

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO POR  
FILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL**

Maringá

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO POR  
FILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL**

Tássia Rhuna Tonial dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes  
Vieira

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela  
Bergamasco

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, da Universidade  
Estadual de Maringá, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do Grau  
de Mestre em Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.

Maringá

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central – UEM, Maringá – PR., Brasil)

S237a Santos, Tássia Rhuna Tonial dos  
Avaliação do processo de coagulação/floculação seguido por filtração na remoção de matéria orgânica natural / Tássia Rhuna Tonial dos Santos. -- Maringá, 2014.  
114 f. : il. algumas color.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.  
Coorientadora: Prof.a Dr.a Rosângela Bergamasco.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. *Moringa oleifera* Lam. 2. Água - Coagulação/floculação. 3. Água - Filtração. 4. Trihalometanos. I. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22.ed.628.162

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Metrado apresentada por Tássia Rhuna Tonial dos Santos perante a Comissão Julgadora do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química em 14 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



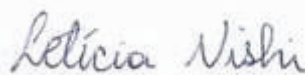
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Orientador / Presidente



Profª. Drª. Rosângela Bergamasco  
Coorientadora



Profª. Drª. Grasielle Scaramal Madrona  
Membro



Drª. Letícia Nishi  
Membro

# **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO POR FILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL**

**AUTORA: TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA**

**COORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 14 de fevereiro de 2014. 114 p.

## **RESUMO**

Uma etapa importante no tratamento de água é a desinfecção. No entanto, o cloro utilizado nessa etapa pode reagir com a matéria orgânica natural (MON) presente na água e formar compostos chamados trihalometanos (THM). Os THM são altamente tóxicos, cancerígenos e mutagênicos. Assim, este estudo propõe comparar a eficiência dos coagulantes policloreto de alumínio (PAC), sementes de *Moringa oleifera* Lam sem óleo, Mo (et), extraído este por etanol, sementes de *Moringa oleifera* Lam sem óleo, Mo (hex), extraído este por hexano e esse associado ao polímero aniônico PA0823, Mo (hex + pol). O processo é composto de uma etapa de coagulação/floculação seguido por filtração utilizando uma coluna contendo carvão ativado provindo do coco de dendê e pós-cloração. Os ensaios foram realizados em Jar Test, foi utilizada água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, Paraná, com dosagens de coagulante de 9,5 mg.L<sup>-1</sup> para o PAC, 50 mg.L<sup>-1</sup> para Mo (et), 30 mg.L<sup>-1</sup> para Mo (hex) e para Mo (hex + pol) foi utilizada a dosagem ótima da Mo (hex) mais 0,1mg.L<sup>-1</sup> do polímero. Em seguida, foi realizada a etapa de filtração em coluna contendo 150 g de carvão ativado de coco de dendê com posterior cloração utilizando hipoclorito de sódio em uma concentração de 1,5 mg.L<sup>-1</sup>. Após cada etapa, amostras foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade: cor aparente, turbidez, diminuição da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>, assim como a

minimização da formação de THM. Verificou-se que o tratamento de coagulação/floculação utilizando os coagulantes naturais seguido por filtração em carvão ativado foram capazes de reduzir os valores referentes aos parâmetros físico-químicos da água tratada com reduzida formação de trihalometanos totais (THMT). Quando o polímero aniônico foi utilizado como auxiliar de coagulação com a Mo os parâmetros avaliados apresentaram os melhores valores de remoção de cor aparente 97,98%, Turbidez 97,43%,  $UV_{254nm}$  95,57% e COD 99,77%, além de apresentar um maior tempo de vida útil do filtro e reduzido tempo de sedimentação. Mostrando-se dessa forma um coagulante com possível potencial de uso em estações de tratamento em substituição total ou parcial ao coagulante comercial PAC.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Moringa oleifera* Lam, coagulação/floculação, filtração, trihalometanos.

# **AVALIATION OF COAGULATION/FLOCCULATION FOLLOWED BY FILTRATION PROCESS IN ORGANIC NATURAL MATTER REMOVAL**

**AUTHOR: TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**SUPERVISOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA**

**CO-SUPERVISOR : PROF.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup> ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Master Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Avenue, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 14<sup>th</sup>, 2014. 114 p.

## **ABSTRACT**

An important step in water treatment is disinfection. However, the chlorine used in this step may react with natural organic matter (NOM) in the water to form compounds called trihalomethane (THM). THM are highly toxic, carcinogenic and mutagenic. Thus, this study aims to compare the efficiency of poly aluminum coagulants (PAC), *Moringa oleifera* Lam seeds without oil, Mo (et), this extracted by ethanol, *Moringa oleifera* Lam seeds Lam without oil, Mo (hex) extracted with hexane and that associated with the anionic polymer PA0823, Mo (hex + pol). The process comprises a step of coagulation/flocculation followed by filtration using a column containing activated charcoal from coconut palm. Assays were performed in Jar Test, using water from Pirapó river, Maringá, Paraná with coagulant dosages of  $9.5 \text{ mg L}^{-1}$  for PAC,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  for Mo (et),  $30 \text{ mg L}^{-1}$  for Mo (hex) and for Mo (hex + pol), was used the optimal dosage of Mo (hex) added  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  of polymer. In sequence, the step of filtration column containing 150 g of activated charcoal coconut palm was realized. After each step, samples were collected to evaluate the removal efficiency of quality parameters: apparent color, turbidity, decreased concentration of dissolved organic carbon (DOC) and compounds with  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  absorption, as well as the minimizing of THM formation. It was found that the treatment of coagulation/flocculation using natural coagulants followed by filtration through activated carbon were able to reduce the values of treated water physico-chemical parameters with

reduced formation of total trihalomethanes (THMT). When the anionic polymer was used as the auxiliary coagulation aid to Mo evaluated parameters showed the best removal of apparent color 97.98% Turbidity 97.43%, UV254nm 95.57% and COD 99.77%, and present a longer filter life and reduced settling time, showing up to be a coagulant with potential possible uses in treatment plants in whole or in part for commercial coagulant PAC replacement.

**KEYWORDS:** *Moringa oleifera* Lam, coagulation/flocculation, filtration, trihalomethanes.



## SUMÁRIO

<b>TÓPICO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Tratamento Convencional de Água .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Desinfecção de Águas .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1 Cloração .....</b>	<b>21</b>
3.2.1.1 Reações do cloro na água.....	22
3.2.1.2 Demanda de Cloro .....	23
<b>3.3 Trihalometanos .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.1 Mecanismo de formação de THM na cloração das águas .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2 Matéria Orgânica Natural (MON).....</b>	<b>27</b>
3.3.2.1 Parâmetros para análises da matéria orgânica natural.....	29
3.3.2.1.1 Carbono Orgânico Total (COT).....	29
3.3.2.1.2 Absorbância UV em 254 nm .....	30
<b>3.3.3 Formação de THM.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.4 Fatores que influenciam a formação dos THM .....</b>	<b>31</b>
3.3.4.1 Características e concentração da matéria orgânica natural .....	32
3.3.4.2 pH do meio .....	32
3.3.4.3 Tempo de contato.....	33
3.3.4.4 Temperatura.....	33
3.3.4.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre .....	34
3.3.4.6 Concentração de brometos .....	35
<b>3.3.5 Efeitos toxicológicos dos THM.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.6 Legislação da concentração de THM .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.7 Controle dos níveis de THM em águas tratadas.....</b>	<b>40</b>
3.3.7.1 Redução da concentração de precursores .....	40
3.3.7.1.1 Controle de precursores no manancial.....	40
3.3.7.1.2 Clarificação .....	40

3.3.7.1.3 Oxidação.....	41
3.3.7.1.4 Aeração	41
3.3.7.1.5 Adsorção em carvão ativado granular .....	41
3.3.7.1.6 Adsorção em carvão ativado em pó .....	42
3.3.7.1.7 Resinas trocadoras de íons.....	42
3.3.7.2 Tratamento para remoção de THM depois de formados .....	42
<b>3.4 Processos de Tratamento para Reduzir a Formação de THM.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4.1 Coagulação e Floculação .....</b>	<b>43</b>
3.4.1.1 Coagulação .....	43
3.4.1.2 Floculação .....	44
3.4.1.3 Sedimentação .....	44
3.4.1.4 Coagulantes .....	45
3.4.1.4.1 Policloreto de alumínio.....	45
3.4.1.4.2 <i>Moringa oleifera</i> Lam .....	46
<b>3.4.2 Filtração .....</b>	<b>49</b>
3.4.2.1 Materiais Porosos .....	51
3.4.2.1.1 Carvão ativado.....	52
3.4.2.1.1.1 Produção de carvão ativado.....	54
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Ensaios de Coagulação/Floculação.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.1 Preparo dos coagulantes .....</b>	<b>57</b>
4.1.1.1 Extração do óleo da semente de Mo pelo método de Soxhlet – Obtenção da Mo (hex).....	58
4.1.1.2 Associação do coagulante Mo (hex) + Polímero aniônico – Obtenção da Mo (hex + pol).....	59
4.1.1.3 Extração do óleo da semente de Mo por etanol – Obtenção da Mo (et) .....	60
4.1.1.4 Preparo da solução de policloreto de alumínio - (PAC) .....	61
<b>4.1.2 Unidade Experimental .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Filtração .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.1 Caracterização do Carvão Ativado .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.2 Unidade Experimental .....</b>	<b>65</b>
<b>4.3 Pós-Cloração (Desinfecção).....</b>	<b>66</b>
<b>4.4 Análises Físico-Químicas .....</b>	<b>66</b>
<b>4.4.1 Turbidez .....</b>	<b>66</b>

4.4.2 Cor Aparente .....	66
4.4.3 pH	67
4.4.4 Compostos com absorção em $UV_{254nm}$ .....	67
4.4.5 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	67
4.4.6 Trihalometanos Totais (THMT) .....	67
4.4.7 Cloro residual livre .....	68
4.5 Análises Estatísticas.....	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	70
5.1 Construção das Curvas de Calibração dos Trihalometanos .....	70
5.2 Caracterização da Água Bruta .....	70
5.3 Coagulação/ Floculação .....	71
5.4 Filtração .....	79
5.6 Avaliação da Vazão dos Filtros em Função do Tempo .....	85
5.7 Formação de THMT .....	86
6 CONCLUSÕES .....	91
7 RECOMENDAÇÕES .....	92
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
ANEXOS .....	114
ANEXO I .....	115

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura 1- Etapas do processo de tratamento de água convencional .....	20
Figura 2 - Distribuição dos compostos clorados formados na desinfecção de água com cloro (Cl <sub>2</sub> ) ou derivados clorados.....	24
Figura 3 - Trihalometanos mais frequentes em águas de abastecimento público.....	26
Figura 4 - Estrutura provável da molécula do ácido húmico. ....	28
Figura 5 - Reação do cloro com a água .....	30
Figura 6 - Formação do trihalometano cetona. ....	31
Figura 7 - Modelo sistemático de formação de THM em água. ....	31
Figura 8 - Efeito da dosagem da cloro na formação de trihalometanos totais. .	35
Figura 9 - Representação do processo de coagulação/floculação e sedimentação .....	43
Figura 10 - Aspectos da <i>Moringa oleifera</i> Lam (a) árvore; (b) flores; (c) vagens e (d) sementes.....	47
Figura 11- Representação do carvão comum e do carvão após a ativação .....	55
Figura 12 - Fluxograma de todas as etapas utilizadas no presente estudo. ....	56
Figura 13 - Extrator de Soxhlet utilizado na extração do óleo. ....	59
Figura 14 - Polímero aniônico PA 0823 utilizado como auxiliar de coagulação.	60
Figura 15 - Centrifugação para separação do óleo da Mo .....	61
Figura 16 - Solução de PAC.....	61
Figura 17 - Equipamento “jar test” utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.....	62
Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura da visão geral dos grânulos de carvão ativado original (CA) com diferentes tamanhos, formas e porosidades (a)100x (b) 200x. ....	64
Figura 19 - Representação esquemática do sistema de filtração.....	65
Figura 20 - Ensaios de coagulação/floculação a) Mo (hex), b) Mo (hex+pol) no início do processo de sedimentação .....	79

**Figura 21 - Entupimento dos filtros quando utilizado os coagulantes Mo (hex), Mo (hex + pol), Mo (et) e PAC .....85**

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA</b>	<b>PÁGINA</b>
Tabela 1- Composição química dos THM .....	24
Tabela 2- Tipos de THM.....	25
Tabela 3 - Classificação de cancinogenicidade dos THM.....	38
Tabela 4 - Quantidade máxima de THM permitida pela legislação em diferentes países .....	39
Tabela 5 - Principais usos, vantagens e desvantagens do CAG e do CAP. ....	54
Tabela 6 - Condições de operação do Jar Test com PAC, Mo (et), Mo (hex) e Mo (hex) + Pol.....	63
Tabela 7 - Especificações do carvão ativado granular de casca de coco de dendê.....	64
Tabela 8 - Propriedades texturais do carvão ativado granular de coco de dendê .....	64
Tabela 9 - Caracterização da água bruta. ....	70
Tabela 10 - Parâmetro de qualidade Cor aparente da água tratada pelo processo de coagulação/floculação com diferentes coagulantes .....	72
Tabela 11 - Parâmetro de qualidade Turbidez da água trtada pelo processo de coagulação/floculação com diferentes agentes coagulantes .....	73
Tabela 12 - Análise do parâmetro de qualidade dos Compostos com absorção em UV254nm no processo de coagulação/floculação .....	75
Tabela 13 - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo de coagulação/floculação.....	76
Tabela 14 - Análise do parâmetro de qualidade Cor aparente no processo combinado C/F/Filtro. ....	80
Tabela 15 - Análise do parâmetro de qualidade Turbidez no processo combinado (C/F/Filtro).....	81
Tabela 16 - Análise do parâmetro de qualidade dos compostos com absroção em UV <sub>254nm</sub> no processo combinado C/F/Filtro. ....	82
Tabela 17 - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo combinado C/F/Filtro.....	83

<b>Tabela 18 - Análise do parâmetro de cloro residual livre .....</b>	<b>87</b>
<b>Tabela 19 - Análise do parâmetro de THMT .....</b>	<b>88</b>
<b>Tabela 20 - Resultados dos parâmetros físico químicos avaliados após o processo combinado C/F/Filtro para os quatro coagulantes estudados .....</b>	<b>90</b>

## 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 do tratamento (BRASIL, 2006).

A desinfecção química através da adição de compostos clorados inorgânicos tem sido o método de tratamento mais utilizado no controle de qualidade microbiológica das águas de abastecimento devido à sua capacidade de inativação de microrganismos patogênicos transmissíveis por via hídrica (NIKOLAOU et al., 2002; ZHAO et al., 2004 e HONG, 2007).

Nesta etapa, o cloro utilizado em paralelo com a reação de desinfecção da água origina também diversas substâncias resultantes da reação do cloro com a matéria orgânica natural (MON) proveniente dos mananciais. Essas substâncias são designadas de subprodutos de desinfecção (SPDs), sendo os mais conhecidos os trihalometanos (THM) (MEYER, 1994).

As quatro espécies de trihalometanos que são formadas em maior proporção são: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). A concentração total destes compostos é denominada THMT - trihalometanos totais (BORGES & GUIMARÃES, 2000), sendo considerados carcinogênicos e potencialmente perigosos para a saúde humana (CARASEK, 2007).

A presença de THM e outros subprodutos, formados no tratamento e na rede de distribuição das águas, é uma problemática para a saúde pública, sendo monitorados com bases na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, onde a concentração máxima permitida para água de consumo humano é de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O sulfato de alumínio é o coagulante mais usado no tratamento de água potável devido à sua boa eficiência, facilidade de transporte e manejo, baixo custo e ser produzido em várias regiões brasileiras. No entanto, se após o tratamento o mesmo estiver presente na água com uma concentração acima de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , pode trazer sérios riscos à saúde humana (CLAYTON, 1989). Estudos realizados sobre a doença de Alzheimer mostram que a presença de uma grande



quantidade de sal de alumínio no organismo humano pode ser determinante para o desenvolvimento desta doença (McLACHLAN, 1995).

Além disso, o alumínio não é biodegradável e por isso pode causar um sério problema à disposição e tratamento do lodo gerado. Por todos esses motivos, tem se estudado o uso de coagulantes naturais para o tratamento de água potável (KAWAMURA et al., 1993).

A *Moringa oleifera* Lam (Mo) apresenta uma enorme contribuição para as tecnologias ambientais, especialmente no tratamento da água, já que as sementes de Mo podem ser utilizadas no processo de clarificação da água, atuando na diminuição da turbidez e da cor aparente. Assim, constitui-se potencial substituto para os agentes químicos usados no processo de coagulação-floculação-sedimentação (C/F) (SILVA e MATOS, 2008).

Na maioria das vezes, o tratamento de coagulação/floculação não é suficiente para produzir água dentro dos parâmetros de potabilidade exigidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, portando são empregados processos subsequentes, sendo a adsorção o método mais empregado.

Dentre os adsorventes mais aplicados, o carvão ativado comercial é o material mais utilizado nas estações de tratamento de água (ETAs) na remoção de compostos orgânicos e dos THM, principalmente, por possuir uma alta capacidade de remoção e controle de poluentes (CRINI, 2006).

Considerando que a filtração por gravidade possui custo energético nulo surge uma alternativa interessante, nesse trabalho, para utilizar como tratamento posterior à coagulação/floculação a filtração utilizando filtros recheados com carvão ativado de coco de dendê.

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência do processo combinado coagulação/floculação, filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro) e cloração, utilizando o coagulante natural Mo para verificar a remoção da MON, bem como a minimização da formação de THM.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

✓ Avaliar o processo combinado coagulação/floculação + carvão ativado + pós- cloração utilizando diferentes formas de preparo da *Moringa oleifera* Lam, quanto à remoção de MON, com o intuito de minimizar a formação de THM, quando comparado ao tratamento convencional com PAC.

### 2.2 Objetivos Específicos

✓ Avaliar a ação do coagulante natural semente de *Moringa oleifera* Lam após a extração do óleo por hexano e a associação deste com polímero PA 0823 na remoção de matéria orgânica natural (MON);

✓ Avaliar a ação do coagulante natural semente de *Moringa oleifera* Lam após a extração do óleo por Etanol na remoção da matéria orgânica natural (MON);

✓ Avaliar a eficiência do coagulante Policloreto de Alumínio (PAC) na remoção de matéria orgânica natural (MON);

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os itens pertinentes à revisão bibliográfica dos principais tópicos no desenvolvimento do trabalho.

#### 3.1 Tratamento Convencional de Água

O tratamento de água tem como principal objetivo fazer com que a água apresente características sanitárias e toxicológicas adequadas, tais como estar isenta de organismos patogênicos e de substâncias tóxicas, para a prevenção da saúde do homem (BRAGA et al., 2005).

A obtenção de água potável envolve processos complexos que podem ser divididos em diversas fases (Figura 1). De acordo com a qualidade da água captada, o processo de tratamento pode ter mais ou menos 5 fases e os reagentes utilizados podem diferir. Segundo SABESP (2013) o processo é composto pelas seguintes etapas:

- ✓ Coagulação - Nesta fase, é adicionado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação violenta da água. Assim, as partículas de sujeira ficam eletricamente desestabilizadas e mais fáceis de agregar.

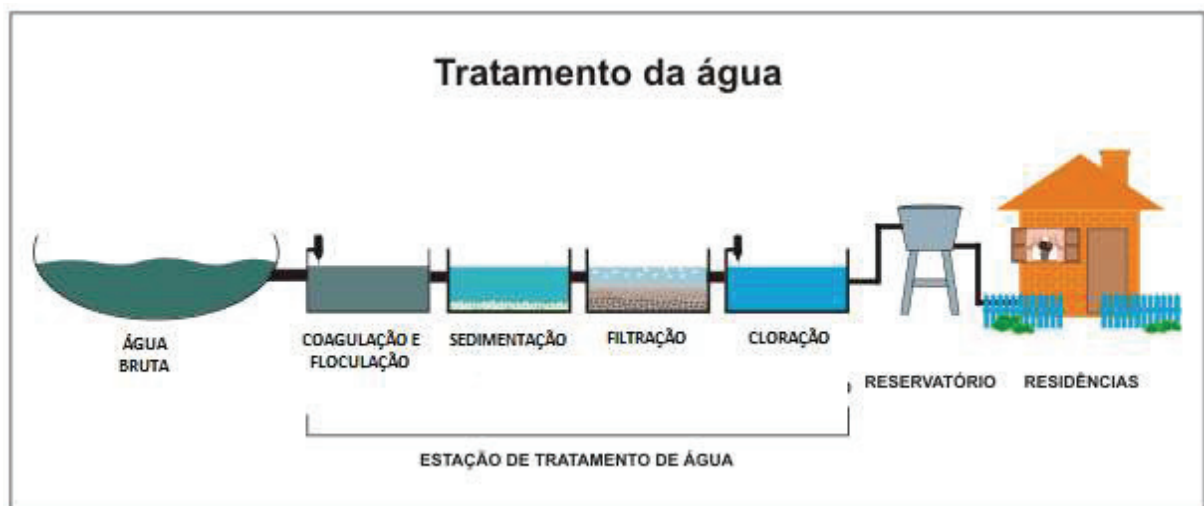
- ✓ Floculação - Após a coagulação há uma mistura lenta da água, que serve para provocar a formação de flocos de partículas mais pesados, para serem facilmente removidos no processo seguinte.

- ✓ Sedimentação - Neste processo, a água passa por grandes tanques para separar os flocos de sujeira formados na etapa anterior.

- ✓ Filtração - Nesta fase, a água passa por várias camadas filtrantes, de granulometrias variadas, onde ocorre a retenção dos flocos menores que não ficaram na decantação. A água então fica livre das impurezas. As etapas de: floculação, coagulação, sedimentação e filtração recebem o nome de clarificação. Nesta fase, todas as partículas de impurezas são removidas deixando a água límpida, mas ainda não está pronta para ser usada. Para garantir a qualidade da água, após a clarificação é feita a desinfecção.

✓ Desinfecção - A desinfecção consiste na adição de cloro na água clarificada. Este produto é usado para destruição de microrganismos presentes na água, que não foram retidos na etapa anterior. O cloro é aplicado em forma de gás ou em soluções de hipoclorito, numa proporção que varia de acordo com a qualidade da água e de acordo com o cloro residual que se deseja manter na rede de abastecimento. O cloro é utilizado para desinfecção, para reduzir gosto, odor e coloração da água, e é considerado indispensável para a potabilização da água. No entanto a associação do cloro com algumas substâncias orgânicas podem formar subprodutos de desinfecção sendo estes indesejáveis à saúde humana.

**Figura 1-** Etapas do processo de tratamento de água convencional



Fonte: SANEP (2013)

No presente trabalho será dedicada maior atenção, principalmente, as etapas que influenciam diretamente a formação e minimização dos trihalometanos: coagulação/floculação e a desinfecção (cloração).

### 3.2 Desinfecção de Águas

Os processos de desinfecção têm como objetivo a destruição ou inativação de organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis (MEYER, 1994). Este tratamento é realizado por intermédio de agentes físicos e/ou químicos, através da ocorrência de um ou mais dos seguintes mecanismos: destruição da estrutura celular ou interferência na biossíntese e no crescimento celular (CUNHA, 2010).

