

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

DOMINIQUE MARTINS SALA

**ESPECTROSCOPIA UV-Vis APLICADA NA DETERMINAÇÃO DO
TEMPO DE DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE *Abelmoschus
esculentus* (L.) MOENCH UTILIZADA COMO FLOCULANTE
NATURAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2016

DOMINIQUE MARTINS SALA

**ESPECTROSCOPIA UV-Vis APLICADA NA DETERMINAÇÃO DO
TEMPO DE DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE *Abelmoschus
esculentus* (L.) MOENCH UTILIZADA COMO FLOCULANTE
NATURAL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Campus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Vieira da Silva Medeiros

Co-orientadora: Profa. Dra. Patrícia Valderrama

CAMPO MOURÃO

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

ESPECTROSCOPIA UV-Vis APLICADA NA DETERMINAÇÃO DO TEMPO
DE DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE *Abelmoschus esculentus* (L.) MOENCH
UTILIZADA COMO FLOCULANTE NATURAL

por

DOMINIQUE MARTINS SALA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 24 de junho de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. FLÁVIA VIEIRA DA SILVA MEDEIROS

Prof. Dr. PATRÍCIA VALDERRAMA

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE MARÇO

Prof. Dr. RAFAEL MONTANHINI SOARES DE OLIVEIRA

O termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar presente em todos os dias da minha vida, me guiando e me fortalecendo nos momentos de dificuldade. Agradeço também por ter me dado tantas coisas boas e cruzado meu caminho com pessoas maravilhosas.

Agradeço aos meus pais amados, Waine e Edilson, por tudo que já fizeram por mim e por todo o amor, dedicação e confiança. Por me educarem e serem exemplos de guerreiros, batalhadores, com muita honestidade e humildade. Agradeço ao meu querido irmão Felipe e minha tia Anícia, pelo apoio e cumplicidade de sempre.

Agradeço às professoras Flávia e Patrícia, por confiarem em mim, pelos preciosos ensinamentos adquiridos na realização deste trabalho, pela paciência e exemplo de profissionalismo.

Agradeço a todos os amigos que fiz em Campo Mourão, em especial, ao meu grupo de amigos: Rafa, Mari e Tati, por todos os momentos que passamos juntos, pelo companheirismo, crises de risos, momentos de descontração, também pelos momentos de desespero em fim de semestre, com mil provas e trabalhos, sempre me apoiando e ajudando quando possível. Logo cada um vai seguir seu caminho, ficaremos muito tempo sem nos ver, mas nunca me esquecerei de vocês.

Agradeço a minha companheira de casa Milena, e ao meu vizinho Augusto, que foram minha família no condomínio, me ouvindo, dando conselhos, compartilhando suas palhaçadas comigo, e alegrando meus dias cansativos.

Agradeço aos amigos da minha cidade (Mandaguaçu), em especial à Yas, Gui, e Victor, pelo apoio, por estarem presentes em tantos momentos felizes, por me aturar e ter muita paciência para os meus atrasos na hora de sair. Vocês moram no meu coração.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, pelos equipamentos e espaço físico, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

E à Companhia Paranaense de Saneamento (Sanepar), pelo apoio na coleta das amostras de água bruta e por ceder os reagentes.

RESUMO

SALA, Dominique M. Espectroscopia UV-Vis aplicada na determinação do tempo de degradação de solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench utilizada como floculante natural. 2016. 49 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2016.

