

I-107 - ESTUDO DAS METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE POLÍMEROS NATURAIS NA COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Elizabeth R. Halfeld da Costa⁽¹⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Engenheira Civil pela Escola de Engenharia Kennedy.

Kamila Jessie Sammarro Silva⁽²⁾

Mestranda em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Engenheira Ambiental e Sanitarista pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG).

Wederson Nunes de Oliveira⁽³⁾

Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária e Técnico em Meio Ambiente pelo CEFET/MG.

Endereço⁽¹⁾: Rua Passa Tempo, 176 - Carmo-Sion - Belo Horizonte - MG - CEP: 30310-760 - Brasil - Tel: (31) 225-9518 - e-mail: elizabethhalfeld@ig.com.br

RESUMO

Diante das propriedades coagulantes verificadas em algumas espécies vegetais, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de compreender a aplicação de polímeros naturais na coagulação e floculação para o tratamento de água e efluentes. Contudo, em escala de bancada, há lacunas na descrição metodológica dos processos de extração do polímero e execução dos testes, que podem impedir a reprodução de ensaios e migração destas tecnologias para demais escalas de trabalho. O presente estudo possui caráter de revisão bibliográfica, na medida em que foi realizado um levantamento das pesquisas com polímeros naturais, analisando os parâmetros avaliados em escala de bancada. Concluiu-se a potencialidade de aplicação dos coagulantes naturais, desde que haja maior critério e descrição das metodologias utilizadas, permitindo o controle das variáveis envolvidas.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros naturais, coagulantes naturais, coagulação e floculação, tratamento de água, tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

A coagulação química consiste em um processo unitário responsável pela desestabilização de partículas em um sistema aquoso com a finalidade de tornar impurezas em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, passíveis de ser removidas em etapas seguintes do tratamento (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Embora haja diversos agentes coagulantes potenciais para a clarificação de água e efluentes, seu emprego ainda não é vasto (YIN, 2010). Dessa forma, o estudo de novas substâncias visando uma eficiência igualitária ou até mesmo superior àquela obtida pelo uso de coagulantes químicos torna-se importante, não apenas pelas vantagens de custo associadas a esta alternativa, como também em relação à saúde da população e a conservação do meio ambiente, ao configurar uma tecnologia verde. (CORAL *et al*, 2009; OLADOJA, 2015).

OBJETIVOS

Fornecer um panorama da metodologia e dos parâmetros empregados em ensaios em escala de bancada na avaliação de polímeros naturais na coagulação e floculação para o tratamento de água e efluentes.

METODOLOGIA

Realizou-se uma pesquisa bibliográfica com base em estudos de polímeros naturais de origem vegetal aplicados na clarificação de água para abastecimento e água residuária. A partir de dados secundários, foram levantados os métodos de obtenção dos extratos vegetais e os parâmetros utilizados nos ensaios em escala de bancada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os procedimentos que antecedem os testes de jarros são relativos ao preparo do vegetal para sua aplicação como coagulante ou auxiliar de floculação. Identificou-se predominância na utilização de pó proveniente de desidratação e moagem da parte de interesse do vegetal (Tabela 1). Dentre as metodologias levantadas, foi identificado também o uso de mucilagem de cactos e sementes oleosas. Como exemplo, cita-se o *Ocimum basilicum*, cuja mucilagem é extraída em solução de NaCl a 50 °C (ANTOV *et al.*, 2010).

A obtenção de extratos por vezes requer soluções de NaCl ou HCl, pois, em vista de desestabilizar a matéria coloidal, é necessário que o coagulante forneça uma dada carga, permitindo a coagulação. Em muitos casos, ditos não iônicos não necessariamente o são, uma vez que podem ocorrer interações entre o polímero e um solvente (YIN, 2010), enquanto o extrato aquoso pode ser ausente de carga.

A presença da carga interfere no mecanismo de coagulação, pois ocorre a neutralização de cargas e formação de pontes entre as partículas, sendo estes os mecanismos predominantemente responsáveis pela formação de flocos por polímeros naturais, assim como a adsorção (CORAL *et al.*, 2009). Poucos trabalhos, contudo, exploram a carga dos polímeros naturais e sua influência no fenômeno da coagulação.

Com relação aos parâmetros dos ensaios jar-test, os dados físico-químicos mais comuns referem-se à temperatura, alcalinidade, e pH de coagulação. Além disso, devem ser considerados os parâmetros de operação dos ensaios, sendo eles os gradientes de velocidade para mistura rápida e floculação e a velocidade de sedimentação.