Métodos tem sido desenvolvidos para proporcionarem formas de desinfecção cada vez mais eficazes afim de oferecer a água uma qualidade que não coloque em risco a saúde do homem e de outros seres. Os métodos podem ser divididos em dois grupos (MONTGOMERY, 1985):

- ✓ Desinfecção através de agentes químicos;
- ✓ Desinfecção através de agentes físicos;

Os agentes químicos constituem elementos ou compostos com elevado potencial de oxidação, incluindo o cloro, dióxido de cloro, bromo, iodo, cloreto de bromo e ozônio. Os agentes físicos têm sua ação referenciada à transferência de energia, destacando-se a radiação ultravioleta (UV), a radiação gama ou a fervura da água.

Na desinfecção por agentes químicos, os dois tipos preponderantes de mecanismos de desinfecção são a oxidação (ruptura) da parede celular e a difusão no interior das células, com conseqüente interferência na atividade celular.

Na desinfecção por agentes físicos, prevalecem a interferência na biossíntese e crescimento. A radiação é absorvida pelos nucleotídeos, blocos de construção do DNA e RNA, promovendo a formação de união entre nucleotídios adjacentes, criando moléculas duplas ou dímeros de timina e citocina (WRIGHT & CAIRNS, 1998). Essas moléculas impedem a duplicação normal do DNA, interrompendo o processo de reprodução celular (DANIEL & CAMPOS, 1993).

Dessa forma o organismo é inativado em relação à sua capacidade de proliferação e transmissão de doenças. Este método é eficaz para inativação de microrganismos nas águas, mas tem uma deficiência, uma vez que não produz resíduos capazes de impedirem uma nova contaminação (PERREIRA, 2007).

São várias as substâncias que atuam como desinfectantes e cada uma têm as suas vantagens e desvantagens em relação com as outras. O agente mais utilizado na desinfecção de água para consumo humano é o cloro (USEPA, 1999(a)).

### **3.2.1 Cloração**

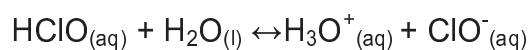
O uso de cloro no tratamento da água pode ter como objetivos a desinfecção (destruição dos microrganismos patogênicos), a oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou ambas as ações ao mesmo tempo. A desinfecção é o objetivo principal e mais comum da cloração, por isso o termo desinfecção é comumente substituído por cloração (BAZZOLI, 1993).

O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura. As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas. Alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas em geral, são necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete (MEYER 1994).

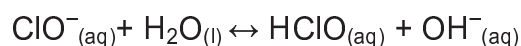
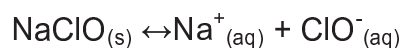
### 3.2.1.1 Reações do cloro na água

O cloro e seus derivados clorados ionizam o ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^{1-}_{(\text{aq})}$ ), que é desinfetante e bactericida. Além disso, eles também reagem com a água formando o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ ), que é 80 vezes mais eficiente que o ânion hipoclorito (MACÊDO, 2001; ZARPELON; RODRIGUES, 2002). Reações que ocorrem em cada tipo de adição:

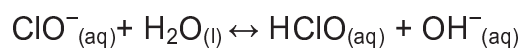
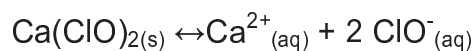
- ✓ Adição de cloro gasoso:



- ✓ Adição de “cloro ativo” ou “cloro líquido” (hipoclorito de sódio):



- ✓ Adição de “cloro granulado” (hipoclorito de cálcio):



Resumindo, sempre vai se estabelecer o seguinte equilíbrio:



### 3.2.1.2 Demanda de Cloro

Ao adicionarmos um derivado clorado à água, ocorre em primeira instância a reação de oxidação da matéria orgânica denominada “demanda de cloro”.

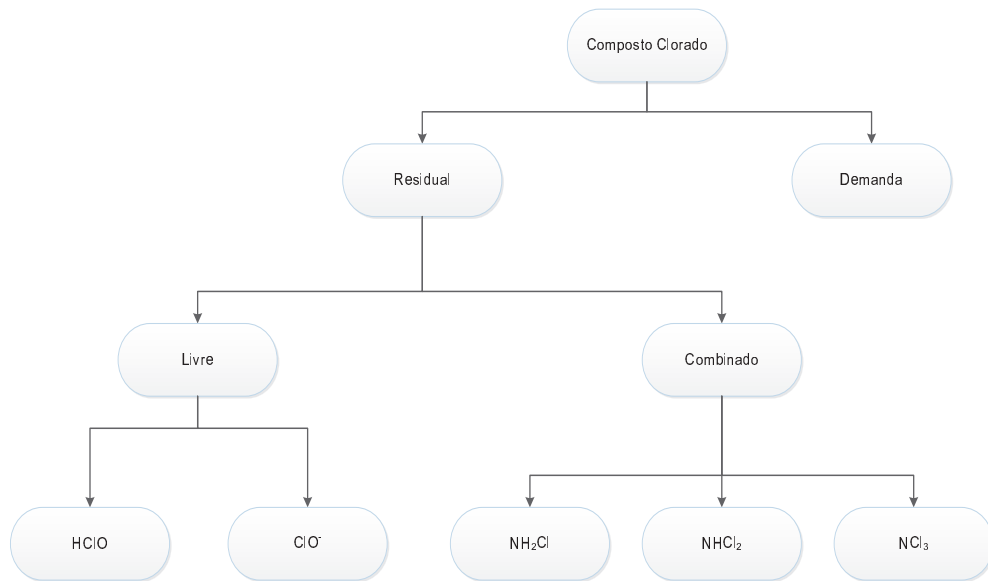
Quando a demanda é completada, o derivado clorado então reage em segunda instância com a amônia, dando origem as cloraminas inorgânicas também conhecidas como “cloro residual combinado” (MACÊDO, 2004).

Satisfeita então as duas demandas anteriores, o que sobra do cloro é denominado de “cloro livre residual”, constituído por ácido hipocloroso e íon hipoclorito (Figura 2). A soma das concentrações de cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC) dá-se o nome de cloro residual total (CRT) (DE SOUZA, 2013).

A quantidade de cloro deve ser suficiente para garantir a qualidade microbiológica da água até que se chegue ao destino final. A Portaria do MS nº 2914/2011 indica que após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo,  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  em qualquer ponto da rede de distribuição, recomendando-se que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos. O teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, recomenda-se que seja de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (CESCO, 2007).

Vale ressaltar que a formação dos THM está intimamente ligada à quantidade de cloro aplicada na água, e que o excesso de derivados clorados na água em conjunto com a matéria orgânica, favorecem sua formação.

**Figura 2** - Distribuição dos compostos clorados formados na desinfecção de água com cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou derivados clorados.



Fonte : Adaptado de MACÊDO (2007)

### 3.3 Trihalometanos

Os THM têm composição simples de carbono que são substituídos por halogênios e sua fórmula geral é expressa como:  $\text{CHX}_3$ , onde X aparece na forma de cloro, bromo ou iodo, ou até mesmo a partir de combinações dos mesmos conforme mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição química dos THM

Fórmula química	Denominações
$\text{CHCl}_3$	Triclorometano, Clorofórmio
$\text{CHBrCl}_2$	Bromoclorometano
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	Dibromoclorometano
$\text{CHBr}_3$	Tribromoclorometano, Bromofórmio
$\text{CHCl}_2\text{I}$	Dicloriodometano
$\text{CHClBrI}$	Bromocloriodometano
$\text{CHClI}_2$	Clorodiodometano
$\text{CHBr}_2\text{I}$	Dibromiodometano
$\text{CHBrI}_2$	Bromodiodometano
$\text{CHI}_3$	Triiodometano, Iodofórmio

Fonte: Symons (1981)



Estes compostos citados na Tabela 1 podem aparecer na água potável principalmente como resultado da reação de substâncias químicas para tratamento oxidativo (cloro livre) combinado com matéria de origem orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos), que são abundantes na água. Sua formação entretanto, está relacionada ao uso de cloro nos processos de desinfecção.

Os THM normalmente são encontrados na água tratada, e a soma aritmética de suas concentrações são expressas como trihalometanos totais (THMT), e são usadas em muitos países para controlar a qualidade da água de abastecimento público (DE SOUZA, 2013).

Na Tabela 2 estão ilustrados os principais tipos de trihalometanos halogenados, provenientes da cloração em águas.

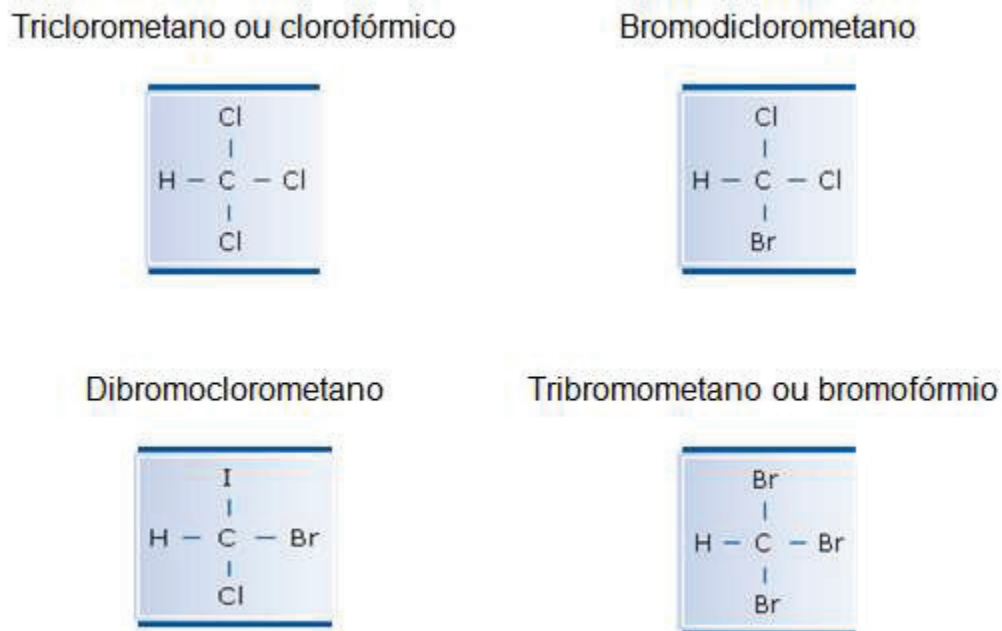
**Tabela 2-** Tipos de THM.

<b>Trihalometanos</b>
Clorofórmio
Bromodiclorometano
Dibromoclorometano
Bromofórmio

Fonte: Singer (1993)

A correlação com sua toxicidade refere-se ao clorofórmio, principalmente, por ser o mais estudado dentre os outros compostos e aparecer em maior concentração nas análises realizadas em águas tratadas (DE SOUZA, 2013).

As representações geométricas destes compostos estão apresentadas na Figura 3.

**Figura 3** - Trihalometanos mais frequentes em águas de abastecimento público.

Fonte: ZARPELON; RODRIGUES (2002)

### 3.3.1 Mecanismo de formação de THM na cloração das águas

Os THM quando se formam durante a desinfecção obedecem a um complicado mecanismo pelo qual as espécies químicas que o halógeno (cloro, bromo e iodo) forma com a água, reagem com os compostos orgânicos que este meio normalmente contém (ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

Muitos estudos tem sido realizados para tentar se estabelecer a complexidade e as características das substâncias húmicas e fúlvicas e, assim, elucidar os detalhes de sua combinação com o cloro. Devido à complexidade dos precursores orgânicos e às diversas maneiras possíveis de reação, a química do aparecimento dos THM nas águas não está bem esclarecida (ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

O que se pode assegurar é que para a formação dos THM nas águas se requer, pelo menos, a presença do cloro livre e dos precursores orgânicos. Quando um destes fatores não existir a reação não ocorre. A equação química geral que representa a sua produção seria a seguinte: (ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

Cloro Livre + Precursores = Trihalometanos + Outros Subprodutos

### 3.3.2 Matéria Orgânica Natural (MON)

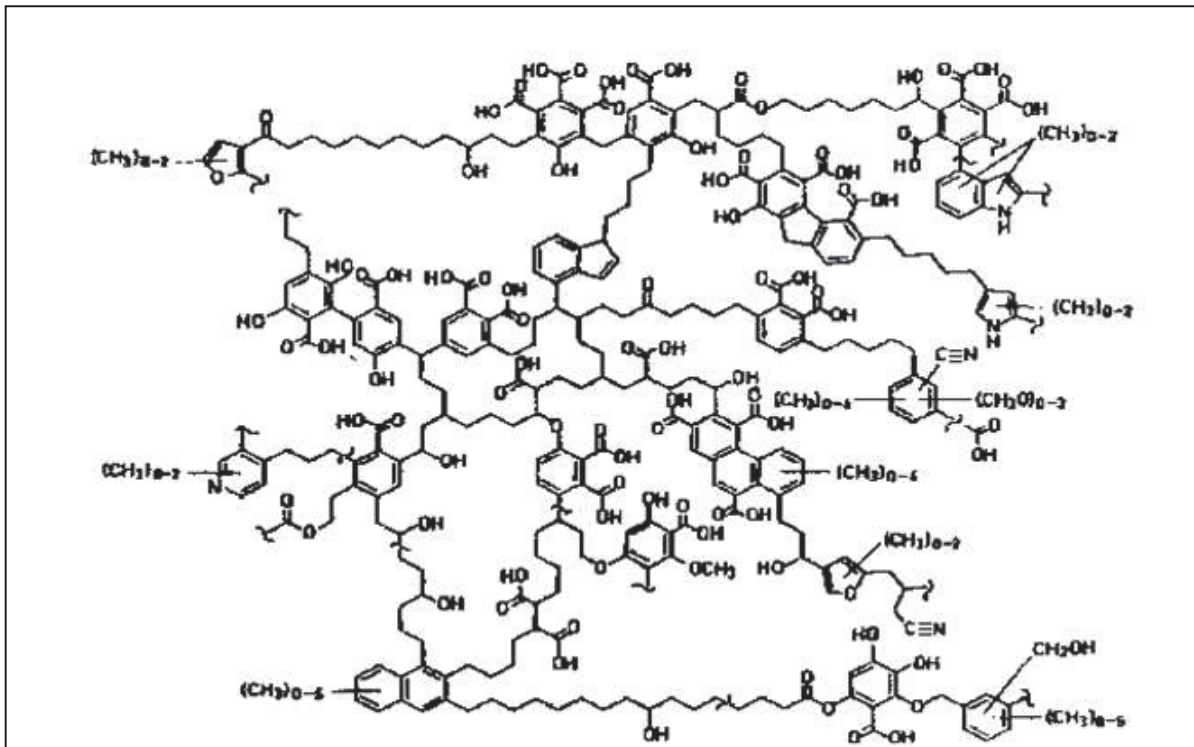
A MON é o principal precursor com o qual os halogênios reagem para formar subprodutos. A natureza e a concentração dos precursores da formação de subprodutos da cloração nos corpos d'água utilizados como mananciais para o abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos ou reservatórios), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996).

Os ácidos húmicos e fúlvicos são as matérias orgânicas encontradas em concentrações mais representativas em águas naturais, porém, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presentes (CESCO, 2007). Marhaba e Van (2000) afirmam que as substâncias húmicas correspondem a aproximadamente 50 a 65% da matéria orgânica dissolvida em águas superficiais.

As substâncias húmicas referem-se à matéria orgânica de natureza heterogênea, uma vez que resultam da decomposição de resíduos vegetais e animais, que não podem ser classificados como proteínas, polissacarídeos ou polinucleotídeos, e que consistem em uma mistura bastante complexa de compostos (SUFFET; MACCARTHY, 1988).

A constituição dos compostos húmicos depende da sua origem, considerando que os organismos vivos estão formados por diversos compostos que podem decompor-se e recombinar-se em uma variedade imensa de formas. O tempo de degradação e as condições climáticas influenciam igualmente na estrutura das diferentes frações. Devido a estes fatores, têm sido propostos diversos modelos estruturais para os ácidos húmicos (LEAL, 2013).

De acordo com Rosa (2001), uma possível estrutura estudada de ácidos húmicos esta representada na Figura 4, porém esta estrutura ainda não é um resultado satisfatório:

**Figura 4** - Estrutura provável da molécula do ácido húmico.

Fonte: SCHULTEN; SCHNITZER (1993)

Os ácidos húmicos têm peso molecular superior a 2.000 daltons e estão, na maioria das vezes, presentes na forma de dispersão coloidal. Algumas frações de ácidos húmicos podem estar associadas com argila mineral e óxidos de ferro e de alumínio. A combinação de moléculas de grande peso molecular e argila é a razão pela qual ocorre a precipitação dos ácidos húmicos. Os ácidos fúlvicos são mais solúveis em água porque têm baixo peso molecular, da ordem de 800 a 2.000 daltons, e contêm mais grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos na estrutura da molécula (CESCO, 2007).

As substâncias húmicas têm carga negativa geralmente nos valores de pH encontrados em águas naturais e dimensão de 3,5 a 10,0 nm. Essa carga negativa é resultante da presença de grupos funcionais do tipo fenol e carboxílico que se dissociam com o aumento do pH, o que aumenta a estabilização das cargas das macromoléculas causadoras de cor e interferem nas reações com coagulantes metálicos (EDZWALD, 1993). São caracterizadas por parâmetros baseados na sua capacidade de absorverem luz ultravioleta, pela sua contribuição na determinação da concentração do COD ou pelo seu potencial de formação de THM (PFTHM).

### 3.3.2.1 Parâmetros para análises da matéria orgânica natural

Algumas medidas da existência de MON podem ser efetuadas por parâmetros indiretos que, embora tenham limitações, podem fornecer informações importantes sobre a MON, destacando-se: carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD) e compostos com absorvância em  $UV_{254nm}$ ; (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; ROSARIO-ORTIZ et al., 2007)

#### 3.3.2.1.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) é um indicativo da concentração de substâncias húmicas nas águas (MARMO, 2005).

Apesar do COT ser uma medida direta do conteúdo de carbono orgânico na água, ela não é, necessariamente, uma medida consistente da concentração dos precursores de SPDs. Uma explicação para esta observação é que o COT não fornece indicações sobre a natureza aromática ou alifática do grupo funcional ou da substância associada com as moléculas orgânicas naturais. A reatividade das substâncias químicas e dos grupos funcionais é um fator importante, pois diferentes águas com a mesma concentração de COT podem formar SPDs com concentrações diferentes, quando submetidas a idênticas condições de desinfecção e idênticas concentrações do íon brometo ( $Br^-$ ) (BONGIOVANI, 2013).

Outro parâmetro substituto comumente usado para medir a concentração dos precursores de SPDs é o COD sendo definido como a fração do COT capaz de passar através de membranas de  $0,45 \mu m$ . De acordo com Gallard e Von Gunten (2002), o conteúdo de COD afeta a produção dos THM formados por mol de cloro consumido (BONGIOVANI, 2013).

A fase orgânica dissolvida pode ser mais reativa que a fase particulada. Logo a relação COD/COT também pode ser considerada um parâmetro importante para explicar porque águas contendo a mesma concentração de COT, sob idênticas condições de desinfecção e idênticas concentrações do íon brometo, formam SPDs com concentrações diferentes. Se a relação COD/COT for relativamente baixa, ou seja, a maior parte do material orgânico estiver na forma particulada, os processos físicos como sedimentação e filtração podem ser usados para remover esta fração significativa de MON. Por outro lado, relações COD/COT

relativamente altas indicam que a maior parte da MON está na forma solúvel; por isso, os processos como coagulação, adsorção em carvão ativado granular (CAG) e filtração por membranas são mais indicados para se obter uma remoção significativa (USEPA, 1999 (b)).

#### 3.3.2.1.2 Absorbância UV em 254 nm

Uma maneira simples de determinar a quantidade de matéria orgânica natural em águas é através da análise espectrofotométrica na faixa do ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm. Edzwald, Becker e Waltier (1985) relataram que a absorvância na faixa ultravioleta em 254 nm é um parâmetro excelente para estimar a concentração de matéria orgânica e de precursores de trihalometanos em amostras de água bruta de rios e reservatórios de cor elevada.

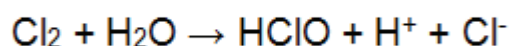
O parâmetro que tem sido mais comumente usado nas pesquisas de água de abastecimento tem sido a absorvância a luz ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (EDZWALD, 1993). Estudos de De Salvo (2002) e Musikavong et al. (2008), demonstraram que existe uma forte correlação entre a formação de THM e a absorvância UV em 254 nm.

As vantagens de se utilizar métodos simples, como a absorvância UV em 254 nm, estão em não requerer equipamentos sofisticados, treinamentos especiais para os operadores, fornecer resultados rápidos e permitir uma boa estimativa do parâmetro alvo com custos relativamente econômicos (CESCO, 2007).

#### 3.3.3 Formação de THM

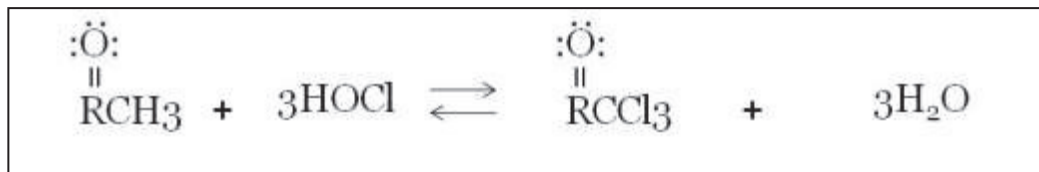
A reação de formação de THM acontece por adição nucleofílicas, a qual é conhecida como reação de formação do halofórmio. Essa reação é assim chamada porque o trihalometano formado é o clorofórmio, bromofórmio ou o iodofórmio, dependendo, do agente desinfetante empregado (CUNHA, 2010). Quando o cloro é adicionado à água quimicamente pura ocorre a seguinte reação (Figura 5) (MEYER, 1994):

**Figura 5** - Reação do cloro com a água



O ácido hipocloroso (HClO) formado pela adição de cloro reage com o grupo da matéria orgânica (ácidos húmicos ou fúlvicos) contendo radical cetona ou aldeído, ocorrendo então uma rápida halogenação desses grupos, formando o trihalometano cetona (Figura 6) de acordo com a seguinte reação.

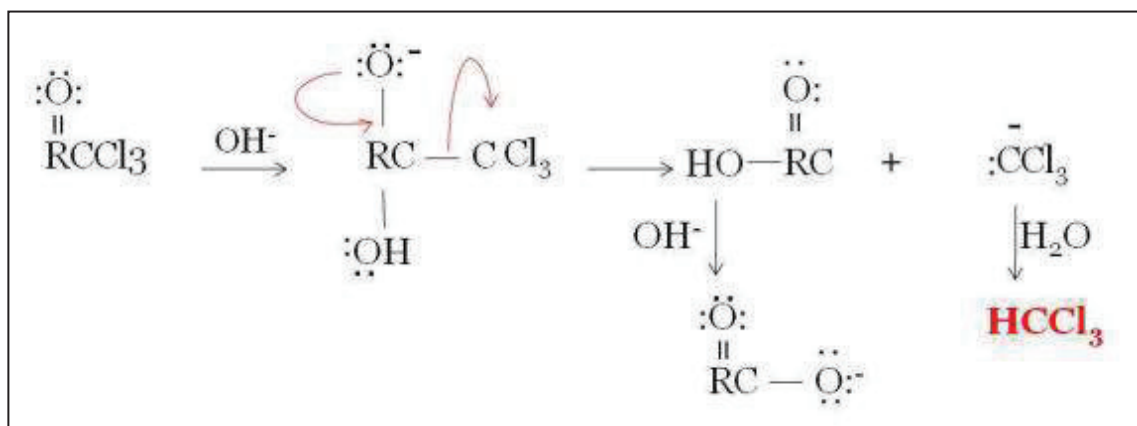
**Figura 6** - Formação do trihalometano cetona.