A água captada em rios e mananciais contém grande diversidade de microorganismos, partículas em suspensão e dissolvidas. O tratamento dessa água é realizado em estações de tratamento de água (ETAs). A coagulação e floculação são duas das etapas do processo de tratamento de água, nas quais são utilizados coagulantes químicos a base de sais de ferro ou alumínio, porém, os mais utilizados são a base de alumínio. Para substituir o alumínio ou diminuir a concentração utilizada deste metal, diversas alternativas naturais para auxiliar no processo de coagulação/floculação vêm sendo avaliadas, sendo o uso do quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) uma dessas alternativas. Para o preparo da solução concentrada e diluída de quiabo utilizadas neste trabalho, os frutos foram secos em estufa a 60°C por 48 horas, e posteriormente moídos. Para determinar o tempo de degradação da solução de quiabo, ou seja, sua vida útil, foram realizadas medições espectrais em ambas as soluções preparadas. Para cada uma das amostras foi coletado um espectro na região do UV-Vis. Esses espectros foram organizados no formato de uma matriz **X** em que foi aplicado o método quimiométrico de MCR-ALS para avaliar o tempo de degradação da solução. Foi empregando o software Matlab R2007b e as ferramentas do PLS-Toolbox 5.2. Foi feito então a caracterização da água bruta para ser utilizada nos ensaios, em relação aos parâmetros cor, turbidez, pH, COT (carbono orgânico total) que é calculado a partir dos valores do UV₂₅₄ e MOD (matéria orgânica dissolvida) a partir dos valores do UV₂₇₂. Os ensaios foram realizados no *Jar Test*, em duplicata durante os 7 dias utilizando policloreto de alumínio (PAC) como coagulante e solução diluída de quiabo como auxiliar de floculação, além da adição de alcalinizante. Em seguida foi realizada a caracterização da água tratada para os mesmos parâmetros. Através das medições espectrais e dos ensaios no *Jar Test* foi possível constatar que a solução do quiabo permanece estável apenas até o tempo de 24h, e após este tempo, inicia-se o processo de degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. Foram obtidos resultados satisfatórios após o tratamento da água com a combinação do coagulante PAC e a solução do quiabo como auxiliar de floculação. A cor e turbidez foram os parâmetros que apresentaram os melhores resultados de remoção da água, entre 91% e 96%. O pH apresentou variação entre 53% antes do tratamento e 71% após o tratamento. O COT apresentou um percentual de remoção entre 76% e 77%, e o MOD uma remoção entre 92% e 93,5%. A partir desses resultados, nota-se que é utilizar em conjunto o quiabo como auxiliar de floculação, acarretando em uma diminuição dos problemas de saúde, principalmente, os que envolvem o uso de grandes quantidades de coagulantes a base de alumínio.

Palavras-chave: Espectro UV-Vis. Quimiometria. Quiabo. Tratamento de água.

ABSTRACT

SALA, Dominique M. Espectroscopia UV-Vis aplicada na determinação do tempo de degradação de solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench utilizada como floculante natural. 2016. 49 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2016.

The water collected in rivers and springs contains great diversity of microorganisms, particulate matter and dissolved. The treatment of this water is performed in water treatment plants (WTP). The coagulation and flocculation are two of the steps of the water treatment process in which chemical coagulants are used based on iron salts or aluminum, however, the most used are the aluminum base. To replace the aluminum or decrease the concentration of this metal used, many natural alternatives to aid in the coagulation / flocculation process are being assessed, using okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) of these alternatives. For the preparation of the concentrated and dilute solution of okra used in this work, the fruits were dried in an oven at 60 ° C for 48 hours, and then ground. To determine the degradation time of okra solution, i.e., its lifetime, spectral measurements were performed in both prepared solutions. To each sample was collected into a spectrum in the UV-Vis region. These spectra were arranged in the shape of an X matrix that was applied chemometric method MCR-ALS solution to evaluate the degradation time. It was using Matlab R2007b software and PLS-Toolbox 5.2 Tools. It was then made characterization of the crude water to be used in testing in respect of color parameters, turbidity, pH, TOC (total organic carbon) which is calculated from the values of the UV254 and MOD (dissolved organic matter) from the values the UV272. Assays were performed in Jar Test, in duplicate for 7 days using aluminum polychloride (PAC) and coagulant solution and diluted okra as flocculating aid, plus the addition of alkalizing. Then it was performed to characterize the treated water to the same parameters. Through spectral measurements and tests in the Jar Test was established that the Okra solution is stable only until the time of 24 hours, and after this time, begins the process of degradation of Okra constituents that promote flocculation. Satisfactory results were obtained after treatment with the combination of water PAC coagulant solution and Okra as flocculating aid. The color and turbidity were the parameters that showed the best results for removal of water, between 91% and 96%. The pH showed variation between 53% before treatment and 71% after treatment. The TOC showed a percentage of removal, between 76% and 77%, and a removal MOD between 92% and 93.5%. From these results, it is noted that it is possible used in conjunction okra as flocculating aid, resulting in a reduction of health problems, mainly involving the use of large amounts of coagulating the aluminum base.

