

## I-351 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE COAGULANTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

### **Weruska Brasileiro Ferreira<sup>(1)</sup>**

Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

### **William de Paiva<sup>(2)</sup>**

Técnico em Eletrônica pela Escola Técnica Redentorista. Matemático pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Engenheiro Civil pela Universidade Federal da Paraíba (UFCG). Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Doutor em Geotecnia pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### **Thiago Cabral Nepomuceno<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **Tarciana Ramos Diniz<sup>(4)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### **Nancy Morgana Ramos Diniz<sup>(5)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Baraúnas, Bairro Universitário 351, CEP : 58429-500, Campina Grande, PB, Brasil. Tel: + (55) (83) 3315-3333 - e-mail: [weruska\\_brasileiro@yahoo.com.br](mailto:weruska_brasileiro@yahoo.com.br)

## **RESUMO**

A presença de substâncias húmicas em águas submetidas as unidades das estações de tratamento de água para consumo humano pode ser um risco a saúde pública, uma vez que a adição do cloro na água pode acarretar em reações que resultam na formação de compostos com caráter carcinogênico, em especial, os trihalometanos. Uma alternativa para o controle da formação dos trihalometanos é a remoção de seus precursores, que pode ser efetuada a partir do emprego de coagulantes, que podem ser de origem orgânica ou inorgânica. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de quatro coagulantes, sendo dois de natureza orgânica, tanfloc SL e tanfloc SG, e dois de caráter inorgânico, sulfato de alumínio e cloreto férrico, na remoção dos precursores da formação dos trihalometanos. Os resultados dos ensaios de tratabilidade indicaram que os coagulantes estudados não foram efetivos na remoção dos precursores da formação dos trihalometanos, porém, destaque merece ser dado ao tanfloc SL, que apesar de natureza orgânica, conseguiu atenuar os níveis da matéria orgânica de forma bastante equiparada ao cloreto férrico e o sulfato de alumínio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Precursores, Trihalometanos, Coagulantes, Cloro.

## **INTRODUÇÃO**

Nas estações de tratamento de água para abastecimento público (ETAs), a etapa da desinfecção assume um papel de grande relevância, por destruir ou inativar organismos patogênicos com potencial de causar doenças de veiculação hídrica, ou de outros organismos que sejam indesejáveis.

O cloro é o desinfetante mais utilizado e difundido, por possuir vantagens como baixo custo e elevada eficiência, também sendo aplicado em etapas de oxidação de compostos responsáveis pela cor nas águas, facilitando etapas subsequentes como a coagulação e a floculação. Porém, nas últimas décadas, o emprego do cloro nas ETAs vem sendo questionado, uma vez que o mesmo pode reagir com compostos presentes na água e formar subprodutos com potencial carcinogênico.

A reação do cloro residual livre com compostos orgânicos presentes na água pode formar uma série de subprodutos indesejáveis, em especial, os trihalometanos (THMs), que vem sendo fonte de muitos estudos por

parte da comunidade científica (Wang et al., 2012; Drinan et al., 2012). Acredita-se que existe uma forte relação entre o câncer de bexiga, cólon e reto e a ingestão de água tratada, na presença de THMs (USEPA, 1998). Os THMs de ocorrência mais frequente são o triclorometano, bromodichlorometano, dibromodichlorometano e o tribromometano, sendo que a soma da concentração desses quatro compostos é denominada de trihalometanos totais.

Segundo Symons et al., (1981), a reação que representa a formação dos THMs pode ser descrita da seguinte forma: Espécies previamente halogenadas + Cloro livre + Matéria orgânica → TTHMs + Subprodutos. A reação descrita anteriormente também sofre influência de vários fatores, como pH, temperatura, tempo de contato, dosagem de cloro e de cloro residual livre e característica e concentração da matéria orgânica natural.