Fonte: CUNHA (2010)

O trihalometano cetona formado sofre uma adição nucleofílica do íon hidróxido no grupo carbonila, facilitando a sua dissociação pela clivagem da ligação do grupo  $\text{CCl}_3$ , que reage com a água, formando o trihalometano (Figura 7) (CUNHA, 2010).

**Figura 7** - Modelo sistematico de formação de THM em água.



Fonte: Adaptado de NOKES et. al. (1999)

### 3.3.4 Fatores que influenciam a formação dos THM

Vários fatores podem influenciar a reação de formação de subprodutos da cloração, destacando-se os seguintes:

### 3.3.4.1 Características e concentração da matéria orgânica natural

A formação de subprodutos de desinfecção está fortemente relacionada à concentração de materiais orgânicos presentes no local onde ocorre a desinfecção, uma vez que os THM são formados através da reação entre cloro/bromo e matéria orgânica. A natureza da MON nos corpos d'água utilizados para o abastecimento podem variar sazonalmente e dependem do tipo de manancial (rios, lagos ou reservatórios), tipo de solo, vegetação predominante, mata ciliar, ocupação urbana, industrial e agrícola (PARDO, 1996). Os ácidos húmicos e fúlvicos são as matérias orgânicas encontradas em concentrações mais representativas em águas naturais, porém, outras formas de precursores podem eventualmente também estar presentes (CESCO, 2007; KIM e YU, 2007; SAMIOS et al., 2007).

Quanto maior a concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, maior será a formação de THM (MEYER, 1994).

### 3.3.4.2 pH do meio

O aumento do pH causa o incremento da concentração de THM. Para controlar a produção de THM, pode ser sugerido que a cloração ocorra em valores baixos de pH, aumentando-se depois estes valores com amônia. Deste modo, seriam formadas as cloroaminas, que têm baixo potencial de formação de THM (SYMONS et al., 1981).

Estudo realizado por Hua e Reckhow (2008) sobre a formação de subprodutos mostrou o aumento da concentração de THM com o aumento do pH. A concentração de THM foi de 148, 246 e 420  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para valores de pH de 5, 7 e 10, respectivamente, para um tempo de contato de 72 horas.

Borges (2003) investigou o efeito da variação do valor do pH em amostras de solução de ácido húmico comercial. As condições do experimento indicaram dosagens de cloro variando entre 5 e 15  $\text{mg.L}^{-1}$ , valores de pH entre 6 e 9, e tempo de contato de 7 dias com temperaturas da água variando entre 20 e 25°C. Os resultados mostram que maiores concentrações de trihalometanos foram observadas em valores mais elevados de pH e de temperatura.

Os materiais húmicos presentes em águas naturais são identificados como macromoléculas carregadas negativamente, que possuem maior estabilidade



quando o pH do meio é elevado, e esta estabilidade é o fator determinante do gradiente de remoção de precursores orgânicos da formação de THM em etapas que antecedem a cloração no tratamento (EDWARDS e AMIRTHARAJAH, 1985; SALES, 2005).

#### 3.3.4.3 Tempo de contato

A formação de subprodutos da oxidação em condições naturais não é instantânea, completando-se em períodos de tempo de alguns minutos até dias (STEVENS e SYMONS, 1977; PÁDUA et al., 2004). Quanto maior for o tempo de contato entre o oxidante e os precursores, maior será a formação de trihalometanos (SYMONS et al., 1981; SANTOS, 1988, MARMO, 2005).

A influência do tempo de contato é de vital importância, pois demonstra a necessidade de monitorar a formação de trihalometanos não apenas na saída da ETA, como também ao longo do sistema de distribuição. Os padrões de potabilidade devem ser atendidos nas pontas de rede, principalmente naquelas que são extremas (BONGIOVANI, 2013).

Marmo et al. (2006) verificaram que um incremento no tempo de oxidação de 12 para 24 horas aumentou a formação de THM em todos os ensaios realizados no estudo de oxidação com cloro livre, reforçando a importância deste parâmetro na formação de trihalometanos. Para os tempos de contato de 12 e 24 horas, pôde ser verificada a formação de 221,6 e 242,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de THMT, respectivamente (dosagem de cloro igual a 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , sem a presença de íons brometo na solução).

Nas mesmas condições de oxidação com cloro, porém com a presença de uma dosagem de brometos inicial igual a 3,0  $\text{mg.L}^{-1}$ , houve a geração de 585,8 e 654,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de THMT, para os tempos de contato de 12 e 24 horas, respectivamente.

#### 3.3.4.4 Temperatura

Têm sido observado efeitos acentuados na taxa de formação de subprodutos em relação a temperatura. Observa-se que o incremento na

temperatura das águas e, conseqüentemente, nas reações do cloro com as substâncias húmicas tem influência no aumento da taxa de formação de THM.

Com o aumento da temperatura no verão, as reações são mais rápidas e com o aumento da demanda de cloro, há aumento da concentração de subprodutos, enquanto no inverno, a concentração de subprodutos resultante é menor (SINGER, 1994).

Mohamed e Ali (1995) citam a temperatura como um importante fator de influência na formação de subprodutos. Em seu estudo sobre a formação de THM nas águas do Rio Nilo, no Egito, foi observado que a elevação da temperatura da água indicou aumento na formação de THM. Acréscimo de 20°C para uma água com temperatura inicial de 10°C promoveu aumento de quatro vezes na concentração de THM, num tempo de contato de 2 horas. A concentração inicial e final foi da ordem de 20 e 80  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, para dosagem de cloro de 5  $\text{mg.L}^{-1}$ . Como resultados observou-se que com o aumento da temperatura há aumento da concentração desse trihalometano. Para um tempo de contato de 25 horas, o incremento no valor de clorofórmio foi de 65  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , aumentando de 65  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , a 25°C, para 130  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , a 40°C.

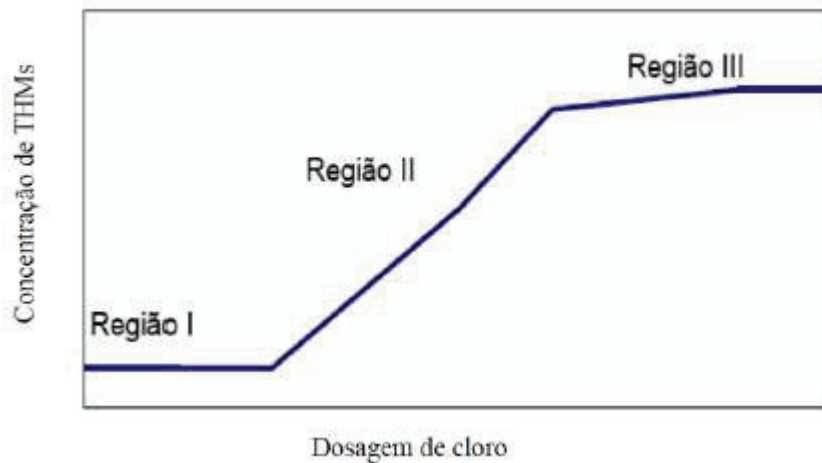
#### 3.3.4.5 Dosagem de cloro e residual de cloro livre

A relação de conformidade existente entre a formação de THM e a dosagem de cloro na água é uma variável que demonstra claramente o impacto da ação de cada oxidante sobre a formação de subprodutos da desinfecção. Esta função relacional do impacto é dada por Meyer (1994) quando menciona que “quanto maior a dosagem de cloro, maior será a probabilidade de formação de THM” em uma dada massa de água que abrigue seus precursores orgânicos. Meyer alerta para a importância da forma sob a qual o cloro se apresenta, pois o cloro em seu estado livre tem maior poder de formação de THM do que o cloro combinado.

Do ponto de vista de Trussell e Umphres (1978), a formação de THM pode ocorrer em três fases (Figura 8). Na primeira fase ocorre a demanda imediata de cloro aplicado devido à oxidação de compostos inorgânicos como, por exemplo, sulfeto, ferro e amônia; esta reação vai consumir rapidamente uma determinada quantidade de cloro e os THM formados são apenas traços. Na segunda fase, depois de satisfeita a demanda imediata, o cloro adicional começa a reagir com a

matéria orgânica presente numa reação que tende à linearidade entre a dosagem e a concentração de THM formados. Já na terceira fase, depois de satisfeitas as duas primeiras demandas, se houver um residual de cloro livre, ocorrerá pequena formação adicional de THM.

**Figura 8** - Efeito da dosagem da cloro na formação de trihalometanos totais.



Fonte: Adaptado de TRUSSELL e UMPHRES (1978)

O cloro associado a outros agentes oxidantes pode ser uma saída para o controle e redução de subprodutos da desinfecção. Os pesquisadores Rittmann e Tarquin (2002), da Universidade do Texas (EUA), comprovaram que a associação de cloro numa proporção de 66% referente à dosagem empregada do  $\text{ClO}_2$  reduz o potencial de formação de THM.

#### 3.3.4.6 Concentração de brometos

Singer (1999) relata que se a água apresentar quantidades apreciáveis de brometo, o cloro poderá oxidá-lo a ácido hipobromoso, o qual reagirá com a MON para produzir correlatos bromados dos subprodutos clorados, dentre outros. Assim, a adição de cloro à água bruta contendo MON e brometos pode acarretar a formação de subprodutos clorados e bromados.

A identificação de espécies bromadas de THM em maior quantidade na água de abastecimento público pode ser explicada pelo poder oxidante que o cloro exerce sobre o ânion brometo. Se o ânion brometo estiver presente durante o processo de cloração, será oxidado, formando ácido hipobromoso ( $\text{HBrO}$ ). Este

reagirá com as substâncias húmicas presentes no meio dando origem aos THM, o que sedimenta o conceito de que águas com elevada concentração de bromo produzem teores elevados de trihalometanos (MEYER, 1994; BORGES, 2002; LELES, 2005 e SALES, 2005).

Marmo et al. (2006) apud Nogueira (2011) coordenaram um trabalho que visou avaliar dentre outros parâmetros a influência do íon brometo, qualitativa e quantitativamente, sob a perspectiva da produção de diferentes espécies de THM. Os resultados apresentados demonstraram que proporcionalmente ao incremento nas concentrações do íon brometo, as espécies bromofórmio e dibromoclorometano aumentaram significativamente em relação ao THMT. Observou-se, também, que ao comparar as concentrações de THMT, tanto na presença como na ausência do bromo, considerando as mesmas condições de dosagem de cloro e de ácidos húmicos, a formação de trihalometanos totais é superior quando este ânion encontra-se presente no meio aquoso.

### **3.3.5 Efeitos toxicológicos dos THM**

Existem outras formas de contato dos seres humanos com os THM além da ingestão de água e alimentos que usam a água com THM, mas também, por inalação e absorção cutânea. Por exemplo, quando tomam banho, lavam roupa ou louça, usam uma piscina, produtos clorados domésticos, em contato com o ar de indústrias produtoras de papel, clorofórmio, estações de tratamento e processamento de água potável ou esgoto, etc. (RODRÍGUEZ et al., 2007; TOMINAGA, 1999).

O câncer tem sido uma das patologias mais estudadas na relação dos efeitos associados à exposição de químicos específicos presentes na água (CALDERON, 2000).

Estudos epidemiológicos apontaram a associação de cânceres como o da bexiga, reto, cólon, estômago, cérebro, pâncreas, pulmões e fígado com a ingestão de água tratada por cloração (GOPAL et al., 2007; RODRÍGUEZ, 2007).

Payakapo et al. (2007) apud Leite (2009), avaliaram o risco de câncer pela exposição aos trihalometanos através da ingestão de água clorada de torneira e de piscina, e pela exposição dérmica durante o banho de chuveiro e de piscina, em um município da Tailândia. As amostras de água foram coletadas

diretamente do sistema de distribuição de águas do município e de uma piscina pública no período de aproximadamente um ano. O THMT em águas de torneira variou de 12,7 – 41,74  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e na água de piscina de 26,15 – 65,09  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durante esse período.

Segundo os autores o risco de câncer pela exposição à água de torneira foi considerado aceitável pelo guia da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA), enquanto que pela exposição durante o banho de piscina foi considerado inaceitável. E ainda o risco total de câncer por exposição dérmica durante o banho de piscina obteve uma contribuição de 94,18% dentre as formas de contaminação. O autor cita que a avaliação dos riscos deve ser desenvolvida levando em consideração o pior caso, ou seja, em consideração as maiores concentrações de THM.

Wang et al. (2007) realizaram um estudo sobre os riscos associados a exposição aos trihalometanos por três formas de contaminação por THM (ingestão, inalação e absorção dérmica) em água de torneira de diferentes regiões de Taiwan. As amostras foram coletadas mensalmente, de quatro regiões abastecidas por diferentes fontes de água natural no período de um ano. A média da concentração do THMT encontrada para as quatro regiões foram 11,2; 19,4; 42,4; 62,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. O risco potencial de câncer para cada região está relacionado com a concentração total de trihalometanos e também com a distribuição relativa das espécies de THM na água. As regiões com maiores concentrações de clorofórmio apresentaram maior exposição por inalação, enquanto que maiores concentrações de THM bromados aumentaram a exposição por ingestão.

Lee, S. et al. (2004) *apud* Marmo (2005), estudando a ocorrência de problemas de saúde pública em 19 localidades na região de Hong Kong calcularam as probabilidades de desenvolvimento de câncer em 1 caso para cada 10.000 pessoas, na ingestão de água com concentrações de THM da ordem de 66 g/L. Segundo o autor, o percentual médio de contribuição para o desenvolvimento de câncer nas 19 localidades pesquisadas, em função do composto, foi de 59% para o bromodiclorometano, 24% para o clorofórmio, 17% para o bromodiclorometano e 0% para o bromofórmio. Este último dado não significa que o bromofórmio não apresente risco à saúde, e sim que, nas concentrações detectadas nas amostras e, através de estudos de volumes ingeridos, as probabilidades são muito reduzidas de

desenvolvimento de câncer pela ingestão contínua desta substância. A água potável não era somente utilizada para ingestão, mas também para cozimento de alimentos, banho, limpeza e outros fins. Desta forma, haveria um alto potencial de contato com os contaminantes, principalmente pela ingestão, mas também pelo contato dérmico e inalação nos múltiplos usos da água. Os THM são compostos voláteis, principalmente o clorofórmio, este presente em maior concentração nas amostras cloradas.

A USEPA (1999) utiliza um esquema de classificação que lista diversos contaminantes de acordo com o potencial de carcinogenicidade, como segue:

- Grupo A: Carcinogênico para humanos;
- Grupo B: Provável carcinogênico para humanos;
  - B1: Evidências limitadas em estudos epidemiológicos;
  - B2: Suficientes evidências de estudos em animais;
- Grupo C: Possível carcinogênico para humanos;
- Grupo D: Não classificado como carcinogênico;
- Grupo E: Sem evidências de carcinogenicidade para humanos.

De acordo com essa classificação os quatro trihalometanos estão classificados de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3** - Classificação de carcinogenicidade dos THM.

<b>Contaminantes</b>	<b>Classificação de câncer</b>
Clorofórmio	B2
Bromodiclorometano	B2
Dibromoclorometano	C
Bromofórmio	B2

Fonte : Adaptado de USEPA (1999)

O processo de desinfecção tem um importante papel no sistema de abastecimento público, no entanto a possibilidade de formação de subprodutos químicos submete aos responsáveis pela operação de estações de tratamento de água que este fato não pode ser ignorado. Estudos que possam trazer maiores

condições de controle para as ETAs precisam ser incentivados em especial para facilitar a detecção e superar dificuldades financeiras quase sempre necessárias para remover os subprodutos ou seus precursores (CESCO, 2007).

### 3.3.6 Legislação da concentração de THM

A preocupação com os possíveis riscos à saúde pública associados à ingestão de subprodutos orgânicos provenientes das reações de oxidação de substâncias húmicas surgiu por volta de 1970, conjuntamente com os trabalhos de ROOK (1974) e BELLAR et al. (1974).

Em 1978, mesmo sem provas definitivas dos efeitos maléficos à saúde humana, a USEPA propôs o limite máximo de THM de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  para as águas de abastecimento como medida preventiva e tendo por base experiências realizadas em 113 ETAs. Este valor foi regulamentado em 1979.

Após a decisão da USEPA, outros países incluíram os THM nos respectivos padrões e normas de potabilidade, porém estes valores máximos de THM variam muito entre os países, como mostra a Tabela 4, indicando que existem países bem restritivos (França) quanto aos THM e outros menos exigentes (Canadá). Essa diferença indica que os estudos referentes aos efeitos destes compostos no organismo do ser humano são de extrema importância para que, no futuro, todos cheguem a uma mesma conclusão quanto à quantidade máxima permitida de THM em águas para abastecimento.

**Tabela 4** - Quantidade máxima de THM permitida pela legislação em diferentes países

País	Quantidade máxima de THM permitida pela legislação ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Canadá	350
Estados Unidos	100
Brasil	100
Holanda	75
Alemanha	25
França	10

Fonte: BRAGA (2000)

No Brasil, a Portaria nº 2914/2011 preconiza como sendo de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a máxima concentração de trihalometanos em águas para consumo humano. Neste caso, representa o total de trihalometanos (THMT), ou seja, não há divisão dos tipos existentes. Este valor foi adotado seguindo normas da USEPA.

### 3.3.7 Controle dos níveis de THM em águas tratadas

Alguns métodos para o controle da formação do THM podem ser:

- ✓ Redução da concentração dos precursores
- ✓ Remoção dos THM já formados

#### 3.3.7.1 Redução da concentração de precursores

A diminuição da concentração dos precursores pode ser conseguida por meio da aplicação de diversas técnicas descritas abaixo:

##### 3.3.7.1.1 Controle de precursores no manancial

Determinações periódicas da concentração de precursores de THM em água bruta podem revelar medidas de controle que poderiam ser tomadas para minimizar essas concentrações. Entre tais medidas deveriam ser incluídos o controle de algas, a prevenção do avanço de água salina (presença de compostos bromados) e a seleção de mananciais alternativos (MEYER, 1994).

##### 3.3.7.1.2 Clarificação

A coagulação, que é uma das etapas dos processo de clarificação, além de ser uma técnica de tratamento utilizada para a redução de turbidez, também apresenta um grande significado na remoção de orgânicos. Alguns compostos orgânicos são, provavelmente, absorvidos junto com as partículas em suspensão (turbidez), entre os quais os ácidos húmicos e fúlvicos.

Esses compostos são parcialmente removidos nos processos de coagulação/floculação numa estação de tratamento de água. Os ácidos húmicos são



responsáveis, em parte, pela coloração de algumas águas, podendo ser removidos pela aplicação de coagulantes à água, como os sais de ferro e alumínio. A remoção de orgânicos pela coagulação é realizada sob condições levemente ácidas (pH 4,0 a 6,0) (MEYER, 1994).

#### 3.3.7.1.3 Oxidação

O uso de agentes oxidantes capazes de oxidar os precursores de THM tem como objetivo a diminuição do potencial de formação de THM pela ação de produtos químicos (alterando os precursores) e a completa oxidação química dos precursores (até a forma de dióxido de carbono), a fim de se eliminar o problema potencial da presença depois do tratamento de subprodutos da oxidação, os quais podem ser até mais perigosos do que os THM. Os oxidantes usados são: ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (FREESE, 2004).

As dosagens necessárias desses oxidantes para reduzir o potencial de formação de THM são elevadas e o tempo de contato é maior que o normalmente usado na desinfecção (FREESE, 2004).

A alternativa de oxidação dos precursores até hoje foi realizada somente em laboratórios, não tendo sido implementada como rotina em sistemas de tratamento de água. Existe a possibilidade de que a utilização desta técnica implique a geração de subprodutos indesejáveis. As reações de oxidação dos precursores são bastante complexas e os subprodutos obtidos podem variar com as condições da reação de remoção do potencial de formação de THM (FREESE, 2004).

#### 3.3.7.1.4 Aeração

A aeração já foi aplicada como uma técnica alternativa de remoção dos precursores de THM. Entretanto esta técnica não foi eficiente, o que é explicado pelo conhecimento atual de que as moléculas dos ácidos fúlvicos e húmicos têm peso molecular elevado (MEYER, 1994).

#### 3.3.7.1.5 Adsorção em carvão ativado granular

O carvão ativado granular é eficiente na remoção da maioria dos precursores dos THM. Entretanto, ele tem a desvantagem de necessitar que o carvão ativado granular seja substituído com frequência, para manter a eficiência de remoção do material orgânico. A frequência de regeneração do meio filtrante depende da carga orgânica sobre os filtros e do tipo de precursores a serem removidos (MEYER, 1994).

#### 3.3.7.1.6 Adsorção em carvão ativado em pó

Os precursores de THM são uma mistura de muitos produtos químicos, e esta mistura varia conforme o corpo hídrico em questão. O tratamento por adsorção dessas substâncias é mais difícil que o tratamento de produtos identificados individualmente. Os materiais húmicos aquáticos são os mais relevantes dentre os precursores dos THM e não são apenas algumas substâncias.

As características desses compostos são influenciadas por numerosos fatores que alteram sua capacidade de adsorção, tais como distribuição do peso molecular, pH, íons inorgânicos presentes, fonte dos precursores e frações relativas dos ácidos húmicos e fúlvicos. Essas variáveis influenciam as características físico-químicas da solução e a própria superfície do carvão ativado (o que afeta a adsorção, mesmo de substâncias puras) (MEYER, 1994).

#### 3.3.7.1.7 Resinas trocadoras de íons

Algumas resinas trocadoras de ânions já foram testadas na remoção dos precursores de THM, apresentando resultado satisfatório (MEYER, 1994).

#### 3.3.7.2 Tratamento para remoção de THM depois de formados

A alternativa de remoção dos THM já formados significaria a construção de mais uma unidade numa estação de tratamento de água, existindo, entretanto, a possibilidade de aproveitamento das unidades já existentes. O uso do carvão ativado granular é considerado, segundo Perry (1982), o método mais eficiente na redução da concentração dos THM. Entretanto, a necessidade de

regenerar o meio filtrante com frequência, de modo a garantir a eficiência da remoção de material orgânico, é uma desvantagem do método.

### 3.4 Processos de Tratamento para Reduzir a Formação de THM

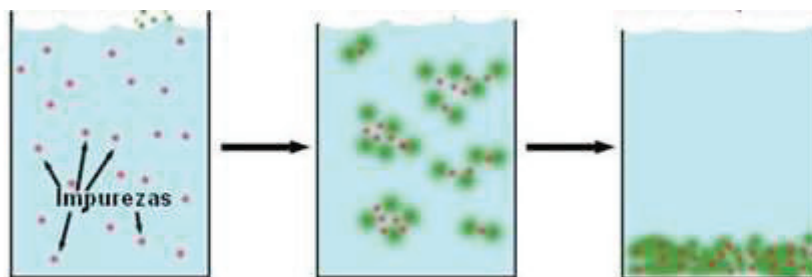
#### 3.4.1 Coagulação e Floculação

O processo de coagulação/floculação tem por finalidade a remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão (cor) e/ou dissolvido (turbidez). Essa operação normalmente é considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo para o tratamento subsequente (FRANCO, 2009).