Temperatura

Com relação à obtenção dos extratos vegetais, que precede os ensaios jar-test, verificou-se que, em geral, a desidratação do polímero é realizada em estufa. A Tabela 1 exibe uma lacuna na descrição metodológica em termos de tempo de secagem e temperatura. Tal informação é importante na medida em que os polímeros vegetais com ação coagulante constituem-se em geral de polissacarídeos ou proteínas, passíveis de desnaturação, justificando a realização de análise termogravimétrica que exponha a degradação térmica do vegetal em estudo. Além disso, de modo a simplificar o processo para adaptação a comunidades isoladas, recomenda-se a compreensão das faixas de temperatura em que a extração pode ocorrer, de modo a incentivar métodos simplificados que utilizem, por exemplo, desidratação por meio da energia solar.

Tabela 1: Métodos de extração de polímeros vegetais com ação coagulante e sua respectiva origem.

Espécie	Parte de uso	Método de extração	Fonte
<i>Annona diversifolia</i>	Semente	Desidratação, desengorduramento e moagem.	[1,2]
<i>Brassica sp.</i>	Semente	Pulverização do extrato cru a temperatura ambiente, e diluição em água destilada, na relação 5% (p/v)	[3]
<i>Cactus latifaria</i>	Todo o vegetal	Moagem do cacto seco a 80°C	[4]
<i>Cassia obtusifolia</i> (<i>Senna obtusifolia</i>)	Semente	Trituração da semente e diluição em água e filtrada em tecido	[1]
<i>Castanea sativa</i>	Semente	Diluição em água ou solução de NaCl	[5]
<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	Semente	Pulverização e diluição em solução 0,5% (v/v) HCl	[6]
<i>Jathropa curcas</i>	Semente	Pulverização	[5]
<i>Opuntia ficus indica</i>	Folhas ou vagem	Secagem a 80°C e moagem para utilização como sólidos de aproximadamente 0,4-1,25mm de diâmetro	[1, 7]
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Semente	Pulverização e diluição em solução 0,5 mol/L de NaCl	[6,8]
<i>Plantago sp.</i>	Semente	Secagem em estufa e moagem das sementes, para diluição em solução de NaCl 0,9% em ebulição e centrifugação da mistura	[1]
<i>Prosopis juliflora</i>	Semente	Moagem da vagem seca e tratamento com diferentes solventes	[6]
<i>Strychnos potatorum</i>	Semente	Pulverização	[6]
<i>Tamarindus indica</i>	Semente	Pulverização	[6]
<i>Cactus lefaria</i>	Todo o vegetal	Remoção da casca e secagem das partes sólidas e gelatinosas a 103° durante 3 horas, seguida de pulverização e peneiramento	[9]

Fonte: [1] Oladoja, 2015; [2] Torres, 2013; [3] Pritchard *et al.*, 2009; [4] Sanguin *et al.*, 2006; [5] Anastasakis *et al.*, 2009; [6] Lima, 2007; [7] Ortiz *et al.*, 2013; [8] Díaz *et al.*, 1999; [9] Martinez, 2013.

Com relação às etapas de mistura rápida e lenta, uma variedade de trabalhos tem sido realizada em temperatura ambiente coincidente com as faixas brasileiras (ANASTASAKIS *et al.*, 2009; RORATO, 2013; SCARIOTTO, 2013). Em baixas temperaturas o floco se forma vagarosamente e as partículas finas sedimentam de forma lenta, enquanto, em temperaturas moderadas, o floco se forma de maneira mais rápida e satisfatória (CARVALHO, 2008).

Alcalinidade

Observou-se que a maioria das pesquisas envolvendo coagulantes naturais não investiga a influência da alcalinidade. Esta consiste na soma de todas as bases tituláveis em solução gerando um pH em torno de pH 4,5 e assemelha-se à capacidade tampão, por estar vinculada à dificuldade em elevar o pH. (DAVIS, 2010). A alcalinidade influi na coagulação química quando se utilizam sais metálicos como agentes coagulantes, visto que são doadores de prótons em solução. Se a alcalinidade for baixa, a coagulação pode exigir a adição de alcalinizante para o ajuste do pH. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

No caso de polieletrólitos, em geral, não há reações de neutralização entre o coagulante e a água para formar complexos gelatinosos, como ocorre com os coagulantes metálicos. Isso acontece porque tais polímeros são constituídos de complexos de grandes cadeias moleculares, que apresentam sítios com cargas positivas ou negativas, com grande capacidade de adsorção de partículas ao seu redor. Assim, esse tipo de coagulação/floculação praticamente independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de valores de pH, entre 4,0 e 12,0 (BORBA, 2001).