De toda a matéria orgânica natural presente na água, a parcela mais representativa corresponde aos ácidos hidrofóbicos (ácidos húmicos e fúlvicos, denominados de substâncias húmicas aquáticas) e os ácidos transfilicos, com frações situadas entre 50 e 90%, sendo as substâncias húmicas as principais responsáveis pela matéria orgânica natural da água e reconhecidas universalmente como precursores da formação dos THMs. Os ácidos hidrofílicos representam uma menor parcela, com frações entre 20 e 30 % (CROUÉ et al, 1999).

Uma maneira de controlar a formação dos THMs é a efetiva remoção dos seus precursores, que pode ser realizada a partir da coagulação/floculação. Desta forma, uma grande variedade de coagulantes é utilizada nas ETAs, como sais de alumínio e ferro. Porém, destaque merece ser dado a coagulantes de origem vegetal, como o tanfloc, que possui como matéria prima o tanino, extraído da árvore Acácia-negra. Estudos como os de Coral, et al. (2009) e Trevisan (2014) tem comprovado a eficiência do tanfloc na atenuação dos níveis de importantes parâmetros para a potabilidade da água, indicando que o respectivo coagulante vegetal apresenta potencial de substituição dos sais de alumínio e ferro como coagulantes primários nas ETAs. Além disso, o tanfloc pode proporcionar a produção de lodo com elevada biodegradabilidade, sendo de mais fácil tratamento de destinação final do que o resíduo mineral gerado pelo sulfato de alumínio e o cloreto férrico, com potencial de servir de insumo para a agricultura e até mesmo geração de biocombustíveis.

Sendo assim, é necessário a verificação da eficiência de coagulantes a base de tanino na remoção de precursores da formação dos THMs, de maneira a alicerçar a possibilidade de substituição dos sais de ferro e alumínio nas ETAs, proporcionando um tratamento em maior consonância com as legislações que priorizam a saúde pública e o meio ambiente.

## OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do desempenho de quatro coagulantes, sendo dois de natureza orgânica, tanfloc SL e tanfloc SG, e dois de caráter inorgânico, sulfato de alumínio e cloreto férrico, na remoção de precursores de subprodutos organoclorados, em especial os trihalometanos (THM), durante o tratamento de água para abastecimento público.

## METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados a partir de um único volume de água coletado do açude Bodocongó (7°13'11" S, 35°52'21" W), localizado no município de Campina Grande-PB semiárido nordestino; na mesorregião do Agreste Paraibano; zona oriental do Planalto da Borborema; na Bacia do Médio Paraíba. O volume coletado foi de aproximadamente 1000 litros.

Como coagulantes, foram estudados: Sulfato de Alumínio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ ), cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 8H_2O$ ), Tanfloc SL e Tanfloc SG. As suspensões de todos os coagulantes foram preparadas a concentrações de 1%.

Os ensaios de tratabilidade da água foram realizados a nível de bancada em um aparelho Jar test modelo MILAN JAR TEST-JT 102, sendo fixadas as seguintes condições operacionais: para a mistura rápida foi utilizada a rotação máxima do aparelho (300 rpm) em um tempo de 20 segundos, o período de floculação ocorreu em 15 minutos, sendo variadas as rotações a cada 5 minutos (60, 40 e 30 rpm). Por fim, o período de sedimentação dos flocos foi baseado nas velocidades de sedimentação estudadas, 1,5 e 3,0  $cm \cdot min^{-1}$ , respectivamente. As dosagens dos coagulantes variaram de 10 a 70  $mg \cdot L^{-1}$ , com intervalos de 10  $mg \cdot L^{-1}$ .

A água bruta coletada foi armazenada em um reservatório de fibra de vidro com capacidade de 2000 litros. As condições de coleta, armazenamento e monitoramento da água de estudo foram realizadas de acordo com Di Bernardo (2011). O monitoramento da água bruta foi realizado duas vezes ao dia, durante todo o período de realização dos procedimentos experimentais (dez dias). Turbidez, Alcalinidade, cor verdadeira, pH e temperatura foram fixados como base para a realização do monitoramento.