Ritcher & Netto (2003) diz que os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. A coagulação é definida como o processo através do qual o agente coagulante adicionado à água, reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar.

A Figura 9 apresenta um esquema de coagulação/floculação e sedimentação, realizada por meio da adição do coagulante.

**Figura 9** - Representação do processo de coagulação/floculação e sedimentação



Fonte: NATURALTEC (2013)

##### 3.4.1.1 Coagulação

A coagulação é um processo químico usado para desestabilizar as partículas coloidais. Adiciona-se um agente químico para gerar íons carregados positivamente na água, que contém colóides carregados negativamente. Como resultado, ocorre uma redução na repulsão existente entre as partículas (SILVA, 2005).

Na unidade de mistura rápida ocorrem interações entre o coagulante e a água, formando espécies hidrolisadas, sendo geralmente necessária agitação intensa para que o processo de coagulação seja eficiente (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

#### **3.4.1.2 Floculação**

Na floculação ocorre a agregação das partículas em suspensão. Essa aglomeração se dá em função das forças de Van Der Waals. A formação dos flocos pode ocorrer de maneira espontânea, apenas pelos sucessivos choques entre as várias partículas presentes, desde que o sistema possua energia disponível para tal, decorrente da agitação do sistema. No entanto, uma agitação muito intensa pode fazer com que os flocos formados se desagreguem espontaneamente (PAULA, 2004). Sendo assim, não há necessidade de agitação tão intensa quanto aquela utilizada na mistura rápida.

Após o processo de coagulação/floculação os flocos formados sedimentam-se por gravidade separando-se da corrente de líquido clarificado que seguirá para a filtração.

#### **3.4.1.3 Sedimentação**

A sedimentação é o fenômeno físico que em decorrência da ação da gravidade, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. Ela propicia a clarificação da água - separação das fases líquida e sólida (ERMEL, 2010). As partículas que não são removidas na sedimentação sejam por seu pequeno tamanho, ou por serem de densidade muito próxima à da água, deverão ser removidas na filtração.

### 3.4.1.4 Coagulantes

A escolha do coagulante é fundamental e frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados a adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores (DEMPSEY, 1984).

Não há uma regra geral de qual coagulante é mais eficaz; deve-se analisar cada caso, e para isto faz-se o teste de jarros (Jar Test), onde se verifica a eficácia dos distintos produtos, por meio da dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação, a qualidade do líquido clarificado e a quantidade de lodo que será gerado (FURLAN, 2008 e DI BERNARDO, 2003).

Os coagulantes são classificados como naturais e sintéticos. Neste trabalho foram estudados o PAC e a Mo, por serem conhecidos e já utilizados.

#### 3.4.1.4.1 Policloreto de alumínio

O policloreto de alumínio é um coagulante catiônico que, devido a sua dimensão e estrutura polimérica, substitui com vantagens os coagulantes inorgânicos comuns. Sua molécula constitui-se de um polímero inorgânico, com propriedades muito eficazes de agente coagulante e floculante para uso em estações de tratamento. Estas propriedades resultam da formação de um complexo polinuclear de íons hidróxi-alumínio, que em solução aquosa adquirem característica catiônica. O policloreto de alumínio atua em uma ampla faixa de pH (faixa ótima compreendida entre 6 e 9) e sua ação depende da temperatura (SCHOENHALS, 2006; PAVANELLI, 2001).

A velocidade de formação dos flocos é superior aos coagulantes tradicionais, garantindo aos flocos maior peso e conseqüente precipitação mais rápida e eficiente (CONSTANTINO; YAMAMURA, 2009). Assim, substitui com facilidade outros coagulantes inorgânicos. A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagem do seu uso:

Vantagens:

- ✓ É efetivo em uma larga faixa de pH;

- ✓ Forma flocos grandes, rígidos e pesados, elevando a velocidade de decantação;
- ✓ Remove eficientemente a carga orgânica/inorgânica do líquido a ser tratado;
- ✓ Forma líquida permite fácil manuseio, estocagem e aplicação.

Desvantagens:

- ✓ Apresenta alto custo em relação ao Sulfato de Alumínio.
- ✓ Diluições maiores que a proporção 1 para 3, como também diluições realizadas com antecedência sofrem um processo de hidrólise, diminuindo sua eficiência.
- ✓ Para águas barrentas, ou mesmo, águas contendo algas, óleos e outros materiais em suspensão, é aconselhável dobrar, ou até triplicar a dosagem.
- ✓ Características corrosivas por isso é indicado o uso de linhas de PVC ou PFR, como também os depósitos de armazenagem de Policloreto de Alumínio, devem ser deste mesmo material.

Devido a muitos problemas ocasionados pelo uso de coagulantes sintéticos tais como o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio que é utilizado no mundo todo, há uma grande demanda pela procura de um coagulante alternativo que seja principalmente natural. Recentemente, as pesquisas têm sido voltadas para o uso de coagulantes naturais, tais como as sementes de Mo (MUYIBI, et al., 2002; GARCÍA-FAYOS, et al., 2010; ALI, et al., 2009).

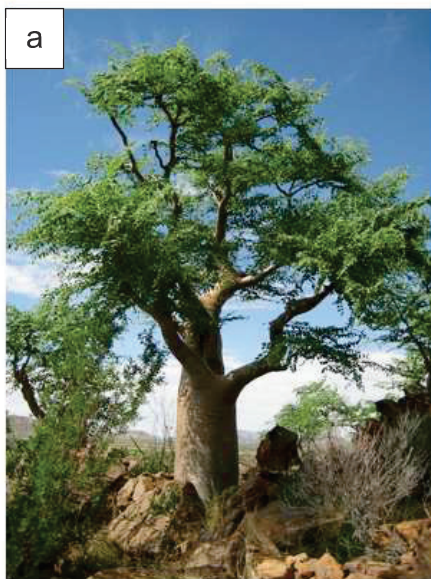
#### 3.4.1.4.2 *Moringa oleifera* Lam

A *Moringa oleifera* Lam (Figura 10) pertence à família Moringaceae, composta de apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies conhecidas, nativa do norte da Índia, ela cresce em regiões desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas (BEZERRA et al., 2004). É tolerante à seca, florescendo e produzindo frutos (DUKE, 1978). Adapta-se a uma ampla faixa de solos, porém se desenvolve melhor em terra preta bem drenada ou em terra preta argilosa, preferindo um solo neutro a levemente ácido (DALLA ROSA, 1993). Trata-se de uma planta de múltiplo uso. Quase todas as partes da Mo são ditas como sendo ou de valor alimentar (folhas, frutos verdes, flores e sementes) ou medicinal (todas as partes da planta) (PALADA, 1996; MAKKAR e BECKER, 1997). Suas

sementes possuem importância industrial, já que produzem um óleo usado para lubrificar relógios e outras maquinarias delicadas. É também usada na fabricação de perfumes e no tratamento químico da água (DUKE, 1987; MORTON, 1991).

No Brasil, a *Moringa oleifera* Lam é conhecida como quiabo de quina. No Nordeste, é chamada de lírio branco (HELLER; PÁDUA, 2006; MARACAJÁ et al., 2010). Também pode ser chamada de acácia branca e noz-de-ben (CARDOSO, 2007).

**Figura 10** - Aspectos da *Moringa oleifera* Lam (a) árvore; (b) flores; (c) vagens e (d) sementes.



As sementes de Mo também estão sendo muito utilizadas como coagulante primário na clarificação de água potável e tratamento de efluentes, devido à presença de uma proteína coagulante catiônica solúvel em água capaz de reduzir a turbidez da água tratada. As sementes podem ser utilizadas na forma de pó ou como um extrato aquoso (BINA et al., 2010;. GARCÍA-FAYOS et al., 2010).

O agente ativo da Mo na coagulação é uma proteína catiônica dimérica com peso molecular entre 12 – 14 kDa (quilodaltons) e um ponto isoelétrico (pI) entre 10 e 11 (NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998). A capacidade de coagular/flocular colóides em águas naturais que apresentam cor e turbidez é atribuída a uma proteína floculante isolada, com massa molecular da ordem de 150.000 unidades (GASSENSCHIMIDIT et al. ,1995).

No entanto, a presença do óleo e de muitos outros compostos orgânicos no extrato bruto, favorece o aumento da quantidade de matéria orgânica na água tratada (NDABIGENGESERE, 1998) e impede seu armazenamento e consumo por mais de 24 horas (JAHN, 1988). Este fato representa uma desvantagem para sua aplicação em larga escala de tratamento de água, sendo muito recomendada a purificação do extrato bruto (GHEBREMICHAEL et al., 2005). A extração do óleo das sementes antes do preparo do extrato bruto pode ser uma opção de purificação adequada, permitindo a recuperação do óleo para processos industriais e alimentícios e do extrato na clarificação de água.

Em estudos realizados por Ndabigengesere e Narasiah (1998) conclui-se que a coagulação utilizando sementes de Mo não afetou significativamente a qualidade da água tratada. No entanto, a concentração de matéria orgânica na água tratada aumentou consideravelmente com a dose de solução de Mo. Isto ocorre porque esta matéria orgânica pode exercer uma demanda de cloro e também atuar como precursor de trihalometanos durante a desinfecção com cloro. Também é sugerido que sementes de Mo sejam utilizadas como um coagulante na água e no tratamento das águas usadas, somente após uma adequada purificação das proteínas ativas. Os autores reportam que comparado com o tratamento com Sulfato de Alumínio, a semente de Mo não precisa de ajustes de pH e alcalinidade, e não resulta em problemas de corrosão, além de produzir um volume muito menor de lodo, que não é perigoso.

Alo et al. (2012) estudaram o coagulante Mo em solução aquosa a 1% (Mo) em comparação com o sulfato de alumínio (1%), utilizando uma água bruta



com turbidez inicial de 28 NTU. Após a coagulação com Mo, a turbidez reduziu para 10,5 NTU enquanto que com o coagulante sulfato de alumínio reduziu para 7 NTU.

Até o momento, nenhuma evidência de que estas sementes possam causar algum efeito nos seres humanos foi encontrada, especialmente com as doses necessárias para o tratamento de água (SCHWARZ, 2000). Dessa forma, pode-se afirmar que o tratamento da água com Mo não apresenta nenhum risco à saúde, já que além de atuar como agente clarificante de águas turvas e coloridas, essas sementes também possuem inúmeros usos na alimentação humana.

### 3.4.2 Filtração

A clarificação da água normalmente, não é possível somente por meio do uso da coagulação/floculação e sedimentação, utilizando-se portanto como etapa adicional. Esta consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microrganismos presentes na água, que escoam através de um meio granular. É considerado um processo de separação físico, em que a água atravessa um leito filtrante, em geral areia e carvão, de modo que partículas em suspensão sejam retidas, produzindo uma água mais limpa. Para que as partículas na suspensão sejam satisfatoriamente removidas durante a filtração é imprescindível levar em consideração além da taxa de filtração, as características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, e sua forma de operação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Geralmente a filtração é a fase final de remoção das impurezas realizada em uma ETA, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com o padrão de potabilidade, conforme a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde.

A ação conjunta de três mecanismos distintos, o transporte, a aderência e o desprendimento, é o responsável pela remoção da turbidez presente na água. O mecanismo de transporte conduz as partículas suspensas para as proximidades da superfície dos coletores (meio filtrante). Na superfície, a adesão se dá por forças superficiais que são maiores do que as forças de cisalhamento, retendo partículas com diâmetros de 0,01 á 10 µm no meio filtrante (BONGIOVANI, 2013).

Durante a operação, os sólidos são removidos da água e acumulados dentro dos vazios e no topo na superfície do leito filtrante. Este entupimento leva a um aumento gradual de perda de carga se a taxa de escoamento for mantida. Sendo necessária a limpeza ou substituição dos mesmos BRINK (2009).

As tecnologias de tratamento podem ser divididas em dois grupos: as que se baseiam na filtração rápida e as que se baseiam na filtração lenta. O primeiro grupo tem a coagulação e a filtração rápida como etapas fundamentais para a clarificação de grandes volumes de água: os filtros rápidos normalmente são usados para a filtração de grandes volumes de água previamente sedimentada; já no segundo grupo, a etapa básica é a filtração lenta e o uso de coagulantes é dispensável (DI BERNARDO et al., 2003).

A filtração lenta é um processo de tratamento que através da passagem da água por meio granular, geralmente areia, possibilita a melhoria de suas características químicas, físicas e bacteriológicas. Esse processo de tratamento de águas apresenta algumas vantagens sobre outras tecnologias uma vez que não é necessária a utilização de produtos químicos, não há exigência de equipamentos sofisticados, nem operadores altamente qualificados, além da simplicidade em sua construção (FERRAZ, 2001) é, portanto um sistema de tratamento de água bastante viável para as condições brasileiras, principalmente em regiões rurais afastadas dos grandes centros urbanos, por ser um sistema de concepção e operação simples e que exige pouco investimento para sua implantação (CONCEIÇÃO, 2002).

A filtração direta além de eliminar as unidades de floculação e sedimentação, apresenta, em relação ao tratamento completo, a vantagem de empregar menor quantidade de coagulante por unidade de volume de água tratada, em função da não necessidade da etapa isolada da floculação e da busca do ponto isoelétrico na dosagem mínima, além de resultar na menor produção de lodo (DI BERNARDO et al., 2003).

Também a filtração em múltiplas etapas, comumente denominada FiME, tem sido testado com frequência no tratamento de águas com alta turbidez e tem se mostrado eficiente ampliando, dessa forma, a aplicação da filtração lenta às águas com qualidade inferior: este sistema consiste numa sequência de tratamento

que envolve pré-filtração em pedregulho e filtração lenta (DI BERNARDO et al., 2003).

As propriedades do material filtrante são importantes, pois afetam a eficiência de filtração. Estas propriedades incluem: tamanho, formato, densidade e dureza. A porosidade do leito granular formado pelos grãos também merece atenção.

O tamanho e a distribuição do tamanho dos grãos são determinados a partir de distribuição granulométrica obtida utilizando-se peneiras padronizadas.

A escolha da granulometria de um meio filtrante depende de diversas variáveis, tais como taxa de filtração, carga hidráulica, qualidade do afluente, qualidade desejável do efluente, sistema de lavagem e espessura da camada filtrante. Assim, estudos em instalações piloto são muito importantes na concepção do filtro. Como estes se tornam inviáveis por serem muito onerosos e consumirem muito tempo, na prática, a escolha é baseada em estudos anteriores e experiências prévias em outras estações (BRINCK, 2009).

A escolha do equipamento filtrante depende em grande parte da economia do processo, mas as vantagens econômicas serão variáveis de acordo com o seguinte (FOUST et al., 1982):

- ✓ Viscosidade, densidade e reatividade química do fluido.
- ✓ Dimensões da partícula sólida, distribuição granulométrica, forma da partícula, tendência à floculação e deformabilidade.
- ✓ Concentração da suspensão de alimentação.
- ✓ Quantidade do material que deve ser operado.
- ✓ Valores absolutos e relativos dos produtos líquido e sólido.
- ✓ Grau de separação que se deseja efetuar.
- ✓ Custos relativos da mão-de-obra, do capital e da energia.

#### **3.4.2.1 Materiais Porosos**

Materiais porosos são conhecidos como peneiras moleculares, pois as dimensões de seus poros permitem a separação de moléculas a partir de sua própria dimensão e de seu formato. Dentre os vários materiais porosos as zeólitas e o carvão ativado são os mais conhecidos e os mais utilizados comercialmente. As

propriedades dos materiais porosos estão intimamente relacionadas com suas características morfológicas e de composição química (LÁSZLÓ et al., 2004).

#### 3.4.2.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo, caracterizado por possuir área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida (COUTINHO; BARBIERI; PAVANI, 2000), de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa (ALBUQUERQUE Jr et al., 2003). Tal propriedade depende, sobretudo da distribuição dos tamanhos de seus poros e também da geometria e tamanho da molécula do adsorvato (BANSAL et al., 1988).

As matérias-primas utilizadas para obtenção do carvão ativado são quase exclusivamente de origem vegetal e possuem alto poder de carbono, tais como: (BRITO, 1981).

- ✓ Casca de coco;
- ✓ Carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito);
- ✓ Madeira de alta e baixa densidade (pinus, acácia etc);
- ✓ Turfa;
- ✓ Resíduos de petróleo;
- ✓ Ossos de animais;
- ✓ Resíduos agroindustriais;
- ✓ Açúcar;
- ✓ Caroço de azeitona;
- ✓ Casca de noz;
- ✓ Caroço de pêssego, entre outros.

As características do carvão ativado dependem da matéria-prima usada, as condições de ativação e a natureza dos agentes ativantes. Com isso, cada processo terá propriedades de adsorção diferentes e usos diversificados. No Brasil, as matérias-primas mais utilizadas para a produção de carvão ativado são cascas de coco, madeiras de pinus e acácias, ossos de animais, os quais são utilizados para a fabricação de um tipo específico de carvão ativado. A característica mais significativa do carvão ativado é o seu alto poder de adsorção determinada por suas características físicas, tais como sua área superficial e

estrutura porosa, bem como a estrutura química de sua superfície (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

A estrutura porosa do carvão determina a sua capacidade de adsorção, enquanto sua estrutura química afeta a interação com adsorvatos polares e não polares. Seus sítios ativos irão determinar reações químicas entre sua superfície e outros heteroátomos (átomo que não é carbono nem hidrogênio e em uma cadeia está inserido entre carbonos). Desse modo, o comportamento da adsorção de carvões ativados não pode ser determinado apenas pela sua área superficial e distribuição de tamanho de poros (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

Devido a ampla variedade de tamanhos de poros, os carvões ativados podem acomodar grandes moléculas orgânicas, tais como matéria orgânica natural e compostos orgânicos sintéticos (CRITTENDEN et al., 2005).

No processo de tratamento de água, o carvão ativado pode ser utilizado para adsorver moléculas orgânicas específicas que causam gosto e odor, mutagenicidade e toxicidade, bem como a matéria orgânica natural que causa cor e que pode reagir com o cloro na etapa de desinfecção e formar subprodutos (AWWA, 1999).

A utilização do carvão ativado expandiu-se grandemente nas últimas três décadas na Europa e na América do Norte, pois os processos de tratamento de água utilizados até aquele momento se mostravam ineficientes na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas (CHORUS; BARTRAM, 1999).

Os carvões ativados podem se apresentar de duas formas: em pó (pulverizado) ou granulado (Tabela 5). O carvão ativado em pó (CAP) é adicionado diretamente na água e pode ser aplicado em diversos locais dentro do tratamento de água e geralmente é removido por sedimentação ou filtração. O carvão ativado granular (CAG) é usado após a filtração imediatamente antes da desinfecção e é operado em leito fixo. O CAG também é usado na camada superior dos filtros ou como um substituto para o meio filtrante granular convencional (CRITTENDEN et al., 2005). Segundo a AWWA (1999), o CAG tem excelente capacidade de adsorção para muitas substâncias indesejáveis e podem ser removidos das colunas para reativação, quando necessário.

**Tabela 5** - Principais usos, vantagens e desvantagens do CAG e do CAP.

<b>Parâmetros</b>	<b>CAG</b>	<b>CAP</b>
Principais usos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Controle dos compostos orgânicos tóxicos presentes nas águas subterrâneas.</li> <li>• Barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas superficiais e controle de compostos causadores de gosto e odor.</li> <li>• Controle de subprodutos precursores da desinfecção ou de carbono orgânico dissolvido (COD).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor, de pesticidas e de herbicidas presentes em baixas concentrações (&lt;10 µg/L).</li> </ul>
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilmente regenerado</li> <li>• Manor taxa de uso de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao PAC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilmente adicionados à etapa de coagulação para o controle ocasional de produtos orgânicos.</li> </ul>
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir carvão saturado.</li> <li>• Compostos anteriormente adsorvidos podem desorver e em alguns casos aparecer no efluente em concentrações superiores às presentes no efluente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difícil de se regenerar e impraticável para se recuperar de lodos provenientes da etapa de coagulação.</li> <li>• Taxa de utilização muito maior de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao CAG.</li> </ul>

Fonte CRITTENDEN et al. (2005)

#### 3.4.2.1.1.1 Produção de carvão ativado

A produção de carvão ativado, em geral, envolve duas etapas: a carbonização do material de partida (precursor) e a ativação do produto carbonizado (Figura 11) (JANKOWSKA et al., 1991).

**Figura 11-** Representação do carvão comum e do carvão após a ativação

Fonte: MUNDO EDUCAÇÃO (2013)

De acordo com Cubas (2010) apud Pereira (2013), a carbonização consiste na pirólise do material precursor na ausência de ar a temperatura superior a 473K. Nesta etapa são removidos os compostos voláteis e gases leves como CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e é produzida uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que posteriormente irá a ativação. A taxa de aquecimento, a temperatura fina, o fluxo de gás de arraste e a natureza de matéria-prima são parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do carvão ativado.

Conforme Brum (2007), ativação visa o aumento da área superficial de carvão proporcionando, desse modo, o aumento da sua porosidade. O propósito do processo de ativação é o controle das características básicas do material como distribuição de poros, áreas superficiais específicas, a resistência mecânica, etc. O processo de ativação pode ser de forma química ou física:

✓ Ativação química: consiste na impregnação de agentes ativantes como Cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>), Ácido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Hidróxido de Sódio (NaOH), etc., no material não carbonizado, onde estes agentes proporcionarão a formação de ligações cruzadas, tornando o material menos propenso a volatilização quando aquecido a temperatura elevada (FERNANDES, 2010).