Keywords: UV-Vis Spectrum. Chemometrics. Okra. Water treatment.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Espectros UV-Vis das amostras de solução concentrada de quiabo.	15
Figura 2 - Espectros UV-Vis das amostras de solução diluída de quiabo.	16
Figura 3 - Resultados da PCA. (A) Scores para a solução concentrada.	17
Figura 4 - Resultados da PCA. (B) Loadings para a solução concentrada.	17
Figura 5 - Resultados da PCA. (C) Scores para a solução diluída.	18
Figura 6 - Resultados da PCA. (D) Loadings para a solução diluída.	18
Figura 7 - Mudanças energéticas associadas às transições eletrônicas na região do UV-Vis.	19
Figura 8 - Resultados do MCR-ALS. (A) Espectros puros obtidos da solução de quiabo concentrada. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.	20
Figura 9 - Resultados do MCR-ALS. (B) Perfil de concentração relativa para os compostos presentes na solução de quiabo concentrada. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.	21
Figura 10 - Resultados do MCR-ALS. (C) Espectros puros obtidos da solução de quiabo diluída. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.	21
Figura 11 - Resultados do MCR-ALS. (D) Perfil de concentração relativa para os compostos presentes na solução de quiabo diluída. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.	22
Figura 12 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro cor (uC)	25
Figura 13 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro turbidez (NTU).	27
Figura 14 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro pH. ...	29
Figura 15 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro COT (mg/L).	31

Figura 16 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro MOD (mg/L).....	33
---	----

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Percentagem de variância explicada pela PCA	16
Tabela 2 - Resultados das análises dos parâmetros de cor, turbidez, pH, COT e MOD.....	23
Tabela 3 - Variação do parâmetro cor das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo. ...	24
Tabela 4 - Variação do parâmetro turbidez das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.	26
Tabela 5 - Variação do parâmetro pH das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.....	28
Tabela 6 - Variação do parâmetro COT das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo..	30
Tabela 7 - Variação do parâmetro MOD das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.	32
Tabela 8 - Resultados em porcentagem de remoção de cor, turbidez, pH, COT e MOD no tempo 1h a 24h.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
4 MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE QUIABO	11
4.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUIABO	11
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA	13
4.4 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	13
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA.....	14
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
5.1 RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DOS ESPECTROS	15
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA	23
5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A SOLUÇÃO DO QUIABO COMO AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO.....	23
5.3.1 Cor.....	24
5.3.2 Turbidez.....	26
5.3.3 pH.....	28
5.3.4 COT	30
5.3.5 MOD	32
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA.....	34
6 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais essenciais para a vida humana destaca-se a água, que apesar de ser encontrada facilmente na natureza, na maioria das vezes apresenta características inadequadas aos padrões de potabilidade aceitáveis para consumo humano. Os problemas relacionados a qualidade da água provêm de diferentes origens, sendo naturais ou por ação antrópica, que incluem o desmatamento, urbanização e industrialização. (MORAES e JORDÃO, 2002)

A contaminação dos recursos hídricos pode apresentar diferentes razões, destacando-se a disposição de resíduos sólidos e líquidos de natureza doméstica ou industrial em locais impróprios, alterações provocadas pela implantação de empreendimentos de geração de energia, as práticas agrícolas, e a criação de animais em diversos locais de uma bacia urbana. Essas práticas podem contaminar rios, lagos, e inclusive o lençol freático, alterando as características químicas, biológicas e até mesmo físicas desses ambientes. Além da população humana, toda a fauna e flora aquática e de seu entorno são impactadas diretamente pelas características da água. (SILVA, 2012)

A água captada em rios e mananciais contém grande diversidade de microorganismos, partículas em suspensão e dissolvidas. Com o aumento da preocupação com a qualidade da água disponível para uso e consumo, o homem vem buscando alternativas tecnológicas, para realizar o tratamento da água antes de sua distribuição e abastecimento. (NOGUEIRA, 2012)

O tratamento é realizado em estações de tratamento de água (ETAs). As etapas realizadas em uma ETA englobam tratamentos físicos e químicos, sendo estes o gradeamento, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação, correção do pH. (RICHTER, 2009)

Para o processo de coagulação e floculação, são utilizados auxiliares químicos a base de sais de ferro ou alumínio, porém, os mais utilizados são a base de alumínio. Esses coagulantes a base de alumínio possuem as vantagens de serem estáveis, prontamente solúveis e de fácil manuseio, mostrando grande eficácia na remoção de cor e turbidez. (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ,