Para a determinação da absorvância 254 nm (ABS – 254) as amostras foram pré-filtradas em membrana 0,45 µm, para a efetiva remoção do material em suspensão.

Na Tabela 1 estão descritos os parâmetros físico-químicos determinados tanto para a água bruta como para as amostras de água decantada coletadas após os ensaios de tratabilidade.

**Tabela 1 - Parâmetros determinados e técnicas analíticas utilizadas.**

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
PH	<b>Direto, Potenciométrico</b>	-----
TURBIDEZ	<b>Standard Methods, Nefelométrico</b>	<b>uT</b>
COR VERDADEIRA	<b>Standard Methods, Nefelométrico</b>	<b>uH</b>
TEMPERATURA	<b>Direto, Termômetro Digital</b>	<b>°C</b>
ALCALINIDADE	<b>Standard Methods, Titulométrico</b>	<b>mg CaCO<sub>3</sub>. L<sup>-1</sup></b>
ABS – 254 nm	<b>Standard Methods, Espectrofotometria</b>	<b>cm<sup>-1</sup></b>

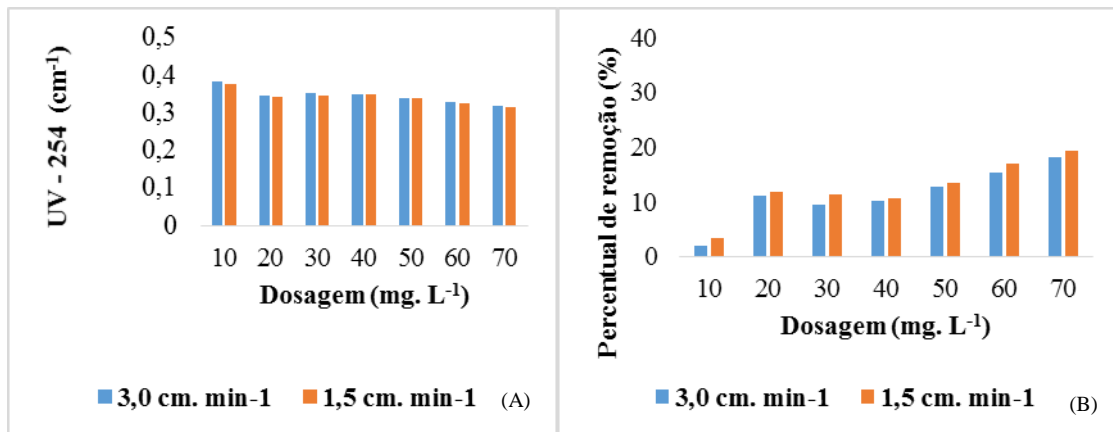
## RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados do monitoramento da água de estudo podem ser visualizados a partir da Tabela 2, com os valores calculados da média aritmética, com o respectivo desvio padrão, para todos os conjuntos de dados de cada parâmetro físico-químico. O Parâmetro ABS-254 não foi fixado para o monitoramento da água de estudo, o seu valor médio encontrado foi de 0,390 cm<sup>-1</sup>, sendo este último o valor base para a quantificação dos percentuais de remoção após os ensaios de tratabilidade.