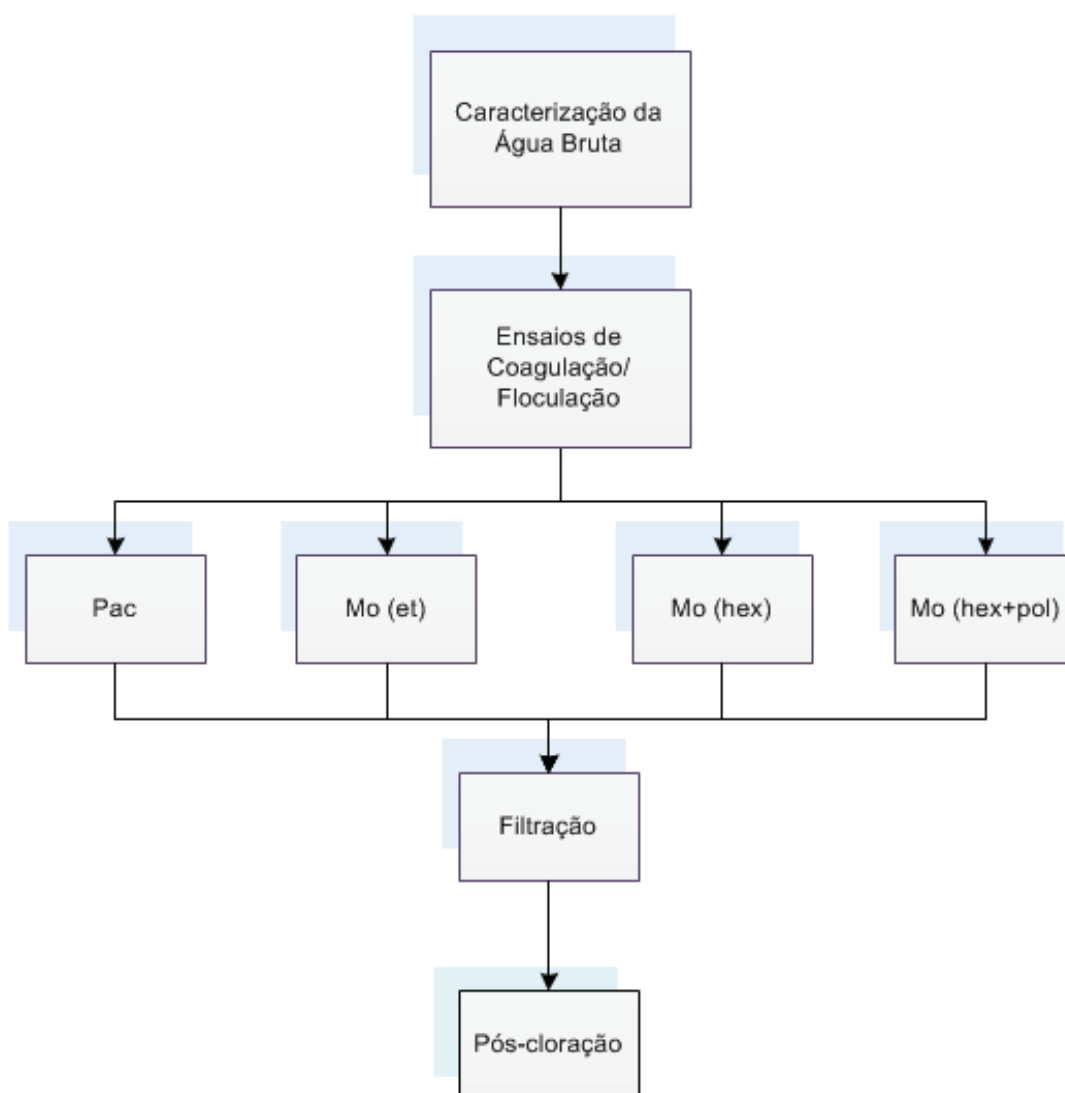
✓ Ativação física: consiste na reação do carvão com vapores de água, CO<sub>2</sub> ou uma mistura de gases após a carbonização. Para tanto, os gases são injetados na estrutura do carvão (FERNANDES, 2010).

Após a produção, os grãos do carvão podem apresentar diferentes tamanhos de poros. Estes são definidos segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC em; mesoporos, com diâmetro entre 2 e 50nm; microsporos secundários, apresentando diâmetro entre 0,8 e 2nm; microsporos primários, apresentando diâmetro menor que 0,8nm (CLAUDINO, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se a metodologia, os equipamentos e materiais utilizados no desenvolvimento do estudo do tratamento coagulação/floculação utilizando os coagulantes policloreto de alumínio (PAC), Mo sem óleo extraída por etanol (Mo (et)), Mo sem óleo extraída por hexano (Mo (hex)) e Mo sem óleo extraída por hexano associada ao polímero aniônico PA 0823 (Mo (hex + pol)) com posterior filtração em carvão ativado e pós-cloração visando à minimização da formação de trihalometanos. O desenvolvimento do estudo e a avaliação dos resultados foram realizados como apresentado no fluxograma da Figura 12.

**Figura 12** - Fluxograma de todas as etapas utilizadas no presente estudo.





Primeiramente caracterizou-se a água bruta utilizando os parâmetros de cor,  $UV_{254nm}$ , turbidez e COD, seguido então pelo processo de coagulação/floculação utilizando os quatro tipos de coagulantes, com posterior filtração em carvão vegetal e pós-cloração.

No tratamento convencional da ETA de Maringá, PR, anteriormente a este tratamento, a etapa de pré-cloração é realizada. Porém, neste trabalho, esta fase foi suprimida, pois, segundo os autores Kalibbala et al. (2009), ao executarem testes para determinação de THM, observaram aumento considerável na formação destes compostos com a presença da referida etapa no tratamento. Foram utilizadas amostras de água superficial bruta provenientes do rio Pirapó, captada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), com características de baixa cor (153 uH) e turbidez (49 NTU), já que estas são de difícil tratamento, e pelo fato de haver informações limitadas na literatura (ATES *et. al*, 2009). Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Controle, Gestão e Preservação Ambiental (LCGPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

#### 4.1 Ensaios de Coagulação/Floculação

A água bruta foi submetida ao processo de C/F, utilizando:

- ✓ Coagulante sintético policloreto de alumínio (PAC);
- ✓ Solução do coagulante natural de sementes de Mo após a extração do óleo realizada pelo método de extração com hexano, denominada Mo (hex);
- ✓ Associação da Mo (hex) com o polímero PA 0823, denominada Mo (hex + pol);
- ✓ Solução do coagulante natural de sementes de Mo após a extração do óleo realizada pelo método de extração com etanol, denominada Mo (et);

Também foram realizados testes utilizando a água bruta sem qualquer adição de coagulante sendo considerado como controle.

##### 4.1.1 Preparo dos coagulantes

Para a preparação da solução de sementes de Mo foram utilizadas sementes maduras, provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS), as quais foram removidas da vagem secas e descascadas manualmente. Em todas as soluções o princípio ativo da Mo foi extraída por solução salina a qual foi escolhida por ser um método eficiente na qual a extração se dá por um mecanismo salting-out, que aumenta a força iônica e a solubilidade dos componentes ativos melhorando desta forma a capacidade coagulante das sementes de Mo (OKUDA et al., 2001).

#### 4.1.1.1 Extração do óleo da semente de Mo pelo método de Soxhlet – Obtenção da Mo (hex)

Para a extração com solvente (hexano) pelo método de Soxhlet, 10 g de sementes foram trituradas em liquidificador e, depois de secas em estufa, foram envolvidas em papel de filtro, colocadas em cartuchos extratores de celulose, e estes alocados em extratores de Soxhlet (Figura 13) os quais foram adaptados a balões coletores previamente tarados. A trituração serviu para facilitar o processo de extração, pois garantiria uma maior superfície de contato com o solvente. O tempo de extração foi de 8 horas. O equipamento funciona da seguinte maneira: ao atingir sua temperatura de ebulição (62 °C), o solvente evapora e condensa sobre a "torta". Quando o solvente condensado ultrapassa um certo volume, ele escoar de volta para o balão, onde é aquecido e novamente evaporado. Depois de algumas horas o solvente foi recuperado, ficando no balão o óleo e possíveis vestígios do solvente, que devem ter evaporado quando o balão foi colocado em estufa. No condensador, ficou o objeto de nosso estudo, a "torta" a qual foi lavada com água a 60° C, seca em estufa a 40°C e utilizada posteriormente nos ensaios de coagulação/floculação em Jar Test (SILVA et al., 2012).

**Figura 13** - Extrator de Soxhlet utilizado na extração do óleo.



Fonte: Autor

Após a obtenção do pó de Mo desengordurada por extração com hexano, na qual o solvente foi completamente removido, pesou-se 1 grama desse e misturou-se com 100 mL de solução salina utilizando-se o sal comercial (NaCl 1M) em liquidificador doméstico. Posteriormente, a solução foi agitada durante 30 minutos e filtrada a vácuo em papel filtro qualitativo, obtendo uma solução salina de 1% de pó de sementes de Mo desengordurado (MADRONA et al., 2010). A concentração utilizada deste coagulante foi de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  (BONGIOVANI, 2013).

#### 4.1.1.2 Associação do coagulante Mo (hex) + Polímero aniônico – Obtenção da Mo (hex + pol)

Utilizou-se a solução salina de Mo (hex) na concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  como coagulante principal em associação ao polímero aniônico PA 0823 (Figura 14) (TANAC, Montenegro, Rio Grande do Sul) como auxiliar de coagulação.

**Figura 14** - Polímero aniônico PA 0823 utilizado como auxiliar de coagulação.



Fonte: Autor

Para a preparação da solução padrão do polímero aniônico, foi considerada uma concentração de 1% m/v, ou seja, para cada 1 g de polímero aniônico, completou-se para um volume total de 100 mL com água destilada. A dosagem utilizada do polímero foi de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (BONGIOVANI, 2013).

#### 4.1.1.3 Extração do óleo da semente de Mo por etanol – Obtenção da Mo (et)

Sementes de Mo descascadas foram trituradas a um pó fino em um liquidificador. O óleo foi removido através da mistura do pó em 95% de etanol (5-10% m/v) durante agitação por 30 minutos (SÁNCHEZ-MARTÍN, 2010). Os sólidos foram separados por centrifugação (Figura 15) e secos a temperatura ambiente durante um período de 24 horas. A partir da amostra seca, 1,0 g do pó de sementes sem o óleo foi misturado à 100 mL da solução salina (NaCl – 1M) durante 30 minutos utilizando um agitador magnético e filtrados à vácuo em filtro qualitativo (MADRONA et al., 2010). A dosagem utilizada foi de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (BONGIOVANI, 2013).

**Figura 15** - Centrifugação para separação do óleo da Mo



Fonte: Autor

#### 4.1.1.4 Preparo da solução de policloreto de alumínio - (PAC)

Para a preparação da solução padrão do coagulante PAC (Figura 16) fornecida pela SANEPAR, 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 concentração utilizada foi de  $9,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , a mesma utilizada pela estação de tratamento de água de Maringá (SANEPAR).

**Figura 16** - Solução de PAC.



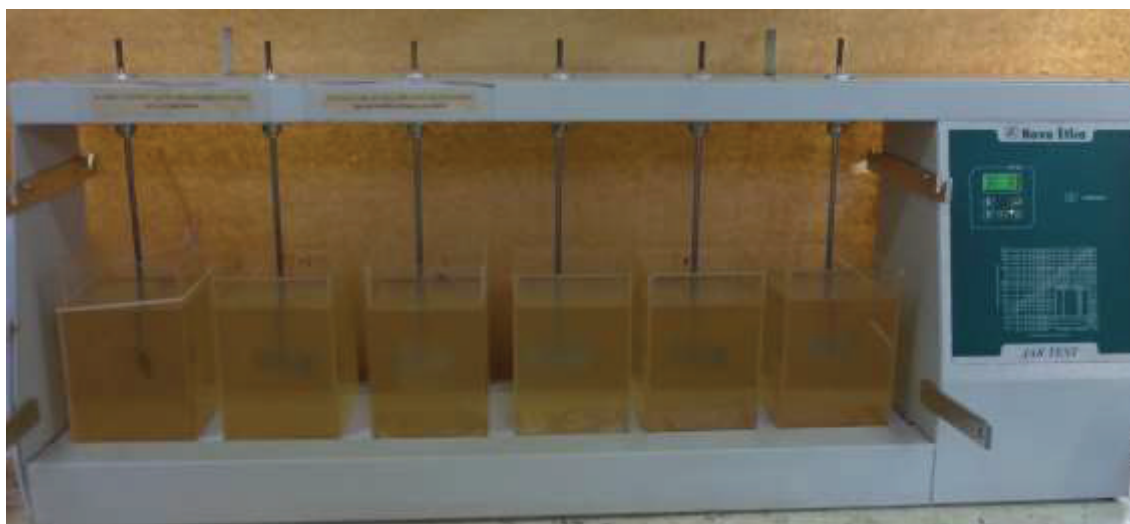
Fonte: Autor

#### 4.1.2 Unidade Experimental

O equipamento de Teste de Jarros (Jar Test) da Nova Ética - Modelo 218 LDB, dispõe de seis jarros iguais, construídos em acrílico, com capacidade de 2 litros.

A agitação foi proporcionada por agitadores situados na parte superior do equipamento, e controlada por um seletor de rotações (0 a 150 rpm). O equipamento é provido de lâmpadas fluorescentes em sua base para facilitar a visualização do processo de coagulação/floculação. A Figura 17 apresenta o esquema do módulo utilizado.

**Figura 17** - Equipamento “jar test” utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.



Fonte: Autor

Os ensaios experimentais foram realizados utilizando 6 (seis) béqueres com 2 L de água bruta em cada. O pH das amostras esteve entre 7,0 – 8,0 sendo este o pH da água bruta. As condições utilizadas no jar-test para cada coagulante estão apresentados na Tabela 6.

Também foi realizado o procedimento de coagulação/floculação utilizando somente água bruta sem os agentes coagulantes nas diferentes condições de operação sendo este considerado como controle.

**Tabela 6** - Condições de operação do Jar Test com PAC, Mo (et), Mo (hex) e Mo (hex) + Pol.

Condições de operação	PAC <sup>1</sup>	Mo (et) <sup>2</sup>	Mo (hex) <sup>2</sup>	Mo (hex) + Pol <sup>2</sup>
Gradiente de mistura rápida (s <sup>-1</sup> )	800	1172	1172	1172
Tempo de mistura rápida (min)	1,0	1,0	1,0	1,0
Gradiente de mistura lenta (s <sup>-1</sup> )	208	113	113	113
Tempo de mistura lenta (min)	15	30	30	30
Tempo de sedimentação (min)	15	60	60	15

<sup>1</sup> SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná)

<sup>2</sup> KALIBBALA et al, 2009

No final de cada experimento, amostras do sobrenadante (líquido clarificado) foram coletadas e as análises de cor, turbidez, UV<sub>254nm</sub> e COD foram realizadas.

## 4.2 Filtração

A água clarificada pelo pré-tratamento (C/F) passou então por um processo de filtração, utilizando um leito contendo carvão ativado granular vegetal de coco de dendê (Bahiacarbon Agroindustrial, Valença-BA) com granulometria de 16x50 mesh.

### 4.2.1 Caracterização do Carvão Ativado

O carvão ativado granular utilizado (CAG) é de origem vegetal, produzido a partir da casca de coco de dendê, nativo da África. A casca do coco de dendê é amplamente utilizada para produção de carvão ativado devido ao seu baixo custo e alta área superficial obtida após a ativação (GUO; LUA, 2000).

As especificações do carvão ativado granular fornecidas pelo fabricante estão disponíveis na Tabela 7.

**Tabela 7** - Especificações do carvão ativado granular de casca de coco de dendê

Temperatura de ativação (°C)	1200
Número de iodo (mg.g <sup>-1</sup> )	885
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,57
Umidade (%)	8,5
Diâmetro médio (mm)	0,63
Diâmetro efetivo (mm)	0,42

A Caracterização Textural do carvão ativado de coco de dendê está disponível na Tabela 8 (ARAKAWA, 2011) e a caracterização morfológica encontra-se na Figura 18 (ARAKAWA, 2011).

**Tabela 8** - Propriedades texturais do carvão ativado granular de coco de dendê

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>m</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (Å)
CA	575	416	0,34	12,0

S<sub>BET</sub>: Área BET

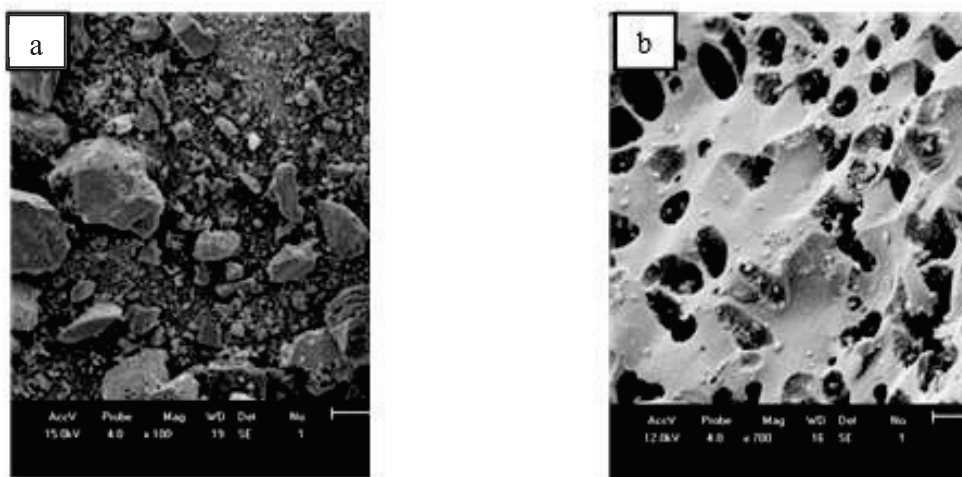
S<sub>m</sub>: Área de microporos

V<sub>p</sub>: Volume de poro

d<sub>p</sub>: Diâmetro de poro

Fonte: Adaptado de ARAKAWA (2011)

**Figura 18** - Micrografias eletrônicas de varredura da visão geral dos grânulos de carvão ativado original (CA) com diferentes tamanhos, formas e porosidades (a)100x (b) 200x.



Fonte: adaptado de ARAKAWA (2011)



### 4.2.2 Unidade Experimental

A coluna contendo o CAG foi acoplada a um sistema de filtração por gravidade, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 19.

**Figura 19** - Representação esquemática do sistema de filtração.



O sistema de filtração é composto por:

- (1) Reservatório superior com capacidade de 3 L onde é feita a alimentação da água de abastecimento a ser tratada;
- (2) Coluna contendo carvão ativado;
- (3) Reservatório inferior com volume interno de 3,5 L onde a água filtrada é armazenada;
- (4) Saída da água filtrada.

Em intervalos de tempos de 20 em 20 minutos, amostras do filtrado foram retiradas em uma proveta e, com o auxílio de um cronômetro, o tempo necessário para retirada dessas alíquotas foram anotados a fim de verificar a vazão de saída de água no decorrer do tempo, podendo dessa forma observar o entupimento do leito em relação à utilização de cada coagulante, avaliando dessa forma qual o coagulante que possibilita um maior tempo de vida útil à coluna.

As amostras coletadas foram caracterizadas segundo cor, turbidez,  $UV_{254nm}$  e COD.

Também foi realizado o procedimento de filtração utilizando somente água bruta sem tratamento prévio de coagulação/floculação sendo considerado como controle a fim de avaliar a necessidade de um pré-tratamento.

### **4.3 Pós-Cloração (Desinfecção)**

A água filtrada passou então por um processo de desinfecção com hipoclorito de sódio em balões de 500 mL envolvidos com papel alumínio para que houvesse a ausência de luz, para minimizar a degradação do cloro. Foi aplicada uma concentração inicial de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de hipoclorito de sódio 4-6% P.A (Vetec), a mesma usada pela SANEPAR em escala operacional, em tempos de contato de 30 min, 1, 2, 4 e 8h. Este é o tempo de residência máximo necessário para que a água tratada chegue aos consumidores finais (ANDREOLA et al., 2005).

Para cessar a reação de cloro residual com a matéria orgânica em cada tempo de contato, foi adicionado às amostras o sequestrante de cloro residual livre (tiosulfato de sódio P.A. ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )), com posteriores análises de THMT.

## **4.4 Análises Físico-Químicas**

### **4.4.1 Turbidez**

A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de  $90^\circ$  em relação à luz incidente.

A medida da turbidez foi feita em turbidímetro PoliControl, modelo AP2000 e utilizando soluções padrão de formazina. Os resultados foram expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

### **4.4.2 Cor Aparente**

A cor foi medida em espectrofotômetro Hach modelo DR/2000, programa 120, comprimento de onda de 455 nm, por comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (APHA, 2005).

#### 4.4.3 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, com auxílio de um medidor de pH – Digimed, previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0.

#### 4.4.4 Compostos com absorção em $UV_{254nm}$

A análise dos compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  foi determinada em espectrofotômetro BEL, modelo 2000UV, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (APHA, 2005), onde consta que a seleção do comprimento de onda no ultravioleta é arbitrária, historicamente utiliza-se 254nm, desde que a mesma minimize a interferência de outros compostos.

#### 4.4.5 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As amostras foram filtradas em membrana de éster de celulose da Millipore, com diâmetro de poro médio 0,45  $\mu m$ , utilizando uma bomba a vácuo, antes de serem empregadas na determinação de COD. A concentração de COD nas amostras foi determinada no equipamento TOC Analyser, da marca Shimadzu, modelo 5000A.

O carbono total é composto pelo carbono orgânico total e o carbono inorgânico. Este último é quantificado da mesma forma que o carbono total, com a adição de um ácido para convertê-lo em  $CO_2$ , o qual passa pelo detector para ser quantificado. O carbono orgânico dissolvido é então obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

#### 4.4.6 Trihalometanos Totais (THMT)

Para as leituras do principal parâmetro a ser analisado, THMT, foi utilizado um cromatógrafo gasoso com 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 6210-D, STANDARD METHODS, para o qual

foi feita uma curva de calibração "concentração x área do pico" de cada trihalometano para posterior conversão de leituras de área em concentração de THMT, que corresponde à soma dos trihalometanos clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio.

Na extração, os compostos orgânicos voláteis foram transferidos através da purgação da amostra líquida para a fase de vapor por borbulhamento, através de gás inerte hélio. O vapor foi arrastado para uma coluna de retenção constituída de carboxen B/Carboxen 1000 & 1001, onde foram adsorvidos os compostos orgânicos. Depois de completada a purgação, a coluna foi aquecida em temperatura programada, ocorrendo dessorção dos compostos orgânicos. Os mesmos foram arrastados para a coluna capilar do cromatógrafo, onde ocorreu a separação dos compostos os quais foram transferidos para o espectrômetro de massa, bombardeados por elétrons, quebrados suas cadeias e identificados pelos íons de quantificação.

Para a quantificação de trihalometanos nas amostras, utilizou-se o método da adição do padrão interno, neste caso o fluorbenzeno de peso molecular 96 e fórmula  $C_6H_5F$ , o qual é usado para medir a resposta relativa em referência a outros compostos da amostra.

#### **4.4.7 Cloro residual livre**

O cloro residual livre é medido nas formas de ácido hipocloroso e íon hipoclorito, que reagem com o indicador N,N dietil p-fenilenodiamina (DPD), formando um complexo de coloração rosa, cuja intensidade de cor é proporcional à quantidade destas espécies na amostra. O método utilizado foi o Colorimétrico a 515 nm, com o reagente em pó DPD, segundo procedimentos do espectrofotômetro da Hach.

### **4.5 Análises Estatísticas**

Para a avaliação da remoção dos parâmetros de qualidade (cor aparente, turbidez,  $UV_{254nm}$ , COD e THMT) após os processos de C/F/Ad utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC) sendo considerados os tratamentos Mo (et), Mo (hex), Mo (hex + pol) e PAC antes e após a filtração, e o controle

realizado nas duas etapas. Foram realizados para comparação dos resultados análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de média, teste Tukey, com 95% de confiança, sendo considerado significativo um p-valor  $< 0,05$ , para verificar as diferenças significativas das eficiências de remoção dos parâmetros avaliados através do programa estatístico Statística versão 8.0.

No final de cada etapa do tratamento, os resultados residuais dos parâmetros avaliados foram comparados aos estabelecidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos das análises dos parâmetros cor aparente, turbidez, compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> (UV<sub>254nm</sub>), carbono orgânico dissolvido (COD), THMT e cloro livre residual (somente na etapa de desinfecção) são apresentados e discutidos neste item. A discussão foi elaborada baseada, principalmente, nas eficiências de remoção de cada etapa e no residual de cada parâmetro avaliado em comparação com a legislação vigente.