2010) Garantem ainda uma alta eficiência no processo de floculação, geralmente maior que 90%, com formação de flocos estáveis à uma dosagem muito baixa do coagulante. (LEE et al., 2015) Entretanto, de acordo com Nogueira (2012), os resíduos gerados, além de contaminar os corpos hídricos, comprometem o lodo residual em quantidade e caracterização química com o acúmulo de metais. Além disso, estudos indicam que o alumínio é um agente ambiental potencialmente perigoso, que afeta principalmente o sistema neurológico de seres humanos. Seus efeitos estariam ligados ao Mal de Alzheimer, Parkinson e a síndrome de Hallervorden-Spatz, relacionadas ao aparecimento de inflamações e envelhecimento cerebral. (BONDY, 2010)

Para substituir o alumínio ou diminuir a concentração utilizada deste metal, diversas alternativas naturais para auxiliar no processo de coagulação/floculação vem sendo desenvolvidas, como, por exemplo, o uso do quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), da semente de *Moringa oleifera* Lam, e outros polímeros orgânicos como a babosa, o amido e a acácia negra. (NOGUEIRA, 2012)

O tratamento de água com o uso desses auxiliares de floculação natural possuem muitas vantagens, pois são substâncias facilmente biodegradável por microorganismos, ao contrário dos auxiliares químicos. Isso faz com que haja menor contaminação dos recursos hídricos e diminua também a concentração de metais na água consumida pela população, diminuindo ou evitando problemas de saúde relacionados ao consumo destes agentes. Além disso, são eficientes na remoção de sólidos, diminuindo a turbidez, sendo ainda de baixo custo e facilmente encontrados em países tropicais durante o ano todo. A desvantagem maior seria com relação ao curto tempo de vida útil da solução, por se tratar de uma solução orgânica, tornando-se restrita e inviável para a indústria. (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014)

Estudos realizados a partir da utilização do quiabo apresentam informações com relação a eficiência, modo de preparo da solução, quantidade a ser utilizada na água, diluições feitas, entre outras informações. No entanto, nenhum desses estudos apresenta o tempo de degradação da solução, ou seja, sua vida útil. Por exemplo, podem ser citados o estudo de Lee et al. (2014) "Optimisation of extraction and sludge dewatering efficiencies of bio-flocculants extracted from *Abelmoschus esculentus* (okra)", Lima (2007) "Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de

floculação e filtração em tratamento de água e esgoto” e Nogueira (2012) “Sementes de moringa e pó de quiabo no tratamento de efluente sanitário”.

A partir da quimiometria e suas tecnologias, é possível realizar medições espectrais em diversos tipos de soluções para controlar as alterações em seus compostos químicos durante certo tempo de armazenamento, associado à vida útil da solução, que é o tempo correspondente a estabilidade da solução antes de sua degradação. (CASALE et al., 2006).

Os métodos matemáticos e estatísticos utilizados na quimiometria, promovem o tratamento dos dados químicos de uma solução através de técnicas multivariadas, correlacionando as diferentes variáveis para se obter informações a respeito dos sistemas químicos. (SANTOS, 2013) Um desses métodos quimiométricos é o método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS), que possibilita separar matematicamente o sinal de cada uma das diferentes espécies de uma solução, para posterior tratamento dos dados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o tempo de degradação da solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench utilizada no tratamento de água de abastecimento por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar a espectroscopia na região do UV-Vis para aquisição de espectros da solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench em diferentes tempos.
- Avaliar a degradação da solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench através do método quimiométrico de Análise de Componentes Principais (PCA) e do método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) aplicados aos dados espectrais referentes à degradação.
- Avaliar o desempenho da solução de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench em ensaios de coagulação/floculação.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água tem a qualidade estabelecida em normas e padrões de potabilidade e de lançamento, que devem ser atendidos em benefício da saúde e proteção do ambiente. Podem ser encontrado várias impurezas na água, podendo ser materiais particulados ou em suspensão, materiais coloidais e/ou materiais dissolvidos. Dentre os materiais particulados podem ser encontrados areia, argila, silte, restos de plantas, animais, bactérias e algas. Dos materiais coloidais podem ser encontrados argila, sílica, proteínas, compostos orgânicos e vírus. Já dentre os materiais dissolvidos podem ser encontrados cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}), ânions (Cl^- , SO_3^- , CO_2^- , HCO_3^- e SO_4^-), e gases (O_2 , N_2 , entre outros). (LIMA, 2007)

As normas e padrões são enquadrados em lei de acordo com a Portaria do Ministério da Saúde número 2.914 de 12 de dezembro de 2011, e a Resolução 357 do CONAMA de 17 de março de 2005.