**Tabela 2 – Monitoramento da água de estudo.**

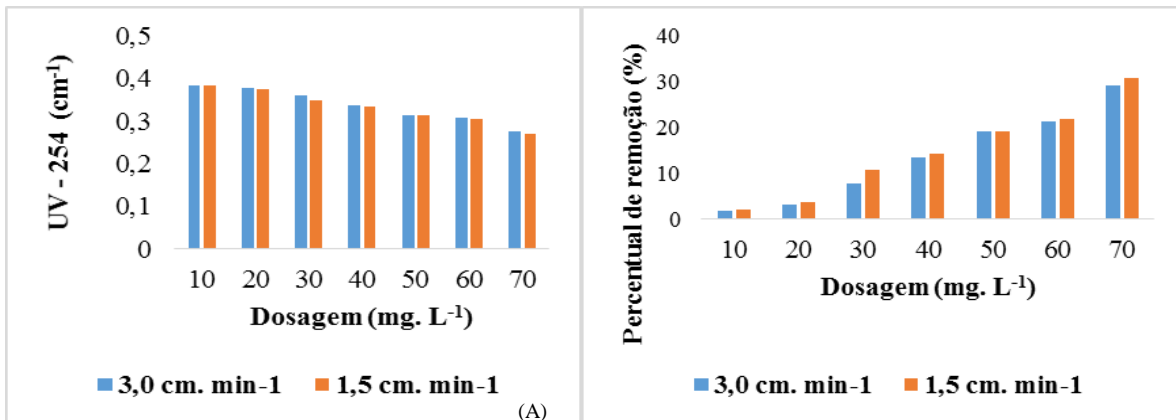
TIMES	VALORES ENCONTRADOS
TEMPERATURA	27,45 ± 0,52 °C
TURBIDEZ	22,1 ± 1,58 uT
COR VERDADEIRA	52,2 ± 1,07 uH
ALCALINIDADE	339,09 ± 3,06 CaCO <sub>3</sub> mg L <sup>-1</sup>
pH	8,14 ± 0,057

Na Figura 1 (A e B) estão os resultados determinados para ABS – 254 após o tratamento realizado com o cloreto férrico (A), bem como os percentuais de remoção indireta da matéria orgânica natural (MON) em relação ao valor encontrado para a água bruta.



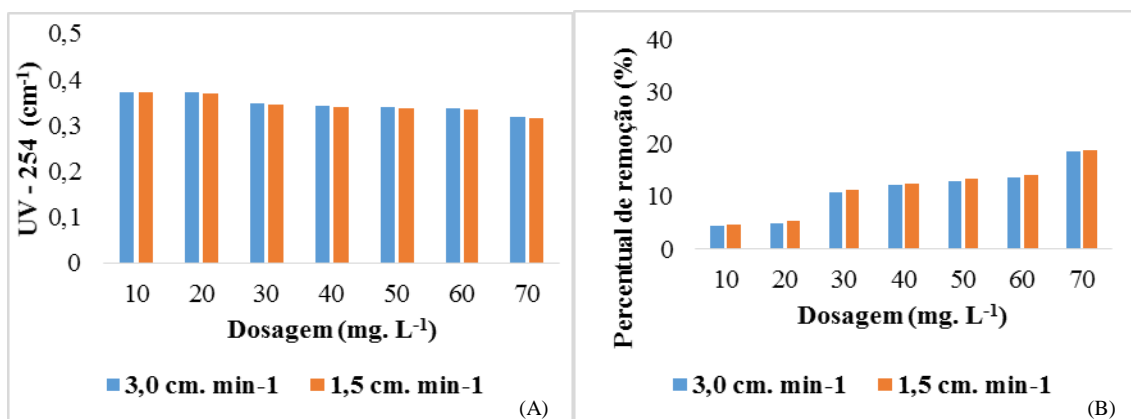
**Figura 1 – Resultados das análises de ABS – 254 para as amostras de água decantada correspondente ao cloreto férrico (A) e percentuais de remoção de MON proporcionados pela adição do cloreto férrico como coagulante (B).**

Na Figura 2 (A e B) estão os resultados determinados para ABS – 254 após o tratamento realizado com o sulfato de alumínio (A), bem como os percentuais de remoção indireta da matéria orgânica natural (MON) em relação ao valor encontrado para a água bruta.