### 5.1 Construção das Curvas de Calibração dos Trihalometanos

As curvas obtidas para o clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio estão apresentadas no ANEXO I, sendo que estas apresentaram-se boa adequabilidade entre a concentração de cada trihalometano e sua respectiva área ( $R^2 > 0,95$ ).

### 5.2 Caracterização da Água Bruta

A caracterização da água bruta utilizada no presente estudo está apresentada na Tabela 9.

**Tabela 9** - Caracterização da água bruta.

Parâmetros	Valores
Cor aparente (uH) <sup>(1)</sup>	153
Turbidez (NTU)	49
pH	7,0 - 8,0
UV <sub>254nm</sub>	0,221
COD (mg.L <sup>-1</sup> )	4,45
THMT (µg.L <sup>-1</sup> )	4,45

(1) unidade Hazen = (mg Pt-Co.L<sup>-1</sup>)

A turbidez inicial da água é um fator importante no desempenho do coagulante Mo. Okuda et al. (2001), Silva e Matos (2008), Abaliwano et al. (2008),

Muyibi e Evison (1995), Katayon et al. (2004) e Katayon et al. (2006) destacam que a atividade coagulante Mo é mais apropriada às águas contendo elevada turbidez.

No entanto pelo fato da água tratada na ETA local, apresentar baixa cor/turbidez na maior parte do tempo devido a baixa ocorrência de precipitações, optou-se pela utilização desse tipo de água.

A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece que a água distribuída para o consumo humano deve ser controlada e, principalmente, deve se enquadrar aos padrões de qualidade estabelecidos. Normalmente, não é possível se obter água totalmente clarificada apenas por meio do uso da coagulação/floculação e sedimentação, sendo necessário então, o uso da filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O processo de coagulação/floculação com posterior filtração 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 preparado de diferentes formas.

### **5.3 Coagulação/Floculação**

Com as melhores dosagens dos coagulantes em estudo encontradas em trabalhos anteriores (BONGIOVANI, 2013), foram realizados os ensaios de coagulação/floculação com o objetivo de reduzir o teor da MON e sólidos em suspensão. Posteriormente analisaram-se os parâmetros de qualidade.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados do parâmetro cor aparente analisado quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex) e Mo (hex + pol) e Mo (et) no processo de coagulação/floculação e, também, do controle realizado nesta etapa apenas com água bruta sem adição dos coagulantes.

**Tabela 10** - Parâmetro de qualidade Cor aparente da água tratada pelo processo de coagulação/floculação com diferentes coagulantes

<b>Cor Aparente</b>			
<b>Coagulante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Residual (uH)</b>	<b>Portaria 2914/2011</b>
<b>Controle</b>	1,44 <sup>a</sup> ± 0,14	150	
<b>Mo (hex)</b>	53,43 <sup>b</sup> ± 1,45	71	
<b>Mo (hex + pol)</b>	53,59 <sup>b</sup> ± 6,96	71	15 uH
<b>Mo (et)</b>	49,50 <sup>b</sup> ± 6,35	77	
<b>PAC</b>	94,93 <sup>c</sup> ± 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 (hex + pol) utilizadas no processo de coagulação/floculação, obtiveram remoções em torno de 53%, não havendo diferença estatística entre as amostras. Apesar do coagulante Mo (et) apresentar um remoção levemente inferior desse parâmetro de 49,5 % , estatisticamente ela não se difere do coagulante Mo (hex) e Mo (hex + pol). 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(BRASIL, 2011). O PAC apresentou remoções de cor de 95%, atendendo a Portaria 2914/2011(BRASIL, 2011). Em relação ao controle o mesmo não apresentou remoção significativa deste parâmetro apenas com esta etapa do tratamento

Na Tabela 11 são apresentados os resultados do parâmetro turbidez analisados quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) no processo de coagulação/floculação e, também, do controle realizado nesta etapa.



**Tabela 11** - Parâmetro de qualidade Turbidez da água tratada pelo processo de coagulação/floculação com diferentes agentes coagulantes

Coagulante	Turbidez		Portaria 2914/2011
	Remoção (%)	Residual (NTU)	
<b>Controle</b>	1,43 <sup>a</sup> ± 0,22	48,3	
<b>Mo (hex)</b>	77,16 <sup>b</sup> ± 1,74	11,1	
<b>Mo (hex + pol)</b>	77,30 <sup>b</sup> ± 3,61	11,2	5 NTU
<b>Mo (et)</b>	74,90 <sup>b</sup> ± 0,09	12,3	
<b>PAC</b>	96,93 <sup>c</sup> ± 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 6 observa-se que em relação ao parâmetro turbidez, com uma única etapa de coagulação/floculação foi possível alcançar 77% de remoção com os coagulantes Mo (hex) e Mo (hex + pol), 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 três 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 (BRASIL, 2011). Quanto ao controle o mesmo não apresentou remoção significativa deste parâmetro apenas com esta etapa do tratamento

Pritchard et al. (2010), avaliaram a redução de turbidez da água proveniente do rio Meanwood Valley, com turbidez inicial de 45 NTU, utilizando solução aquosa de semente de Mo e obtiveram remoção de 74% na turbidez após o tratamento, com uma dosagem de 250 mg.L<sup>-1</sup>.

Muyibi et al. (2002) estudaram a eficácia da coagulação usando amostras de águas com turbidez variando de 56 a 451 NTU provenientes de dois rios da Malásia. Para as amostras com baixa turbidez (56 NTU), o pó da Mo

preparado com água destilada alcançou uma remoção de turbidez de 87 % com uma dosagem ótima de 250 mg.L<sup>-1</sup>.

As baixas dosagens de coagulantes utilizadas nesse trabalho (30-50 mg.L<sup>-1</sup>) foram capazes de remover cor e turbidez da água analisada, caracterizando um avanço para sua aplicação em estações de tratamento em relação a outros trabalhos encontrados na literatura. Essas baixas concentrações utilizadas quando comparada aos resultados reportados por Pritchard et al. (2010) e Muyibi et al. (2002) se deve ao sal (NaCl) presente no preparo das soluções que melhora a atividade coagulante das sementes de Mo, que corroboram a trabalhos de Eman (2010 a, b).

Eman et al. (2010 (a)) investigaram o uso do extrato salino de semente de Mo sem óleo extraído por hexano. O método proposto para obtenção do coagulante foi o método de filtração de fluxo cruzado, o qual consiste em extração de óleo utilizando hexano e extração salina com NaCl, seguido de microfiltração usando filtro de 0,45 µm e secagem por congelamento do permeado para utilizar como coagulante. O coagulante natural produzido foi utilizado em baixa dosagem de 0,4 mg.L<sup>-1</sup> sendo possível obter uma remoção de turbidez de até 96,23 %, para uma água de baixa turbidez (34-36 NTU).

Em outro trabalho de Eman et al. (2010 (b)) O método proposto para a produção de coagulantes naturais de sementes de Mo foi feito a partir da colheita das vagens, moagem, peneiramento das sementes, extração de óleo utilizando hexano, extração salina com NaCl, microfiltração usando filtro de 0,2 µm e secagem por congelamento do permeado para ser utilizado como coagulante. Como resultado foram alcançadas remoções de turbidez de 94,82 %, adicionando uma dose de 0,8 mg.L<sup>-1</sup> de sementes de Mo em uma água com turbidez de 44,2 NTU.

Okuda et al. (2001) relatam em seu trabalho a melhora na eficiência de extração do coagulante de Mo pelo sal. Essa melhora ocorre por um mecanismo *salting-out*, que aumenta a força iônica e a solubilidade dos componentes ativos melhorando desta forma a capacidade coagulante das sementes de Mo.

Outra possível justificativa é que quanto menor for a turbidez da água a ser tratada menos concentrada deve ser a solução coagulante a ser aplicada (PATERNIANI et al., 2009).

Arantes (2010) avaliou em seu trabalho a possível relação entre valores de turbidez e dosagem de coagulante para Mo testando diferentes dosagens

de coagulantes utilizando água sintética em uma faixa de valores de turbidez entre 18 e 80 NTU. Para a

UV<sub>254nm</sub> analisados quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) no processo de coagulação/floculação e também do controle realizado nesta etapa.

turbidez inicial na faixa de 18 NTU adotou-se dosagens menores de coagulante entre 25 e 75 mg.L<sup>-1</sup>. Para os demais valores de turbidez inicial da água bruta manteve-se dosagens maiores na faixa de 500 e 125 mg.L<sup>-1</sup>. Constatando que existe relação entre a turbidez da água a ser tratada e a dosagem deste coagulante dentro da faixa de turbidez estudada. Ressalta-se que o aumento nas dosagens de Mo pode acarretar uma reversão de cargas e, conseqüentemente, o restabelecimento das partículas desestabilizadas, o que aumenta a turbidez residual (WEBER, 1972).

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos parâmetros dos compostos com absorção em

**Tabela 12** - Análise do parâmetro de qualidade dos Compostos com absorção em UV254nm no processo de coagulação/floculação

<b>Compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub></b>		
<b>Coagulante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Residual</b>
<b>Controle</b>	1,23 <sup>a</sup> ± 0,21	0,22
<b>Mo (hex)</b>	65,05 <sup>b</sup> ± 2,60	0,08
<b>Mo (hex + pol)</b>	64,19 <sup>b</sup> ± 3,66	0,08
<b>Mo (et)</b>	62,22 <sup>b</sup> ± 0,25	0,08
<b>PAC</b>	93,89 <sup>c</sup> ± 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 12 observa-se que quando foi utilizado apenas o processo de coagulação/floculação, remoções muito próximas do parâmetro UV<sub>254nm</sub> foram alcançadas com Mo (hex) e Mo (hex + pol), 65% e 64%, respectivamente, já o coagulante Mo (et) teve uma redução levemente inferior de 62 %, mas não havendo

diferença estatística entre as três 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%. Em relação ao controle o mesmo não apresentou remoção significativa deste parâmetro apenas com esta etapa do tratamento.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados dos parâmetros COD analisados quando utilizados os coagulantes PAC, Mo(hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) no processo de coagulação/floculação e também do controle realizado nesta etapa.

**Tabela 13** - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo de coagulação/floculação

COD		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
<b>Controle</b>	0,19 <sup>a</sup> ± 0,05	0,45
<b>Mo (hex)</b>	37,07 <sup>c</sup> ± 0,02	0,29
<b>Mo (hex + pol)</b>	36,13 <sup>c</sup> ± 0,70	0,29
<b>Mo (et)</b>	22,14 <sup>b</sup> ± 1,18	0,35
<b>PAC</b>	40,64 <sup>d</sup> ± 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 coagulação/floculação não foi possível obter reduções significativas tanto para os três coagulantes naturais (Mo hex), Mo (hex+pol) e Mo (et) quanto para o coagulante sintético PAC, com remoções de 37%, 36%, 22% e 41%, respectivamente. Logo, se fez necessário o uso de técnicas complementares para remoção dessa fração dissolvida. Em relação a estatística Mo (hex) e Mo (hex + pol) não se diferiram, o coagulante Mo (et) teve uma redução inferior neste parâmetro. Com o PAC foi possível obter remoções de 41%.

Em relação ao controle da água bruta sem qualquer adição de coagulante observa-se que em todos os parâmetros foi apresentada uma percentagem de remoção bastante baixa, consequência da decantação natural das

partículas em suspensão que são leves e de difícil sedimentação, não sendo possível clarificar a água nos tempos pré determinados.

A principal preocupação neste estudo foi remover o óleo das sementes com a finalidade de reduzir o teor de MON que pode ficar presente na água durante o tratamento (Ndabigengesere, 1998; Okuda, 2001). A quantificação da b MON é medida indiretamente pelos parâmetros de COD e UV<sub>254nm</sub>.

A presença de matéria orgânica na água tratada pode atuar como um precursor da formação de trihalometanos durante o processo de desinfecção com cloro, além de causar problemas de cor, sabor, odor, e, também, facilitar o desenvolvimento de microrganismos durante o armazenamento (BROIN, 2002).

Uma hipótese é a de que o teor de óleo nas sementes forma uma emulsão ou película de revestimento que podem inibir o contato com a superfície de reação e, assim, reduzir a formação de flocos. Podendo ser essa a razão pela qual há uma maior remoção do teor de matéria orgânica quando o óleo é extraído das sementes de Mo (GIDDE, BHALERAU e MALUSARE, 2012).

Bongiovani (2013) em seu estudo utilizou solução salina de sementes de Mo *in natura* e sementes de Mo sem óleo extraído por hexano no processo de coagulação/floculação com posterior filtração convencional, com a finalidade de comparar a eficiência de remoção da MON com consequente minimização da formação de trihalometanos e como resultado pode observar que a extração do óleo foi de grande vantagem para reduzir a carga orgânica apresentando valores reduzidos de COD e UV<sub>254nm</sub>.

Silva e Matos (2008) ao estudar o uso da Mo como coagulante para tratamento de água verificaram que a utilização de sementes de Mo sem casca e sem óleo resultaram em menores valores residuais de cor aparente e turbidez da água tratada. Concluindo, que a extração do conteúdo oléico permite uma melhor sedimentação de sólidos após coagulação/floculação. Além disso, o óleo retirado das sementes de Mo pode ser utilizado como um subproduto (NDABIGENGESERE, 1995).

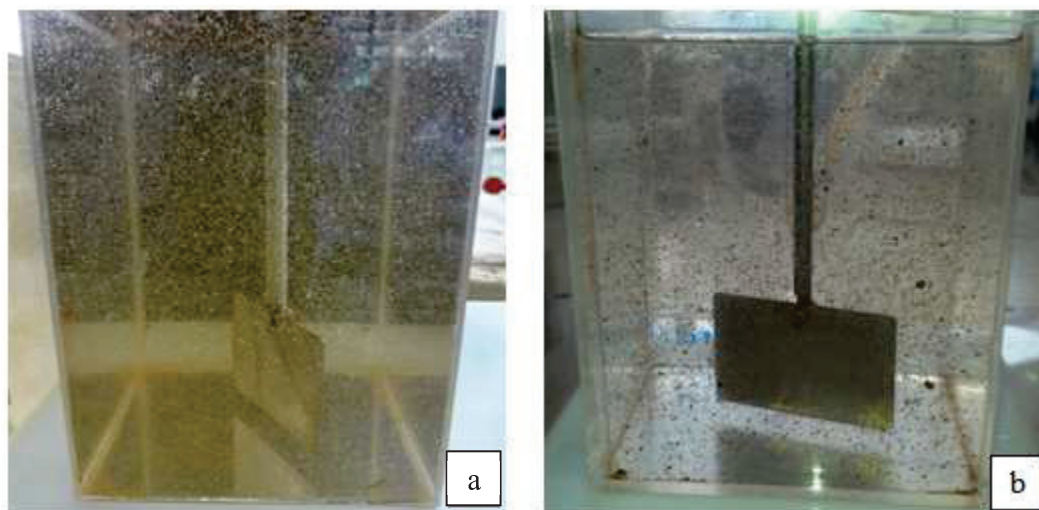
Em relação aos solventes utilizados para a extração do óleo, hexano e etanol, não se observou diferença em relação a atividade coagulante, diferenciando-se do estudo feito por García-Fayos et al. (2010) que avaliaram a retirada do óleo das sementes de Mo utilizando os mesmos solventes afim de analisar a influência destes solventes na atividade coagulante das semente de Mo.

Os resultados demonstraram que a presença de óleo e o tipo de solvente utilizado para a extração deste, influenciam diretamente na atividade coagulante dos extratos preparados a partir de sementes de Mo desengorduradas, verificando que a solução coagulante preparada a partir de sementes desengorduradas com etanol apresentaram melhor atividade coagulante.

Apesar dos coagulantes Mo (hex) e Mo (et) apresentarem boa clarificação da água tratada, os flocos formados são leves e de difícil sedimentação sendo necessário um tempo de 60 min para que ocorra a clarificação da água, tempo este muito grande para ser aplicado em uma ETA (ALO et al., 2012).

Buscando uma forma para solucionar o problema de sedimentação dos flocos, optou-se por adicionar a um dos coagulantes (Mo (hex)) um auxiliar de coagulação o polímero aniônico PA 0823 (TANAC, Montenegro, Rio Grande do Sul), já que o coagulante Mo possui uma proteína catiônica (GHEBREMICHAEL et al., 2005). E, como já discutido anteriormente, os resultados em relação aos parâmetros obtidos pela Mo (hex + pol) foram estatisticamente iguais aos obtidos pelos coagulantes Mo (hex) e Mo (et), no entanto Mo (hex + pol) apresentou a vantagem de redução de tempo de sedimentação que antes era de 60 min para 15 minutos apenas (Tabela 6), mesmo tempo utilizado na ETA local. Conclui-se, portanto que o coagulante natural Mo agiu na clarificação da água, enquanto o polímero auxiliou na formação de flocos maiores com maior capacidade de sedimentação conforme pode ser observado na Figura 20.

**Figura 20** - Ensaios de coagulação/floculação a) Mo (hex), b) Mo (hex+pol) no início do processo de sedimentação



Fonte: Autor

#### 5.4 Filtração

Foi observado que o tratamento com as sementes de Mo não foi suficiente para adequar a água ao padrão de potabilidade, o que justifica a necessidade do uso do filtro de carvão ativado após o processo de coagulação/floculação.

De acordo com Netto e Richter (2001), as partículas que não são removidas no processo de sedimentação, seja por seus pequenos tamanhos ou por terem uma densidade muito próxima a da água, deverão ser removidas na filtração. É na filtração que todas as partículas em suspensão são removidas para que a água atenda aos padrões de potabilidade.

O CAG se apresenta como uma das melhores alternativas para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas de abastecimento devido a seu alto poder de adsorção.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados do parâmetro Cor aparente quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) para o processo combinado coagulação/floculação e filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro). Sendo o controle, água bruta filtrada, sem adição de coagulante.

**Tabela 14** - Análise do parâmetro de qualidade Cor aparente no processo combinado C/F/Filtro.

<b>Cor Aparente</b>			
<b>Coagulante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Residual (uH)</b>	<b>Portaria 2914/2011</b>
<b>Controle</b>	$32,89^a \pm 0,19$	101	
<b>Mo (hex)</b>	$96,79^b \pm 3,00$	2	
<b>Mo (hex + pol)</b>	$97,98^{bc} \pm 1,62$	1	15 uH
<b>Mo (et)</b>	$96,72^b \pm 2,90$	2	
<b>PAC</b>	$99,47^c \pm 0,73$	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.

De acordo com a tabela 6 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 três coagulantes naturais não diferiram estatisticamente e com a adição do polímero como auxiliar de coagulação foi possível alcançar remoções equivalentes ao do coagulante sintético PAC que foi de 99%.

Em relação ao controle percebe-se que não ocorreu uma redução significativa deste parâmetro apenas com a filtração, verificando a necessidade do pré-tratamento.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados do parâmetro turbidez quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) para o processo combinado coagulação/floculação e filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro). Sendo o controle, a água filtrada, sem adição de coagulante.



**Tabela 15** - Análise do parâmetro de qualidade Turbidez no processo combinado (C/F/Filtro)

<b>Turbidez</b>			
<b>Coagulante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Residual (NTU)</b>	<b>Portaria 2914/2011</b>
<b>Controle</b>	69,22 <sup>a</sup> ± 0,23	14,9	
<b>Mo (hex)</b>	96,48 <sup>b</sup> ± 0,97	0,4	
<b>Mo (hex + pol)</b>	97,43 <sup>b</sup> ± 0,79	0,3	5 NTU
<b>Mo (et)</b>	96,06 <sup>b</sup> ± 1,04	0,5	
<b>PAC</b>	97,43 <sup>b</sup> ± 0,79	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.

O processo combinado (C/F/Filtro) apresentou uma melhora significativa nas eficiências de remoção tanto para Mo (hex) e Mo (hex + pol) como para Mo (et) com remoções de 96%, 97% e 97% respectivamente os três coagulantes naturais obtiveram resultados abaixo do limite exigido pela legislação.

E, também, é importante ressaltar que como mencionado anteriormente por diversos autores, a turbidez inicial da água é um fator importante no desempenho do coagulante Mo, porém os valores de remoção dos parâmetros estudados para água com baixa cor/turbidez foram tão eficientes quanto águas de alta cor/turbidez, demonstrando que o processo proposto pode ser usado inclusive para águas com essa característica.

Portanto, o pré-tratamento com C/F combinado filtração com carvão ativado granular (CAG) desempenhou um papel importante na melhoria da qualidade da água. O CAG foi eficiente na remoção de moléculas causadoras de gosto, odor, mutagenicidade e toxicidade, assim como a MON, que possui em sua composição substâncias precursoras de subprodutos da desinfecção (SNOEYINK et al., 1999).

Em relação ao controle percebe-se que ocorreu uma redução de quase 70% deste parâmetro mas ainda não foi possível alcançar os limites exigidos pela portaria 2914/2011.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados do parâmetro dos compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) para o processo combinado coagulação/floculação e filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro).

**Tabela 16** - Análise do parâmetro de qualidade dos compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  no processo combinado C/F/Filtro.

<b>Compostos com absorção em <math>UV_{254nm}</math></b>		
<b>Coagulante</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Residual</b>
<b>Controle</b>	59,61 <sup>a</sup> ± 0,41	0,088
<b>Mo (hex)</b>	96,13 <sup>b</sup> ± 2,76	0,003
<b>Mo (hex + pol)</b>	95,57 <sup>b</sup> ± 3,65	0,004
<b>Mo (et)</b>	93,72 <sup>b</sup> ± 3,23	0,005
<b>PAC</b>	100 <sup>c</sup> ± 0	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.

Diante dos resultados observa-se que o processo combinado utilizando o coagulante natural Mo (hex) apresentou a maior remoção, 96 %. Os processos combinados com Mo (et) e Mo (hex + pol) apresentaram remoções de 94% e 95%, respectivamente. Apesar do processo utilizando Mo (hex) ter apresentado a melhor eficiência de remoção comparando estatisticamente os três coagulantes naturais não apresentaram diferença estatística sendo igualmente eficientes. Utilizando o coagulante PAC foi possível alcançar remoção de 100% deste parâmetro de qualidade.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados do parâmetro COD quando utilizados os coagulantes PAC, Mo (hex), Mo (hex + pol) e Mo (et) para o

processo combinado coagulação/floculação e filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro).

**Tabela 17** - Análise do parâmetro de qualidade COD no processo combinado C/F/Filtro

COD		
Coagulante	Remoção (%)	Residual
<b>Controle</b>	58,87 <sup>a</sup> ± 0,12	0,187
<b>Mo (hex)</b>	99,76 <sup>b</sup> ± 0,13	0,001
<b>Mo (hex + pol)</b>	99,77 <sup>b</sup> ± 0,14	0,001
<b>Mo (et)</b>	99,60 <sup>b</sup> ± 0,32	0,001
<b>PAC</b>	99,77 <sup>b</sup> ± 0,12	0,001

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.

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.

