferentes tempos de retenção (0,5; 1; 2; 4 e 8 horas).

Tabela 11 - Análise do parâmetro de THMT

	Mo (hex) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mo (et) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PAC ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C/F/Filtro - 0,5 h	13,89	24,25	23,77
C/F/ Filtro - 1 h	21,74	24,20	23,87
C/F/ Filtro - 2 h	23,02	24,19	23,92
C/F/ Filtro - 4 h	30,14	24,09	24,00
C/F/ Filtro - 8 h	30,83	25,31	25,28

Com base nos dados apresentados na Tabela 11 constata-se que a água que passou pelo processo combinado de C/F/Filtro, utilizando os três coagulantes testados, apresentou o mesmo comportamento, ou seja, um aumento expressivo na concentração de THMT após os

primeiros 30 minutos de operação, seguido por um leve crescimento nos valores de THMT para tempos de retenção superiores. Mesmo apresentando esse comportamento de aumento da concentração de THMT com o aumento de retenção, os valores encontrados para o tempo de retenção máximo testado ficaram dentro dos limites da Portaria nº 2914/2011 ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$) e também dentro de legislações internacionais mais rígidas, como por exemplo a da Itália ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$).

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o processo de C/F utilizando os coagulantes Mo (et) e Mo (hex) com posterior filtração em carvão reduziu significativamente os parâmetros físico-químicos analisados, produzindo água potável atendendo os limites da Portaria nº 2914/2011.

Assim, a Mo pode se apresentar como um coagulante alternativo eficiente após a extração do óleo. No entanto a extração do óleo com o solvente etanol apresenta vantagens sobre o solvente hexano pelo fato de ser um solvente de boa segurança operacional, baixa toxicidade e ter fonte biorenovável, características essas não presentes no solvente hexano.

Portanto o coagulante Mo (et) pode se apresentar como um coagulante alternativo eficiente para tratamento de água de abastecimento com reduzida formação de THM em concentrações muito abaixo do exigido pela portaria do ministério da saúde.

5. REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), 1995, Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater. 19th ed., Washington.
- DRINAN, J. E.; SPELLMAN, F. Water and Wastewater Treatment: A Guide for the Nonengineering Professional, Second Edition. Taylor & Francis, 2012.
- GOPAL, K.; TRIPATHY, S. S.; BERSILLON, J.; DUBEY, S. P. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, pp. 1-6, 2007.
- HONG, H. C., LIANG, Y., HAN, B. P., MAZUMDER, A., WONG, M. H., Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water), *Science of the Total Environment*, v. 385, pp. 48 - 54. 2007.
- KALIBBALA, H. M.; WAHLBERG, O.; HAWUMBA, T. J., 2009, —The impact of *Moringa oleifera* as a coagulant aid on the removal of trihalomethane (THM) precursors and iron from drinking water, *Water Science and Technology*, v.9, n.6, pp. 707-714.
- MARMO, R. M., 2005, Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre. Dissertação (M.Sc.), Faculdade de Engenharia Civil (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual.
- WANG, Xiujuan et al. Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water. *Water research*, v. 46, n. 4, p. 1225-1232, 2012.