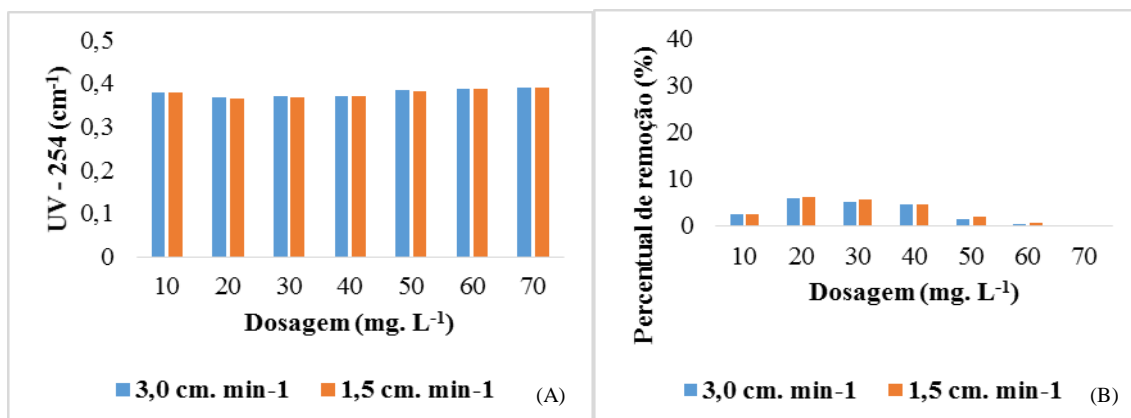
**Figura 2 – Resultados das análises de ABS – 254 para as amostras de água decantada correspondentes ao sulfato de alumínio (A) e percentuais de remoção de MON, em termos de ABS-254 (B).**

Por meio da Figura 3 (A e B) é possível visualizar os resultados da determinação indireta da MON presente nas amostras de água decantada para a água coagulada com o Tanfloc SL (A) e os resultados dos percentuais de remoção da MON, em termos de ABS-254, em relação ao valor encontrado para a água bruta (B).



**Figura 3 – Resultados das análises de ABS – 254 para as amostras de água decantada correspondentes ao Tanfloc SL (A) e percentuais de remoção de MON, em termos de ABS-254 (B).**

Para o Tanfloc SG, tem-se a Figura 4 (A e B), com os resultados das análises espectrofotométricas, ABS-254, para as amostras de água decantada (A) e os respectivos percentuais de remoção desse parâmetro com relação ao valor da água bruta de estudo.



**Figura 4 – Resultados das análises de ABS – 254 para as amostras de água decantada correspondente ao Tanfloc SG (A) e percentuais de remoção de MON proporcionados pela adição do Tanfloc SG como coagulante (B).**

## ANÁLISE DOS RESULTADOS

Observando a Figuras 1 (A) percebe-se que ocorreu maior remoção da matéria orgânica natural com o aumento da dosagem do cloreto férrico, assim como uma tímida diminuição da MON quando foi estabelecido o tempo de sedimentação associado a velocidade de 1,5 cm. min<sup>-1</sup>.

Apesar da redução dos valores da MON e, conseqüentemente, das substâncias húmicas que são precursores dos trihalometanos, os valores remanescentes em todas as amostras de água decantadas coletadas ainda foram elevados. A Figura 1 (B) mostra que, para o cloreto férrico, o maior percentual de remoção da MON foi de apenas 19, 23 %, com um valor de ABS– 254 de 0,315 cm. min<sup>-1</sup>, correspondente a dosagem de 70 mg. L<sup>-1</sup> e velocidade de sedimentação de 1,5 cm. min<sup>-1</sup>.

É relevante destacar que as etapas do tratamento da água bruta em nível de bancada, realizadas nesse trabalho, fazem parte do chamado ciclo completo, logo, a etapa de filtração da água decantada ainda seria efetuada, podendo promover uma maior remoção da MON. No entanto, é sabido que os filtros não promoveriam uma remoção total desse elevado teor de matéria orgânica, a fim de evitar que uma posterior desinfecção, com cloro, não permita a formação de THMs, que seja inferior a 0,1 ppm, valor esse sendo o máximo permitido pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Para esse estudo, como a água bruta não foi submetida a etapa de pré-oxidação, a remoção dos teores de matéria orgânica não se mostrou mais acentuada, embora caso uma pré-cloração fosse realizada, fatalmente subprodutos organoclorados iriam se formar inevitavelmente, já que a água bruta em questão apresentou teores significativos de precursores da formação de compostos halogenados (0,390 cm<sup>-1</sup>, para a análise ABS-254). A assertiva anterior pode ser fortalecida pelos trabalhos desenvolvidos por pesquisadores como Gallard e Von Gunten (2002), De Salvo (2002) e Andreola et al. (2005), que, em suas pesquisas, os resultados demonstraram uma forte relação existente entre a formação de THMs e o ABS-254.