Considerado a quantificação medida indiretamente da concentração de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção (Valores de COD e UV<sub>254nm</sub>) pode-se observar que após o filtro a MON foi reduzida significativamente

Musikavong et al. (2008), estudaram as relações entre potencial de formação e trihalometanos (THMFP) e matéria orgânica dissolvida (MOD) em seis fontes de água da Tailândia. Sendo cinco águas brutas utilizadas por estações de tratamento para abastecimento de cinco diferentes localidades e um água residual tratada proveniente da planta central de tratamento de esgoto da região norte da

Tailândia. Para essa análise foram utilizados parâmetros indiretos incluindo o carbono orgânico dissolvido (COD), compostos com absorção em UV ( $UV_{254nm}$ ) e adsorção ultravioleta específico (SUVA) as correlações obtidas a partir de relações entre THMFP e COD foram  $R_2$  de 0,83 e entre THMFP e  $UV_{254nm}$  foram  $R_2$  de 0,77. As correlações foram significativas ao nível de 0,01. Uma fraca correlação foi obtida a partir de relação entre THMFP e SUVA ( $R_2$  de 0,34). Em conclusão, COD e  $UV_{254nm}$ , portanto, correlacionam melhor com THMFP tanto em água de reservatórios como em águas residuais tratadas.

Bongiovani (2013) Em seu estudo utilizando solução salina de sementes de Mo sem óleo extraída por hexano com posterior filtração em membrana, obteve resultados de remoção de  $UV_{254nm}$  para microfiltração de 87,7 % e para a ultrafiltração de 89,1 % e, os resultados de remoção do parâmetro COD foram de 75,2 % para microfiltração e 83% para ultrafiltração. Em comparação ao trabalho de Bongiovani (2013) observa-se que a o processo combinado utilizando carvão ativado apresentou melhores resultados que os obtidos quando utilizou-se membranas.

Vários pesquisadores, segundo Langlais et al. (1991), estudaram o uso do carvão ativado na filtração para remoção da MON. Todos confirmaram que o carvão ativado proporciona aumento da remoção de cor, sabor e odor no filtrado, reduzindo também os subprodutos da desinfecção.

Chowdhury et al. (1992) em seu estudo a respeito da remoção de precursores de SPDs, puderam concluir que a coagulação otimizada pode remover, em geral, cerca de 50% de precursores de THM (tais como COD), enquanto que a adsorção em CAG pode remover geralmente acima de 75%.

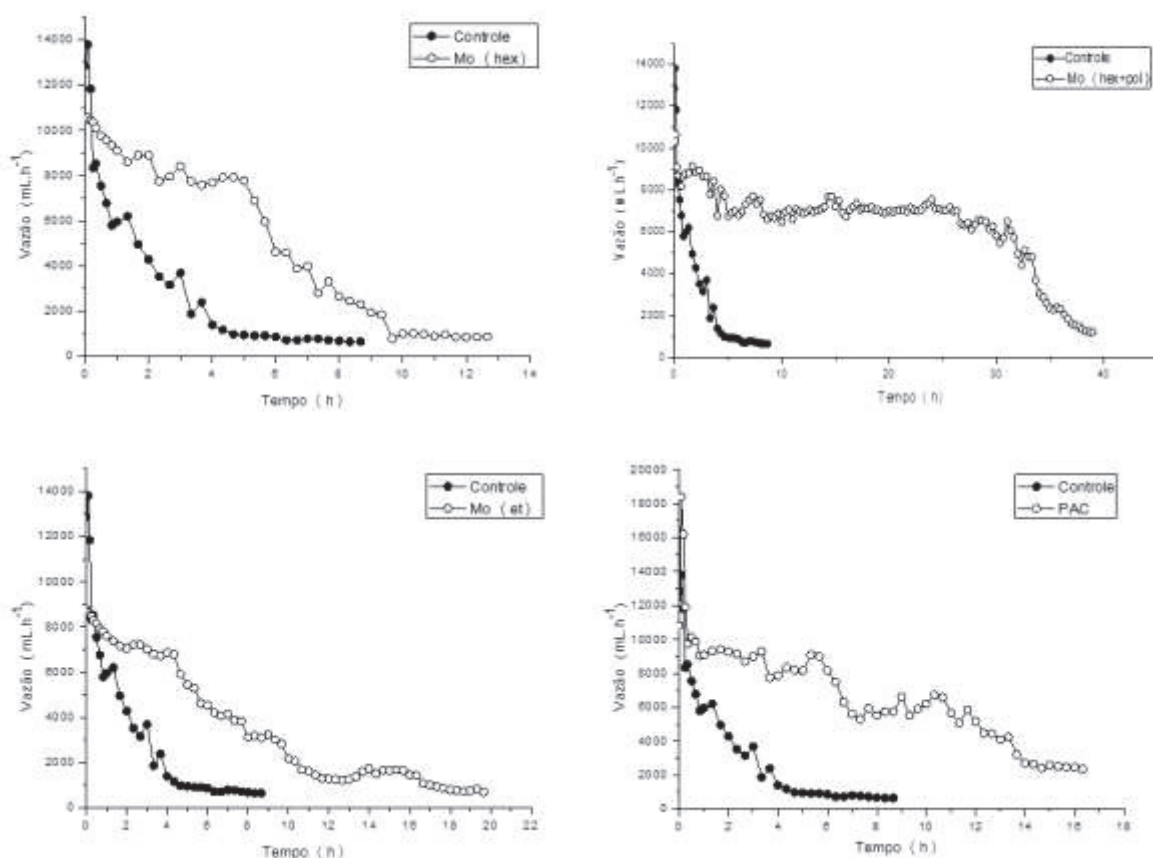
Eikebrokk (1999) apresenta os resultados experimentais de um estudo em escala piloto visando otimizar o processo de coagulação seguido de filtração para remoção de MON. Foram utilizadas 3 tipos de água bruta com diferentes conteúdos de MON Como resultado o processo de coagulação seguida da filtração direta apresentou valores da ordem de 75 a 90% e 40 a 70% de remoção de cor e de carbono orgânico, respectivamente.

Os trabalhos de Chowdhury et al. (1992) e Eikebrokk (1999) corroboram com os resultados obtidos nesse estudo, no qual, a implementação da unidade de filtração em carvão ativado proporcionou um significativo aumento das remoções dos parâmetros analisados com reduzida formação de THM.

## 5.6 Avaliação da Vazão dos Filtros em Função do Tempo

Primeiramente, a fim de avaliar a eficiência do processo combinado, foi realizado o controle passando água bruta diretamente no filtro sem o pré-tratamento de coagulação/floculação. Posteriormente, foi realizada a filtração utilizando água previamente tratada com os coagulantes Mo (hex), Mo (hex + pol), Mo (et) e PAC em comparação ao controle. Na figuras 21 estão apresentados os comportamento das vazões dos filtros em função do tempo.

**Figura 21** - Entupimento dos filtros quando utilizado os coagulantes Mo (hex), Mo (hex + pol), Mo (et) e PAC



Através dos gráficos, nota-se que em relação ao entupimento durante a utilização dos agentes coagulantes estudados, quando utilizado o polímero como auxiliar de coagulação, o entupimento demorou mais a ocorrer (20 h

para que ocorresse redução de 80% de sua vazão inicial), pois este auxiliou na formação de flocos maiores ocasionando melhor sedimentação e conseqüentemente melhor clarificação da água, apresentando vantagem sobre os outros coagulantes.

De acordo com estudo realizado por Newcombe et al. (2002), a adsorção de MON é controlada principalmente pela relação entre a distribuição de tamanho molecular de MON e a distribuição do tamanho dos poros do carvão.

A matéria orgânica com alto peso molecular provou ser mais facilmente removida no processo de coagulação/floculação do que a matéria orgânica com baixo peso molecular ( $< 500$  g / mol) (MATILAINEN et al., 2002; COLLINS et al., 1986).

Portanto, a coagulação antes da filtração remove as partículas maiores que podem entupir o filtro diminuindo a quantidade de MON favorecendo a vida útil dos filtros de CAG (JACANGELO et al., 1995).

Vários autores relataram um melhor desempenho na utilização de CAG para controle de TOC após a coagulação ou após o aumento da dose de coagulante na etapa de coagulação. Hooper et al. (1996) demonstraram um aumento no tempo de atividade do CAG atribuído a menor concentração de MON de entrada no filtro.

Conclui-se que a remoção do MON por coagulação/floculação reduz a quantidade de materiais orgânicos que devem ser removidas por adsorção, portanto o pré-tratamento apresenta um impacto significativo sobre o desempenho dos sistemas de carvão ativado podendo aumentar significativamente seu tempo de vida útil (SEMMENS et al., 1986; HOOPER et al., 1996) o que corrobora com os resultados obtidos neste estudo.

## **5.7 Formação de THMT**

A água tratada, no processo de C/F/Filtro, passou por uma etapa final de cloração. O objetivo era determinar a concentração de cloro livre residual e a formação de trihalometanos.

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados de cloro residual livre após a pós-cloração da água tratada em diferentes tempos de retenção.

**Tabela 18** - Análise do parâmetro de cloro residual livre

	<b>Controle (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mo (hex) (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mo (hex + pol) (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mo (et) (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pac (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0,5 h</b>	1,06	1,31	1,04	0,41	1,05
<b>1 h</b>	1,02	1,3	0,98	0,39	1,03
<b>2 h</b>	0,98	1,22	0,98	0,33	1,03
<b>4 h</b>	0,86	1,19	0,84	0,25	1,02
<b>8 h</b>	0,79	1,14	0,77	0,15	0,88

Segundo a Portaria MS nº 2914/2011, é obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg.L<sup>-1</sup> de cloro residual livre ou 2 mg.L<sup>-1</sup> de cloro residual combinado ou de 0,2 mg.L<sup>-1</sup> de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) pois sua presença, em concentração suficiente, é fundamental como agente bactericida. A ausência, ou concentrações muito baixas de cloro residual (abaixo de 0,2 mg.L<sup>-1</sup>), torna a água suspeita do ponto de vista bacteriológico.

Os coagulantes naturais assim como coagulante químico PAC quando comparados, mantiveram seus valores para cloro residual dentro dos limites da legislação.

Na Tabela 19 são apresentadas as concentrações de THMT na água bruta, após o processo de coagulação/floculação e filtração em carvão vegetal (CF/Filtro) e após a cloração em diferentes tempos de retenção.

**Tabela 19** - Análise do parâmetro de THMT

	<b>Controle</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Mo (hex)</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Mo (hex + pol)</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Mo (et)</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>PAC</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>AB</b>	4,45 <sup>aA</sup>	4,45 <sup>aA</sup>	4,45 <sup>aA</sup>	4,45 <sup>aA</sup>	4,45 <sup>aA</sup>
<b>C/F</b>	4,6 <sup>aA</sup>	4,6 <sup>aA</sup>	5 <sup>bB</sup>	4,5 <sup>aA</sup>	5,6 <sup>bC</sup>
<b>C/F/Filtro - 0,5 h</b>	35,02 <sup>bE</sup>	13,89 <sup>bA</sup>	22,79 <sup>cB</sup>	24,25 <sup>bD</sup>	23,77 <sup>cC</sup>
<b>C/F/Filtro - 1 h</b>	35,02 <sup>bD</sup>	21,74 <sup>cA</sup>	23,91 <sup>dB</sup>	24,20 <sup>bC</sup>	23,87 <sup>cB</sup>
<b>C/F/Filtro - 2 h</b>	36,32 <sup>cE</sup>	23,02 <sup>dA</sup>	24,59 <sup>eD</sup>	24,19 <sup>bC</sup>	23,92 <sup>dD</sup>
<b>C/F/Filtro - 4 h</b>	38,06 <sup>dD</sup>	30,14 <sup>eC</sup>	24,72 <sup>eB</sup>	24,09 <sup>bA</sup>	24,00 <sup>dA</sup>
<b>C/F/Filtro - 8 h</b>	38,24 <sup>eD</sup>	30,83 <sup>fC</sup>	28,20 <sup>fB</sup>	25,31 <sup>Ca</sup>	25,28 <sup>eA</sup>

Dentro de uma mesma coluna, as médias seguidas por mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância. A interpretação dos resultados deve ser realizada em relação aos valores dispostos na vertical (coluna). Dentro de uma mesma linha, as médias seguidas por mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância. A interpretação dos resultados deve ser realizada em relação aos valores dispostos na horizontal (linha).

Com base nos dados apresentados na Tabela 19 constata-se que a água que passou pelo processo combinado de C/F/Filtro, utilizando os quatro 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, o valores encontrados para o tempo de retenção máximo testado ficaram dentro dos limites da Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2006) ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e também dentro de legislações internacionais mais rígidas, como por exemplo a da Itália ( $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Com relação à estatística, considerando o tempo de residência máximo necessário para que a água tratada chegue nas residências (8 horas) (ANDREOLA et al., 2005) que se encontra em destaque na tabela 11 os melhores resultados de menor formação de THM foram obtidos quando se utilizou os coagulantes Mo (et) e PAC mas ainda próximos aos valores obtidos pelos coagulantes Mo (et) e Mo (hex + pol).



Babi et al. (2005) monitoraram uma planta piloto de um filtro de CAG instalado após o processo de C/F e desinfecção em substituição ao filtro de areia em uma estação de tratamento de Atenas, na Grécia a fim de avaliar o seu desempenho para remoção de dois principais grupos de subprodutos de desinfecção, trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos, bem como do carbono orgânico dissolvido (COD) da água. O funcionamento do filtro de CAG continuou, até que a capacidade de adsorção CAG para THM, ácidos haloacéticos e COD estava quase esgotado. Os resultados demonstraram eficiência de remoção de 20% de THM até um processamento de 16435 L mostrando-se mais eficiente que o filtro de areia. Os resultados deste trabalho comparados a este estudo demonstram que a filtração em carvão ativado aplicada antes da desinfecção foi mais eficiente, na qual pode-se obter remoções acima de 95% das substâncias precursoras dos THM, evitando dessa forma a sua maior formação na etapa de desinfecção.

Çapar (2002) avaliou a eficácia de adsorção do CAG para a remoção de MON e trihalometanos em uma unidade de tratamento de água da cidade de Ankara na Turquia. O processo de adsorção com CAG foi eficaz na remoção de MON. Os THM foram fortemente adsorvidos pelo filtro não ocorrendo formação mesmo após a passagem de 8.000 L de água no leito. O que corrobora com o presente estudo em relação à alta eficiência de remoção da MON pelo uso de CAG na filtração.

O CAG é um eficiente adsorvente de substâncias precursoras de subprodutos da desinfecção tais como os compostos orgânicos clorados (ácidos haloacéticos e trihalometanos), que são gerados pela reação com cloro. Sendo este o motivo pelo qual a adsorção por carvão ativado é geralmente aplicado antes da cloração (Snoeyink et al., 1999).

Diante dos resultados observa-se que o pré-tratamento com posterior filtração em carvão ativado granular (CAG) foi eficiente na remoção de substâncias precursoras de subprodutos da desinfecção com reduzida formação de THMT.

Em suma, os resultados obtidos pelo processo combinado C/F/Filtro são mostrados na Tabela 20.

**Tabela 20** - Resultados dos parâmetros físico químicos avaliados após o processo combinado C/F/Filtro para os quatro coagulantes estudados

Coagulantes	Parâmetros	% de Remoção	Formação de THMT ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Tempo de vida útil do filtro (h)
<b>Mo (hex)</b>	Cor	96,79	30,83	12
	Turbidez	96,48		
	UV <sub>254nm</sub>	96,13		
	COD	99,76		
<b>Mo (hex + pol)</b>	Cor	97,98	25,31	39
	Turbidez	97,43		
	UV <sub>254nm</sub>	95,57		
	COD	99,60		
<b>Mo (et)</b>	Cor	96,72	25,31	19
	Turbidez	96,06		
	UV <sub>254nm</sub>	93,72		
	COD	99,60		
<b>PAC</b>	Cor	99,47	25,28	16
	Turbidez	97,43		
	UV <sub>254nm</sub>	100		
	COD	99,77		

## 6 CONCLUSÕES

Neste item são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados dos experimentos realizados no tratamento de uma água bruta de baixa turbidez, através do processo combinado de C/F/Filtro, visando obter água tratada de melhor qualidade.

Verificou-se que apenas o processo de coagulação/floculação não foi suficiente para atender os limites exigidos pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde para obtenção de água potável, necessitando de técnicas complementares como a implementação da unidade de adsorção em carvão ativado. Além da desinfecção, a fim de inativar os microrganismos.

Como um todo o processo combinado de coagulação/floculação utilizando os quatro tipos de coagulantes com posterior filtração em carvão vegetal minimizou a formação de trihalometanos, devido a uma maior remoção de MON quando comparado ao tratamento convencional, com reduzidos valores dos parâmetros cor aparente, turbidez, compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>, COD e THMT atendendo aos limites da legislação brasileira.

No entanto a utilização de um coagulante natural Mo se apresenta como uma alternativa viável para a substituição do coagulante sintético PAC, principalmente em relação à biodegradabilidade do lodo formado, baixa toxicidade e baixa produção de lodo residual, facilitando assim a destinação final deste resíduo.

Quando o polímero aniônico foi utilizado como auxiliar de coagulação, contribuiu na formação de flocos maiores conduzindo a uma diminuição do tempo de sedimentação quando comparado aqueles obtidos apenas com o coagulante Mo, o tempo de sedimentação pode igualar-se ao tempo utilizado na ETA local. Além disso, a adição do polímero proporcionou um aumento significativo na vida útil do filtro.

Diante de tudo, pode-se concluir que quando utilizado o coagulante Mo (hex + pol) os valores dos parâmetros avaliados estiveram muito próximo dos valores obtidos pelo coagulante PAC, com maior tempo de vida útil do filtro e reduzido tempo de sedimentação. Mostrando-se dessa forma um coagulante com possível potencial de uso em estações de tratamento em substituição total ou parcial ao coagulante comercial PAC.

## 7 RECOMENDAÇÕES

O estudo permitiu indicar as seguintes recomendações a serem efetuadas em futuras pesquisas sobre o tema e que irão contribuir para a complementação da literatura existente.

- ✓ Avaliação de outros coagulantes, tanto químicos como naturais, na remoção de MON e formação de THM;
- ✓ Verificar a ação da Mo (hex + pol) como coagulante na remoção de outros poluentes;
- ✓ Verificar a associação do processo combinado de coagulação/floculação seguido de filtração utilizando outros tipos de carvões vegetais tais como o de babaçu;
- ✓ Isolamento do agente ativo da Mo;

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALIWANO, J. K., GHEBREMICHAEL, K. A. E AMY, G. L., **Application of the Purified *Moringa oleifera* Coagulant for Surface Water Treatment, Water Mill Working Paper Series**, UNESCO – Institute for Water Education, No. 5. 2008.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C., JAGUARIBE E. F., PIMENTEL, M. F. ARAÚJO L.P. DE, MOLICA R. J. R., **Otimização das variáveis do processo de produção de carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde**. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais, Joinville, SC. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. v. 1. p. 1-12. 2003.

ALI, E. A., MUYIBI, S. A., SALLEH, H. M., SALLEH, M. R. M., ALAM, M. Z., ***Moringa oleifera* seeds as natural coagulant for water treatment**, in Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Water Technology Conference IWTC13, Hurgada, Egypt, 2009.

ALO, M. N., ANYIM, C., ELOM, M., Coagulation and Antimicrobial Activities of *Moringa oleifera* Seed Storage at 3°C Temperature in Turbid Water, **Advances in Applied Science Research**, v. 3, n. 2, p. 887-894. 2012.

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS, B. P.; CONSTANTINO, A. F., 2005, Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água, **Acta Science Technology**, v. 27, n. 2, p. 133-141.

APHA American Public Health Association, 2005, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21<sup>st</sup>, Centennial Edition, Washington.

ARAKAWA, F. S. **Módulos de filtração gravitacional com carvão ativado impregnado com íons metálicos para obtenção de água destinada ao consumo humano**. 2011. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas**.

2010. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ATES, N., YILMAZ, L., KITIS, M., YETIS, U., Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters, **Journal of Membrane Science**, v. 328, pp. 104-112. 2009.

AWWA – American Water Works Association. **Water quality and treatment: a handbook on drinking water**, 5<sup>th</sup> ed. USA: McGraw-Hill Inc. 1999.

BABI, K. G. et al. Pilot study of the removal of THM, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. **Desalination**, v. 210, n. 1, p. 215-224. 2007.

BANSAL, R. C., DONNET, J. B., AND STOECKLI, F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York and Basel. 1988.

BAZZOLI, N., 1993. **O Uso da Desinfecção no Combate à Cólera**. Apostila da Fundação Nacional de Saúde. Coordenação Regional de Minas Gerais. Recife: FNS/Opas (Mimeo). 1993.

BELLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal of American Water Works Association**, v. 66, n. 12, p.703-70. 1974.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, v.22, n.2, p.295-299. 2004.

BINA, B., MEHDINEJAD, M.H., DALHAMMER, G., RAJARAO, G., NIKAE, M., MOVAHEDIAN ATTAR, H., Effectiveness of Moringa oleifera Coagulant Protein as Natural Coagulant aid in Removal of Turbidity and Bacteria from Turbid Waters, **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 67, pp. 617-620. 2010.

BONGIOVANI, M. C. **Estudo da minimização da formação de trihalometanos em presença de matéria orgânica natural (MON) utilizando processos alternativos de tratamento.** 2013 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

BORGES, J. T. et al. **A influência do íon brometo no potencial de formação de trihalometanos.** In: Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancun – México: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (AIDIS), 2002.

BORGES, J. T., **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos.** 2003 151f. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Civil. Universidade de Campinas, Campinas, Brasil.2003.

BORGES, J.T., GUIMARÃES, J.R. **A cloração e o residual de cloro na água - uma abordagem polêmica.** Seminário Nacional de Microbiologia Aplicada ao Saneamento. Vitória E.S., junho de 2000.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável.** 2 ed.Revisada. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAGA, F.M.G; ARAÚJO, J.C.; SALES, M.V.; NASCIMENTO, R.F.; PÁDUA, V.L. **Diagnóstico de ocorrência de trihalometanos na rede de abastecimento de água de Fortaleza CE, Brasil.** 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n°. 2914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Diário Oficial, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Diretriz nacional do plano de amostragem da vigilância ambiental em saúde relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Secretaria de Vigilância em Saúde, 60 p, 2006.

BRINCK, N. C. P., **Avaliação do Tipo de Material Filtrante no Comportamento Hidráulico de Filtros Rápidos de Camada Profunda no Tratamento de Águas de Abastecimento**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil.2009.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia**. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, Departamento de Silvicultura da ESALQ – USP, Série Técnica, Piracicaba – SP. 1981.

BRUM, S. S., BIANCHI, M. L., SILVA, V. L. D., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., & OLIVEIRA, L. C. A. D. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**. vol.31, n.5, pp. 2008.

CALDERON, R. L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. **Food and chemical toxicology**, v. 38, p. 13-20. 2000.

ÇAPAR, GÖKŞEN; YETİŞ, ÜLKÜ. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. **Water research**, v. 36, n. 5, p. 1379-1384. 2002.

CARASEK, E ; BUDZIAK, D. Determination of trihalomethanes in drinking water of three different water sources of Florianopolis, Brazil using Purgue & Trap and Gas Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 741-747. 2007.