Gradientes de velocidade de mistura rápida e floculação (Gmr e Gf)

A Tabela 2 exemplifica gradientes de velocidade, dados em termo de rotações aplicadas para mistura rápida e floculação e seus respectivos tempos para espécies coagulantes vegetais. A Tabela mostra também tempos de sedimentação considerados nos ensaios descritos na literatura.

Apesar do exposto na Tabela 2, identificou-se que a apresentação do Gmr e Gf é limitada, e, além disso, tal dado é fornecido em termos de rotação, a qual varia em função das especificações técnicas do aparelho jar-test utilizado. É necessário que se conheça também o gradiente de velocidade aplicado, para que este possa ser convertido diante da migração da escala de bancada para escala real, na qual, por vezes, tanto no tratamento de água quanto no de efluentes, podem ser utilizados misturadores hidráulicos, por exemplo.

A ausência da análise do Gmr e Tmr, principalmente para coagulantes químicos mais amplamente utilizados, sugere sua menor relevância na coagulação, pois, em última instância, caberá ao mecanismo de coagulação predominante conferir a estes parâmetros, menor ou maior importância (LIBÂNIO, 2010). No caso de polímeros naturais, porém, tal informação é importante, tanto para mistura rápida quanto para floculação, tendo em vista o comportamento diferenciado de cada polímero, o que implica em diferentes mecanismos de coagulação a serem estudados antes da migração para escala real.

A Tabela 2 apresenta também tempos de floculação entre 15 e 30 minutos, o que não indica um intervalo específico. Recomenda-se que sejam realizados estudos variando estes tempos, na medida em que a verificação da eficiência de clarificação em menores Tf pode promover economia de energia elétrica no caso de utilização de floculadores mecânicos em Estações de Tratamento de maior porte, reduzindo, portanto, os custos de operação. No caso de aplicação em escala domiciliar para o tratamento de águas em comunidades pequenas, estes esforços seriam manuais, de modo que altos valores de Tf seriam um fator dificultador.

Velocidade de sedimentação

Conforme exposto na Tabela 2, muitos estudos simularam a decantação da água utilizando tempos de coleta entre 20 e 120 minutos. Ao fazê-lo, os autores consideraram como parâmetro um dado tempo, em detrimento da velocidade de sedimentação, cuja definição prévia ao ensaio deveria direcionar os tempos de coleta a serem considerados. A velocidade de sedimentação como parâmetro não é citada.

Nas estações de tratamento, as unidades de decantação são projetadas em função da taxa de aplicação superficial da água (TAS) que está relacionada com a velocidade de sedimentação das partículas suspensas na água. Ela é calculada dividindo-se a vazão afluyente ao decantador pela sua área em planta. Relevante salientar que a redução na TAS possibilita melhoria na qualidade da água decantada, mas, em contrapartida, exige unidades de decantação maiores (HELLER e PÁDUA, 2010).

A Tabela 3 apresenta resultados satisfatórios do uso de coagulantes naturais em escala de bancada para a remoção de turbidez em diferentes tipos de água e efluentes associados aos seus respectivos tempos de coleta. Anastasakis *et al.* (2009) trabalharam com intervalos de turbidez entre 63 e 73 NTU para água residuária sintética e valores de turbidez inicial de 55 NTU para efluentes de tratamento biológico. Cardoso *et al.* (2008), por sua vez, trataram água bruta de manancial com turbidez de 247 NTU. Verificou-se, contudo, tempos de sedimentação consideravelmente altos para a obtenção de eficiências de clarificação satisfatórias. A adoção da velocidade de sedimentação como parâmetro (em substituição ao tempo de sedimentação) permite direcionar os estudos para tempos de coleta menores em escala de bancada e, por conseguinte, mais plausíveis diante de aplicações reais, nos quais o afluyente é recebido sob uma dada vazão.