Assim como o cloreto férrico, as maiores dosagens de sulfato de alumínio promoveram uma redução da MON presente na água decantada, bem como a velocidade de sedimentação correspondente a 1,5 cm. min<sup>-1</sup> também proporcionou, de forma bastante menos acentuada (podendo até mesmo ser negligenciada), uma maior redução dos níveis de MON (Figura 2, A e B).

Mesmo não apresentando percentuais de remoções significativos da MON, o sulfato alumínio se mostrou, para esse parâmetro, mais eficiente do que o cloreto férrico. O sulfato de alumínio apresentou uma redução máxima de MON, em termos de ABS-254, de 30,77 %, para a dosagem de 70 mg L<sup>-1</sup> e velocidade de sedimentação de

1,5 cm. min<sup>-1</sup>. Esse percentual de redução foi cerca de 1,60 vezes maior do que a máxima remoção promovida pelo cloreto férrico. Como mencionado por Rosalino (2011), o sulfato de alumínio é mais eficiente em valores de pH compreendidos entre 5,5 e 8,5, logo, essa condição foi encontrada para a água de estudo, podendo ter tido uma influência para a remoção desse parâmetro em particular.

De forma similar aos sais de ferro e alumínio, os percentuais de remoção da MON, em termos de ABS-254, para o Tanfloc SL também não foram significativamente relevantes, com percentuais de remoção variando de 4,62 a 18,97 % (sendo o primeiro percentual associado a dosagem de 10 mg. L<sup>-1</sup> e velocidade de sedimentação de 1,5 cm. min<sup>-1</sup>, e o segundo relacionado a 70 mg. L<sup>-1</sup> de tanfloc SL, para a mesma velocidade de sedimentação). Os resultados destacados na assertiva anterior podem ser visualizados na Figura 3 (A e B). Esses percentuais de remoção são bastante semelhantes aos apresentados pelo o cloreto férrico.

Ainda assim, é plausível salientar que o Tanfloc SL, mesmo sendo de origem orgânica, não contribuiu para a adição dos teores de MON presentes na água, pelo contrário, promoveu a redução desses compostos orgânicos com desempenho similar aos sais de ferro e alumínio.

O desempenho do Tanfloc SG foi distinto de todos os outros coagulantes estudados, como pode ser identificado na Figura 4 (A e B). O Tanfloc SG foi responsável pelos menores índices de remoção, com a melhor remoção de compostos precursores de THMs de apenas 6,15 %, percentual este associado a dosagem de 20 mg. L<sup>-1</sup> e velocidade de sedimentação de 1,5 cm. min<sup>-1</sup>. A partir da dosagem de 30 mg. L<sup>-1</sup>, para as duas velocidades de sedimentação fixadas, é visível uma queda do percentual de remoção de MON em relação ao máximo valor encontrado, até atingir uma ínfima remoção de apenas 0,26 %, para a dosagem de 70 mg. L<sup>-1</sup>, para 3,0 e 1,5 cm. min<sup>-1</sup>.

O fato anteriormente discutido pode ser considerado um caso particular, não podendo existir uma generalização de que coagulantes de origem orgânica contribuem para adição de MON nas amostras de água e, conseqüentemente, para uma maior formação de subprodutos da cloração com potenciais carcinogênicos. O Tanfloc SL, que também é de origem orgânica, apresentou percentuais de remoção de MON semelhantes aos sais de alumínio e ferro estudados, com maior eficiência de remoção à medida que a dosagem é aumentada, logo sua composição não proporcionou que dosagens elevadas tornassem menos eficientes a remoção da MON.