CARDOSO, K. C. **Estudo do processo de coagulação/floculação por meio da *Moringa oleifera* Lam para obtenção de água potável**. 2007. 101 p. Dissertação



(Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.

CESCO, D.D. **Avaliação em escala real da formação de THM em águas de abastecimento.** 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2007.

CHORUS, INGRID & BARTRAM, JAMIE. **Toxic Cyanobacteria in Water.** A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management. E & FN Spon: London and New York. 1999.

CHOWDHURY, Z. K.; PATON, I.; AMY, G. L.; CHADIK, P. A. **Effects of Alum Coagulation and Carbon Adsorption on THM Formation Kinetics and Speciation.** Proceedings, AWWA Conference on Water Quality Technology, Toronto, Canada, pp. 1815 - 1829. 1992.

CLAUDINO, A., **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes,** 2003 101p Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.

CLAYTON, B. E. Report of the lowermoor incident advisory group. **Journal Ind. Méd,** v. 40, n3, pp. 301-304. 1989.

COLLINS, MICHAEL R.; AMY, GARY L.; STEELINK, CORNELIUS. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. **Environmental Science & Technology,** v. 20, n. 10, p. 1028-1032, 1986.

CONCEIÇÃO, C. H. Z. **Eficiência da pré-filtração e filtração lenta no controle das características químicas, físicas e biológicas da água para piscicultura.**2002 Dissertação (Mestrado) UNICAMP-Faculdade de Engenharia Agrícola, 2002.

CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. C. **Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC.** In: SIMPGEU – Simpósio de Pós-graduação em Engenharia Urbana, Maringá. 2009.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. **Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose.** 2º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Florianópolis, SC, p.139–144. 2000.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: **A review.** *Bioresour. Technol.*, 97, p. 1061-1085. 2006.

CRITTENDEN *et al.* **Water Treatment: Principles and Design.** 2 ed. MWH, 2005.

CUBAS, K. G. **Avaliação do desempenho de carvões ativos usados na remoção de composto orgânicos de água naturais proveniente de cianobactérias e suas toxinas.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR. 2010. Disponível em: <<http://www.rbciamb.com.br>> Acesso em: 05 de dezembro de 2013.

CUNHA, G. C., **Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção dos trihalometanos.** 2010 120f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil. 2010.

DALLA ROSA, K. R. **Moringa oleifera: <a perfect tree for home gardens.** Hawaii: NFTA, Agroforestry Species Highlights. 1993.

DANIEL, L.A., CAMPOS, J.R. **Metodologia Simplificada para a Determinação de Parâmetros Cinéticos de Desinfecção com Radiação Ultra Violeta.** Seminário Internacional de Desinfecção de Águas de Abastecimento e Residuárias em Países em Desenvolvimento. 1993.

DE SALVO, M. T. **Redução de Precursores de Trihalometanos por Coagulação Otimizada.** Dissertação (Mestrado), 2002 186 f. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, 2002.

DE SOUZA, ALEXANDRE CAMPOS. **Trihalometanos em águas de consumo humano** (trihalometanos in waters of human consumption). 2013.

DEMPSEY, Brian A.; GANHO, Rui M.; O'MELIA, Charles R. Coagulation of humic substances by means of aluminum salts. **Journal of the American Water Works Association**, v. 76, n. 4, p. 141-50. 1984.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 1. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1993.

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

DI BERNARDO, L.; MENDES, C. G. N. & BRANDÃO, C. C. S. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta** - filtração direta aplicada à pequenas comunidades. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 498p 2003.

DUKE, J. A. Moringaceae: horseradish-tree, drumstick-tree, sohnja, moringa, murungakai, mulungay. In: BENGE, M. D. (Ed.) Moringa a multipurpose tree that purifies water. Boston, **Science and Technology for Environment and Natural Resources**, p.19-28. 1987.

DUKE, J.A. **The quest for tolerant germplasm**. In: ASA Special Symposium 32, Crop tolerance to suboptimal land conditions. Am. Soc. Agron. Madison, WI, p. 1–61. 1978.

EDWARDS, G.A. e AMIRTHARAJAH, A. Removing color caused by humic acids. **Journal of the American Water Works Association (AWWA)**, **Research & Technology**, v. 77, n. 3, p.50-57. 1985.

EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science & Technology**, v. 27, n. 11, p. 21-35. 1993.

EDZWALD, J.K.; BECKER, W.C.; WALTIER, K.L. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors. **Journal of the American Water Works Association**, v.77, n.4, p.122-32. 1985.

EIKEBROKK, B. Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 55-62. 1999.

EMAN N. ALI, SULEYMAN A. MUYIBI, HAMZAH M. SALLEH, MD ZAHANGIR ALAM, and MOHD RAMLAN M. SALLEH **Production technique of natural coagulant from *Moringa oleifera* seeds**. Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14, Cairo, Egypt. 2010 (b).

EMAN N. ALI, SULEYMAN A. MUYIBI, HAMZAH M.SALLEH, MD. ZAHANGIR ALAM and MOHD RAMLAN M. SALLEH. Production of Natural Coagulant from Moringa Oleifera Seed for Application in Treatment of Low Turbidity Water. **Journal of Water Resources and Protection**, v. 2, pp. 259-266. 2010 (a).

ERMEL, A. V. B. **Análise da lise de células de *Microcystis aeruginosa* e de *Cylindrospermopsis raciborskii* e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores**. 118p. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2010.

FERNANDES, KENDRA D. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da Graduação**, v. 3, n. 2, 2010.

FERRAZ, C. F. **Influência da espessura da camada suporte na eficiência da filtração lentacom uso de mantas sintéticas não tecidas para águas de abastecimento**. 2001 Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual de Campinas, 2001.

FOUST, A. S. et.al. **Princípios das Operações Unitárias** – Ed LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2ª edição. (1982).

FRANCO, E. S. **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água.** 2009. Dissertação (Mestrado). Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG. 2009.

FREESE, S. D.; NOZAIC, D. J. Chlorine: Is it really so bad and what are the alternatives. **Water Sa**, v. 30, n. 5, p. 18-24, 2004.

FURLAN, F. R., **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** 2008 Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.2008.

GARCÍA-FAYOS, B., J.M. ARNAL, G. VERDÚ, M. SANCHO, 2010, Aquapot Project: **Potential of *Moringa oleifera* seeds and its application in drinking water treatment.** International conference on food innovation, pp. 1-4.

GASSENSCHMIDT, U., JANY, K. D., TAUSCHER, B., NIEBERGALL, H. Isolation e characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochemical et Biophysical Acta**, v. 1243, p. 477-481. 1995.

GHEBREMICHAEL, K. A., GUNARATNA, K. R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., DALHAMMAR, GA simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seedll, **Water Research**, v. 39, pp. 2338-2344. 2005.

GIDDE, MILIND R.; BHALERAO, ANAND R.; MALUSARE, CHETAN N. Comparative Study of Different Forms of *Moringa Oleifera* Extracts for Turbidity Removal. **International Journal of Engineering**, v. 2, n. 1, p. 14-21, 2012..

GOPAL, K., TRIPATHY, S. S., BERSILLON, J., DUBEY, S. P., Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking waterll, **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, pp. 1-6. 2007.

GUO, J.; LUA, A. C. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. **Separation and Purification Technology**, v.18, p. 47–55. 2000.

HELLER, LÉO; PÁDUA, VALTER LÚCIO DE. **Abastecimento de água para o consumo humano**. Belo Horizonte: Editora UFMG. 2006.

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.

HOOPER, STUART M. et al. Improving GAC performance by optimized coagulation. **Journal-American Water Works Association**, v. 88, n. 8, p. 107-120, 1996.

HUA, G.; RECKHOW, D.A.; DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. **Journal American Water Works Association**, v.100. n.8, p.82-95. 2008.

JACANGELO, J. G., DEMARCO, J., OWEN, D. M., & RANDTKE, S. J. Selected processes for removing NOM: an overview: Natural organic matter. **Journal-American Water Works Association**, v. 87, n. 1, p. 64-77, 1995.

JAHN S.A.A., Using *Moringa* seeds as coagulants in developing countries, **Journal of American Water Works Association**, v. 80, pp. 43–50. 1988.

JANKOWSKA, H., SWIATKOWSKI, A., and CHOMA, J., **Active Carbon** (Chichester, West Sussex: Ellis Horwood). 1991.

KALIBBALA, H. M.; WAHLBERG, O.; HAWUMBA, T. J., 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. 2009.

KATAYON, S., NOOR, M. J., ASMA, M., GHANI, L. A., THAMER, A. M., AZNI, I. & SULEYMAN, A. M. Effects of storage conditions Moringa oleifera seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 13, p. 1455-1460, 2006.

KATAYON, S., NOOR, M. M. M., ASMA, M., THAMER, A. M., ABDULLAH, A. L., IDRIS, A. & KHOR, B. C. Effects of storage duration and temperature of Moringa oleifera stock solution on its performance in coagulation. **Int. J. Eng. Technol**, v. 1, n. 2, p. 146-151, 2004.

KAWAMURA, Y., MITSUHASHI, M., TANIBE, H., Adsorção of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n.2, pp. 386-391, Japão, 1993.

KIM, H.C; YU, M.J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. **Journal of Hazardous Materials**, v.143, n.1-2, p.486-493, 2007.

LANGLAIS, BRUNO; RECKHOW, DAVID A.; BRINK, DEBORAH R.. **Ozone in water treatment: Application and engineering: Cooperative research report**. CRC Press, 1991.

LÁSZLÓ, K.; MARTHI, K.; ROCHAS, C.; EHRBURGER-DOLLE, F.; LIVET, F.; GEISLER, E. Morphological investigation of chemically treated poly (ethyleneterephtlalate)-based activated carbons. **Langmuir**, v.20, p.1321-1328. 2004.

LEAL, M. J. C., **Remoção de matéria húmica aquática, ferro e manganês de águas para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas**, 2013 Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2013.

LEE, S. C., GUO, H., LAM, S. M. J., LAU, S. L. A., Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kongll, **Environmental Research**, v. 94, pp. 48 - 55. 2004.

LEITE, R. W. **Validação de um método de extração gás-líquido “heads- pace” acoplado a um CG-EM para determinação de THM em água potável da região de Maringá**, 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. 2009.

LELES, T.C. **Otimização e Validação da Técnica de Microextração em Fase Sólida para Determinação de Trihalometanos em Água**. Dissertação (Mestrado), 2005, 75 f. Universidade Federal de Viçosa, 2005.

M. BROIN, C. SANTAELLA, S. CUINE, K. KOKOU, G. PELTIER, AND T. JOËT, Flocculant activity of a recombinant protein from *Moringa oleifera* Lam Seeds, **Applied Microbiol Biotechnol**, Vol. 60, pp. 114–119. 2002.

MACÊDO, J. A. B., 2007, **Águas & Águas**. 2ª Ed. Belo Horizonte: CRQ-MG. 1042p.

MACÊDO, J. A. B., **O uso de derivados clorados orgânicos no processo de desinfecção de água para abastecimento público**. In: Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 2004. p. 20-24.

MACÊDO, JORGE A. B. de. Cloraminas orgânicas, uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público. **Revista Higiene Alimentar**, vol. 15, n. 90-91, p. 93-103,. 2001.

MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G.B.; VIEIRA, A.M.S.; NISHI, L.; CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R., Study of the Effect os saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed’s Active Component for Water Treatmentll, **Water Air and Soil Pollution**, v. 211, p. 409-415. 2010.



MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Nutrients and antiquality factors in different morphological parts of the *Moringa oleifera* tree. **The Journal of Agricultural Science**, v. 128, n. 3, p. 311-322, 1997.

MARACAJÁ, P. B.; LEITE, D. T.; FREIRE, M. dos S.; SILVEIRA, D. C. da; CAVALCANTI, M. T.; COELHO, D. C. Efeito tóxico do extrato de flores de *Moringa oleifera* L. para abelhas *Apis mellifera* africanizadas. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, Campina Grande, v. 6, n. 3, p. 33-37, jul. 2010.

MARHABA, TAHA F.; VAN, DOANH. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 74, n. 3, p. 133-147. 2000.

MARMO, C.R.; SANTOS, B.V.A.P.; BRESAOLA JÚNIOR, R. **Especiação de trihalometanos em ensaios de oxidação com cloro livre**. In: XXX Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. AIDIS: Punta del Este. 2006.

MARMO, R. M., **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. 205 Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil. 2005.

MATILAINEN, A., LINDQVIST, N., KORHONEN, S., & TUHKANEN, T. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 457-465, 2002.

McLACHLAN, C. R. D., Aluminium and the risk for Alzheimer Disease. **Environ**, V.6, 233-275, 1995.

MEYER, S. T. **O uso de cloro na desinfecção de Águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública**. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, p. 99-110. 1994.

MOHAMED, A.E.; ALI, R.K. THM formation during chlorination of raw Nile river water. **Water Research**, v.29, n.1, p.375-378, 1995

MONTGOMERY, JAMES M. Water treatment: Principles and design; Water treatment: Principles and design. **John Wiley & Sons**, 1985.

MORTON, JULIA F. The horseradish tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) a boon to arid lands?. **Economic Botany**, v. 45, n. 3, p. 318-333, 1991.

MUNDO EDUCAÇÃO Disponível em:  
<<http://www.mundoeducacao.com/quimica/filtracao-por-carvao-ativado.htm>> Acesso em 02/12/20013.

MUSIKAVONG, C., CHAIMONGKOL, P., SUKAROJ, C., & WATTANACHIRA, S. **Relationships between Trihalomethane Formation Potential and Surrogate Parameters for Dissolved Organic Matter in Reservoir Water and Treated Wastewater in Thailand**. 12<sup>th</sup> International Conference on Integrated Diffuse Pollution Management (IWA DIPCON 2008), Thailand. 2008.

MUYIBI, SULEYMAN A.; EVISON, LILIAN M. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 29, n. 12, p. 2689-2695. 1995.

MUYIBI, S. A., NOOR, M. M. J. M., LEONG, T. K., LOON, L. H., Effects of oil extraction from *Moringa oleifera* seed on coagulation of turbid waterll, **International Journal of Environmental Studies**, v. 59, n. 2, pp. 243-254. 2002.

NATURALTEC Disponível em <<http://www.naturaltec.com.br/Estacao-tratamento-agua.html>>. Acesso em 01/12/2013

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S., Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seedsll, **Water Research**, v. 32, n. 3, pp. 781- 791. 1998.

NDABIGENGESERE, K. S. NARASIAH, and B. G. TALBOT, "Active agents and mechanism of coagulant of turbid waters using *Moringa oleifera*," **Water Research**, Vol. 29, No. 2, pp. 703–710, 1995.

NETTO, J. M.; RICHTER, C. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 2001.

NEWCOMBE, G., MORRISON, J., HEPPLWHITE, C., & KNAPPE, D. R. U. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2147-2156. 2002.

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

NOGUEIRA, A. de S. **Avaliação da formação de trihalometanos em um sistema de abastecimento de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado) 2011 111p. Universidade Federal do Ceará- Fortaleza. 2011.

NOKES, C. J.; FENTON, E.; RANDALL, C. J. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. **Water Research**, v. 33, n. 17, p. 3557-3568. 1999.

OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. **Water Research**, Amsterdam, vol. 35, n. 2, p. 405-410. 2001.

PÁDUA, V.L.; AZEVEDO, S.M.F.O.; FERREIRA, A.C.S; VIEIRA, F.M.A.C.; AVELINO, F.F.; BRAGA, F.M.G.; LEMOS, L.; ANDRADE, M.I.R.; JIMENEZ, P.C. **Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de cloração na água utilizada para consumo humano**. Relatório final de pesquisa - Edital de Convocação 001/2000 - Programa de pesquisa em Saúde e Saneamento - DENSP. FUNASA: 2004.

PALADA, M. C. **Moringa (Moringa oleifera Lam.): A versatile tree crop with horticultural potential in the subtropical United States.** Proceedings of the workshop: Exotic horticultural plants with commercial potential in the United States market, Corvallis, Oregon, USA, 9 August 1994.. Vol. 31. No. 5. 1996.

PARDO, S. D. A. **Avaliação do potencial de formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água.** 1996. 119f. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas. 1996.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. **Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 13, n. 6, p. 765-771, nov./dez. 2009.

PAULA, S. L. **Clarificação do extrato aquoso de *stevia rebaudiana* (Bert.) *bertoni*, utilizando polímeros naturais,** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) 2004 Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá. 2004.

PAVANELLI, G., **Eficiência de Diferentes Tipos de Coagulantes na Coagulação, Floculação e Sedimentação de Água com Cor ou Turbidez Elevada,** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Hidráulica e Saneamento da USP, São Carlos, SP, Brasil. 2001.

PAYAKAPO, M.; SOONTORNCHAI, S.; PAOPUREE, P. Cancer Risk Assessment from Exposure to Trihalomethanes in Tap Water and Swimming Pool Water. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 372-378. 2007.

PEREIRA E. N. **Carvão do caroço de açaí (*euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para o consumo.** Relatório do Projeto de Pesquisa apresentado à Comissão Avaliadora do Prêmio Jovem Cientista, MOJU-PA. 2013.

PEREIRA, D., **Deteção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada**. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 2007.

PERRY, R. **Aspects of the chemistry and analysis of substances of concern in the water cycle**. In: POLLUTION: causes, effects and control. London: Roy M. Harrison. P.35-50. 1982.

PRITCHARD, M., CRAVEN, T., MKANDAWIRE, T., EDMONDSON, A. S., & O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water—An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 35, n. 13, p. 798-805. 2010.

RITCHER, C. A., NETTO, J. M. A., **Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada**, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda. 2003.

RITTMANN, D.; TARQUIN, A. Impact of mixing chlorine with chlorine dioxide on thm formation in drinking water. **Journal of Water Engineering & Management**, v. 149, p. 8 -9, ago.-set. 2002.

RODRÍGUEZ, M.J.; RODRÍGUEZ, G.; SÉRODES, J.; SADIQ, R. Subproductos De La Desinfección Del Agua Potable: Formación, Aspectos Sanitarios Y Reglamentación. **Interciencia**, v. 32, n. 11, p. 749-756. 2007.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v. 23, p. 234-243, 1974.

ROSA, A. **Substâncias Húmicas: Extração, Caracterização, Novas Perspectivas e Aplicações**. 2001 Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista – UNESP. 2001.

ROSARIO-ORTIZ, F.; SNYDER, S.; SUFFET, I.H. Characterization of dissolved organic matter in drinking water sources impacted by multiple tributaries. **Water Research**, v.41, n.18, p.4115-4128, 2007.

SABESP. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47> Acesso em 11/12/2013.

SALES, M.V. **Tratamento de água eutrofizada através de dupla filtração e oxidação**. 2005. 251f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2005.

SAMIOS, S; LEKKAS, T.; NIKOLAOU, A.; GOLFINOPOULOS, S. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. **Desalination**, v.210, p.125-137, 2007.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GHEBREMICHAEL, K.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Bioresource Technology, Essex**, v. 101, p. 6.259-6.261. 2010.

SANEP, Disponível em: <http://www.pelotas.rs.gov.br/sanep/tratamento/> Acesso em 10/12/2013.

SANTOS, C. L., **O controle de trihalometanos THM nas águas de abastecimento público**. 1988 217f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 1988.

SCHULTEN, H.-R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, n. 1, p. 29-30. 1993.

SCHOENHALS, M., **Avaliação da Eficiência do Processo de Flotação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluentes de Abatedouro Avícola**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 2006.

SCHWARZ, D. Water clarification using *Moringa oleifera*. 2000. Disponível em: <[http://www.gateinternational.org/documents/techbriefs/webdocs/pdfs/w1e\\_2000.pdf](http://www.gateinternational.org/documents/techbriefs/webdocs/pdfs/w1e_2000.pdf)>. Acesso em: 02 jan. 2014.

SELOMULYA, C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, issue 2, p. 111-122, 1999.

SEMMENS, MICHAEL J.; HOHENSTEIN, G.; NORGAARD, G. E. Influence of coagulation on removal of organics by granular activated carbon. **Journal of the American Water Works Association**, v. 78, n. 8, p. 80-4, 1986.

SILVA, C. A. **Estudos aplicados ao uso da *moringa oleifera* como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

SILVA, F. J. A. de MATOS, J. E. X. de. Sobre dispersões de *Moringa oleifera* para tratamento de água. **Revista Tecnologia**, Fortaleza, v. 29, n. 2, p.157-163, dez. 2008.

SILVA, M. O. AMBROSIO-UGRI, M., VIEIRA, M. F., BERGAMASCO, R., VIEIRA, A. M. S., **Oil contents of *Moringa oleifera* seeds at different drying temperatures**, In: 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Praga. 2012.

SINGER P. C. **Formation and characterization of disinfection by-products**. In: Craun GF. Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks. Washington (DC): ILSI Press; p. 201-19. 1993.

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

SINGER, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v.120, n.4, p.727-744. 1994.

SNOEYINK, V.L., KIRISITS, M.J., PELEKANI, C., **Adsorption of disinfection by-product precursors**. In: Singer, P.C. (Ed.), Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. AWWA, Denver, CO, pp. 259–284. 1999.

SPINELLI, V. A. **Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina. 2001.

STEVENS, A.A.; SYMONS, J.M. Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes. **Journal American Water Works Association**, p.546-554. 1977.

SUFFET, I.H.; MACCARTHY, P. **Aquatic Humic Substances - Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants**. American Chemical Society. Washington p.13-30.1988.

SYMONS, J. M.; STEVENS, A.A.; CLARK, R.M.; GELDREICH, E.E.; LOVE, O.T. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: USEPA, 289 p. 1981.

TOMINAGA, M.; MÍDIO, A. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 33, n.4. 1999.

TRUSSELL, R.R.; UMPHRES, M.D. The formation of trihalomethanes. **Journal American Water Works Association**, v.70, n.11, p.604-612. 1978.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1999, **Alternative Disinfectants and Oxidants**. Guidance Manual, Cincinnati, Ohio, EUA (a).



USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1999, *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening* Guidance Manual. Guidance Manual, Cincinnati, Ohio, EUA (b).

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening** Guidance Manual EPA-815-R-99-012. MDBP Technical Guidances. Office of Water. p. 237. 1999 (c)

WANG, GEN-SHUH; DENG, YA-CHEN; LIN, TSAIR-FUH. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 387, n. 1, p. 86-95. 2007.

WEBER, WALTER J. **Physicochemical processes for water quality control**. Wiley Interscience, New York. 1972.

WRIGTH, H.B., CAIRNS, W.L. **Desinfección de agua por medio de luz ultravioleta**. In: SIMPOSIO REGIONAL SOBRE CALIDAD DEL AGUA: DESINFECCIÓN EFECTIVA,. Calidad del Agua: Desinfección Efectiva. Lima, Peru, p.1-28. 1998.

ZARPELON, AGENOR; RODRIGUES, ELOIZE M. Os trihalometanos na água de consumo humano. 2002. **Sanare Revista Técnica da Sanepar** , v.17, n.17, p.20-30. 2002.

ZHAO, R.; LAO, W.; XU, X. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination, **Talanta**, v. 62, pp. 751-755. 2004.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

## Curvas de calibração para os THMT

Figura I.1 – Curvas padrão para análise dos trihalometanos (a) clorofórmio, (b) bromodiclorometano, (c) clorodibromometano e (d) bromofórmio