Busca-se uma noção da aplicabilidade dos polímeros em escala real, ainda que em estações de tratamento de pequeno porte. Identificou-se que, apesar de bons resultados de remoção, estudos com polímeros naturais consideram tempos de sedimentação impraticáveis, gerando uma incoerência em relação ao conceito da taxa de aplicação superficial e sua transição na comparação batelada/fluxo e escala de bancada/real. Além disso, tempos de sedimentação longos podem favorecer a sedimentação natural, descaracterizando conclusões acerca do poder coagulante do polímero em questão.

Tabela 1 - Rotações aplicadas para mistura rápida e floculação e seus respectivos tempos para espécies coagulantes vegetais e tempos de sedimentação utilizados

Espécie coagulante / auxiliar	Tempo m. Rápida - t _{mr} (min)	Rotação m. Rápida (rpm)	Tempo floculação - t _f (min)	Rotação floculação (rpm)	Tempo de sedimentação (min)	Fonte
<i>Cacto lefaria</i>	1	100	30	30	60	[1]
<i>Cacto latifaria</i>	2	80	30	30	20	[2]
<i>Goma Xantana</i>	1	120	15	60	60	[3]
<i>Hibiscus esculentus</i>	5	200	15	45	10, 20 e 30	[4]
<i>Moringa oleífera</i>	1	-	30	-	60, 90 e 120	[5]
<i>Moringa oleífera</i>	2	120	15	60	15, 30, 45 e 60	[6]
<i>Moringa oleífera</i>	2 a 4	95	15	10	30, 60, 90 e 120	[7]
<i>Opuntia ficus indica</i>	1	30	-	30	-	[8]
<i>Opuntia ficus indica</i>	1	200	15	40	30	[9]
<i>Strychnos potatorum</i>	1	100	20	20	20	[10]

Fonte: [1] Martinez, 2013; [2] Díaz *et al.*, 1999; [3] Scariotto, 2013; [4] Anastasakis *et al.*, 2009; [5] Muniz *et al.*, 2014; [6] Rorato, 2013; [7] Cardoso *et al.*, 2008; [8] Ortiz *et al.*, 2013; [9] García e Silgado, 2012; [10] Deshmukh *et al.*, 2013.

Tabela 2 - Resultados de remoção de turbidez em função do tempo de sedimentação relatados para polímeros naturais em diferentes tipos de água e efluentes

Espécie vegetal	Substrato	Melhor Remoção (%)	Tempo de coleta (min)	Fonte
<i>Hibiscus esculentus</i>	Efluente de tratamento biológico	74	30	[1]
<i>Hibiscus esculentus</i>	Água residuária sintética	97,3	30	[1]
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Água sintética	72,3	60	[2]
<i>Malva sylvestris</i>	Água residuária sintética	97,4	30	[1]
<i>Malva sylvestris</i>	Efluente de tratamento biológico	66	30	[1]
<i>Moringa oleífera</i>	Água bruta de manancial	90,5	90	[3]
<i>Moringa oleífera</i>	Água sintética	99,6	60	[4]

Fonte: [1] Anastasakis *et al.* (2009); [2] Antov, *et al.* (2010); [3] Cardoso *et al.* (2008); [4] Muniz *et al.* (2014).

pH de coagulação e concentração do polímero

Determinar o pH da água a ser tratada é de suma importância, uma vez que tal parâmetro influencia a quantidade de produtos químicos utilizados na etapa de coagulação, além de ser um interveniente para as fases de filtração e desinfecção (RICHTER; AZEVEDO NETO, 1991). De acordo com Pavanelli (2001), valores de pH muito abaixo ou acima da faixa ótima de coagulação podem influenciar a agregação dos sólidos presentes em meio líquido, resultando em uma baixa eficiência de coagulação, influenciando na remoção de cor e turbidez, conjuntamente com a dosagem do coagulante.

Estudos sobre coagulantes naturais em geral apresentam dados de diferentes concentrações, sendo a concentração uma das principais variáveis consideradas em termos da eficiência de uso, mas recomenda-se ainda uma investigação das faixas de pH em que os polímeros são aplicáveis.

Uma forma de expor os resultados obtidos de remoção de turbidez e cor é utilizar o diagrama de coagulação, de modo a ter uma visão mais ampla dos resultados obtidos, relacionando-os entre si. Tal ferramenta é amplamente utilizada para avaliar a amplitude de eficiência de coagulantes químicos. (PAVANELLI, 2001).