Embora apresente maiores valores de absorbância de luz no comprimento de onda 254 nm, do que os demais coagulantes, pode ser possível que essa fração orgânica determinada não seja de um todo composta por substâncias húmicas, já que, embora com menos expressão, outros compostos aromáticos também possuem a capacidade de absorver luz ultravioleta nesse comprimento de onda. Em APHAA (1998) é possível encontrar o tanino como um exemplo dos compostos com características citadas anteriormente. Diferentemente das substâncias húmicas, o tanino não é um material decomposto, logo, não é classificado como uma substância húmica, podendo não ser um precursor da formação de subprodutos da cloração. Isso não justifica essa deficiência encontrada para o Tanfloc SG já que outros compostos orgânicos podem ter sido agregados a água (presentes na composição do Tanfloc SG), que podem ser precursores dos THMs, possuindo um maior percentual de carbono aromático, que é diretamente proporcional a formação de THMs.

## CONCLUSÕES

Os coagulantes estudados não foram capazes de reduzir significativamente os precursores da formação dos trihalometanos. Nesse contexto, o tanfloc SL, apesar de natureza orgânica, conseguiu atenuar os níveis da matéria orgânica de forma bastante equiparada ao cloreto férrico e o sulfato de alumínio. O tanfloc SG não foi eficiente na remoção desse parâmetro. Um excesso de alguns compostos presentes em sua formulação pode ter acarretado nessa ineficiência do tanfloc SG, ressaltando que compostos aromáticos que não são substâncias húmicas também podem ter absorvido comprimento de luz e acrescentado nos valores de ABS-254.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOLA, R. *et al.* Análise de formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água com base nas quantidades máximas e mínimas de matéria orgânica presentes na água *in-natura*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: Abes, 2005, 18p.
2. APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ed.. Washington, E. U. A., 1999.
3. CORAL, L. A. BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Abastecimento Público. Internation Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.
4. CROUÉ, J. P.; DEBROUX, J. F.; AMY, G. L.; AIKEN, G.R.; LEENHEER, J.A. Natural Organic Matter: Structural Characteristics and Reactive Properties. In: Singer, P. C (ed). Formation and Controlo f Desinfection by – Products in Drinking Water. American Water Works Association, Denver, Colorado, 1999. pp. 65 – 94
5. DE SALVO, M.T. Redução de precursors de trihalometanos por coagulação otimizada. Campinas, 2002. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, 2002.
6. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. Tratabilidade de Água e dos Resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água. São Carlos: Editora LDiBe (2011).
7. DRINAN, J. E.; SPELLMAN, F. *Water and Wastewater Treatment: A Guide for the Nonengineering Professional*, Second Edition. Taylor & Francis, 2012.
8. GALLARD, H.; VON GUNTEN, U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and THM formation. *Water Research*, Suíça, v.36, p.65-74, 2002.
9. BRASIL .Ministério da Saúde. Portaria nº 2914/MS de 2011.
10. ROSALINO, M. R. R. Potenciais efeitos da presença de alumínio na água de consumo humano. Lisboa, 2011. Dissertações de mestrado-Faculdade de Ciências e Tecnologia-Universidade Nova de Lisboa, 2011.
11. SYMONS, J. M. et al. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Cincinnati: EPA, 1981.
12. Trevisan, T. S., Coagulante Tanfloc SG como Alternativa ao uso de Coagulantes Químicos no Tratamento de Água na ETA Cafezal. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina (2014).
13. USEPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998. Stage 1 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule (Stage 1 DBPR), 63 FR 69390, December 16, v. 63, n. 241.
14. WANG, Xiujuan et al. Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water. *Water research*, v. 46, n. 4, p. 1225-1232, 2012.