CONCLUSÕES

A utilização de coagulantes naturais envolve diferentes mecanismos de coagulação. Uma série de incertezas relativas à proporção e presença efetiva do composto responsável pela coagulação advêm da não-extração do polímero propriamente dito e seu uso isolado como agente coagulante. Deste modo, estudos preliminares com coagulantes naturais devem ser criteriosos, mesmo em avaliações em escala de bancada, de modo a reduzir as variáveis capazes de influenciar os resultados, mantendo maior controle sobre os parâmetros envolvidos e favorecendo a compreensão suficiente para migração da escala de aplicação da tecnologia.

Sugere-se trabalhar com tempos de coleta que representem velocidades de sedimentação praticadas em escala real e factíveis na operação em estações de tratamento ou em escala domiciliar. Salienta-se também a importância de comparações gráficas envolvendo não apenas a concentração do polímero e a remoção de turbidez e demais parâmetros, mas também os tempos de coleta aplicados, faixas de pH, dentre outras variáveis, de modo a verificar a amplitude de utilização dos polímeros naturais. Deve-se também incluir os resultados para o controle, isto é, o substrato sem adição do coagulante em estudo, de modo a descartar a possibilidade de ocorrência de sedimentação natural, favorecida por baixas velocidades de sedimentação, as quais vem sendo aplicadas em grande parte dos estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTASAKIS *et al.* Flocculation behavior of mallow and okra mucilage in treating wastewater. *Desalination*, [s.l.], v. 249, n. 2, p.786-791, dez. 2009.
2. ANTOV, *et al.* Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 101, n. 7, p.2167-2172, abr. 2010.
3. CARDOSO *et al.* Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleífera* Lam. Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá - Maringá, Paraná, 2008.
4. CARVALHO, M. Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável. 2008. 177 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
5. CORAL, R. *et al.* Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo. In: International workshop of advances in cleaner production. São Paulo. 2009.
6. DAVIS, M. *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*. New York: Mcgraw-hill, 2010.
7. DÍAZ, A. *et al.* A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. *Process Biochemistry*, [S.I.], v. 35, p.391-395, jun. 1999.
8. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.
9. GARCÍA, J.; SILGADO, L. Evaluación del poder coagulante de la Tuna (*Opuntia ficus indica*) para la remoción de turbidez y color en aguas crudas. 96 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade de Cartagena, Cartagena de Indias, 2012.
10. HELLER, L.; PÁDUA, V. L.. *Abastecimento de água para consumo humano*. 2 ed. Belo Horizonte: Editora: UFMG, 2010, v. 2.
11. LIBÂNIO, M. *Fundamentos da qualidade e tratamento de água*. 3ª.ed. Campinas, SP. Átomo. 2010.
12. LIMA, G. Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
13. MARTÍNEZ, D. *et al.* Performance of cactus *Lefaria* to use like coagulating in the water clarification. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, Macaraibo, v. 26, n. 1, p.27-33, 2003.
14. OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal Of Water Process Engineering*, [s.l.], v. 6, p.174-192, jun. 2015.
15. ORTIZ, Á. V. *et al.* Caracterización de la *Opuntia ficus-indica* para su uso como coagulante natural. *Rev. Colomb. Biotecnol.*, [s.l.], v. 15, n. 1, p.137-144, jul. 2013.

16. PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. 2001. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
17. PRITCHARD, M. *et al.* Potential of using plant extracts for purification of shallow well water in Malawi. *Physics And Chemistry Of The Earth, Parts A/b/c*, [s.l.], v. 34, n. 13-16, p.799-805, jan. 2009.
18. RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. de. *Tratamento de Água*. Ed. Edgard Blucher Ltda., 332 p., São Paulo. 1991.
19. RORATO, W. R. Utilização da *Moringa oleifera* LAM como auxiliar no processo de coagulação/floculação/filtração para o tratamento de águas de abastecimento. 2013. 49 f. TCC (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.
20. SANGHI, R. *et al.* *Ipomoea dasysperma* seed gum: an effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management* 81 (1), 36–41. 2006.
21. SCARIOTTO, M. C. Estudo da utilização da goma xantana como auxiliar no processo de floculação em tratamento de água para abastecimento. 2013. 60 f. TCC (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.
22. TORRES, L. *et al.* Use of *Annona diversifolia* and *A. muricata* seeds as source of natural coagulant-flocculant aids for the treatment of wastewaters. *European Journal of Biotechnology and Bioscience*, [s.l.], v. 2, n. 1, p.16-22, set. 2013.
23. YIN, C.. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, [s.l.], v. 45, n. 9, p.1437-1444, set. 2010.