A portaria Nº 2.914 de 2011 “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.” (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011)

De acordo com seu Art. 5º (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011),

- I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;
- II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde;
- III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido nesta Portaria;
- V - água tratada: água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade;

A Resolução 357 do CONAMA de 2005, por sua vez, “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.” (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005)

Com base nos padrões estabelecidos, é feito o tratamento de água nas ETAs para abastecimento das cidades. Duas das importantes fases do tratamento de água são a coagulação e floculação.

A coagulação é classificada como sendo a fase de adição de produtos químicos para a redução das forças que mantêm separadas as partículas em suspensão, e essa desestabilização ocorre a partir do momento que as cargas são neutralizadas. A floculação por sua vez, é a etapa em que ocorrem colisões entre as partículas desestabilizadas para a formação de grandes aglomerados de partículas em suspensão ou de pequenos aglomerados que já foram formados na fase anterior de coagulação. (TRIPATHY; DE, 2006)

Nos processos de coagulação e floculação há quatro forças envolvidas, sendo estas a repulsão eletrostática, relacionada a função do potencial Zeta, que atua repelindo partículas de mesma carga elétrica; as forças de Van der Waals, que atuam na atração entre as partículas suspensas; o movimento Browniano, que atua no deslocamento contínuo das partículas suspensas causando colisão entre essas partículas; e a gravidade, que atua na sedimentação das partículas. (SILVA; SILVA, 2003)

O potencial Zeta, ou potencial eletrocinético, indica a carga eletrostática superficial das partículas coloidais presentes na água, e propõe a amplitude das interações repulsivas entre essas partículas. A força de Van der Waals, por sua vez, se origina da interação de dipolos elétricos e moleculares envolvendo flutuações na densidade elétrica dos átomos. Quando se trata de dois átomos, a força é inversamente proporcional à sétima potência de distância entre eles, e quando se trata de vários átomos, as forças que atuam em cada par de átomos são aditivas, se tornando inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as superfícies das partículas. Já o movimento Browniano, consiste no movimento contínuo e desordenado de partículas coloidais, ocasionando colisões entre estas. (PAVANELLI, 2001)

Como alternativa para os auxiliares de coagulação/floculação químicos, existem os auxiliares naturais. O uso de um auxiliar de floculação natural, envolve substâncias e compostos a base de polímeros naturais ou polissacarídeos. A palavra polímero é utilizada para classificar moléculas orgânicas formadas por um grande número de unidades moleculares repetidas. Existe uma enorme quantidade de polímeros naturais na Terra, como por exemplo, a celulose, encontrada em plantas e árvores, um polímero contendo carbono, hidrogênio e oxigênio. Outros

exemplos são as proteínas, encontradas em vegetais e animais, e a borracha (látex) encontrada em vegetais. (SILVA; SILVA, 2003)

Segundo Lee, Robinson e Chong (2014), os flocculantes naturais têm por função desestabilizar as partículas coloidais através do aumento da força iônica, e reduzir o potencial Zeta, diminuindo conseqüentemente a espessura da parte difusa da camada dupla elétrica. De acordo com Takaoka et al. (2015), o potencial Zeta está relacionado com a repulsão eletrostática entre as cargas das partículas e com a estabilidade de suspensão destas.

Os polieletrólitos são polímeros originários de proteínas e polissacarídeos e se dividem em catiônico, aniônico e não aniônico, variando de acordo com a carga da cadeia polimérica. O polímero aniônico ou não aniônico é utilizado após o coagulante inorgânico associando-se ao coagulante orgânico ou polímero catiônico. Os flocos formados com o uso conjunto de coagulante inorgânico e auxiliar de floculação orgânico agregam menor quantidade de água e, portanto, maior densidade. (SILVA, 2012)

O quiabo, *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, é uma planta frequentemente estudada, por apresentar propriedades com potencial de auxiliar de floculação. A espécie pertence à família Malvaceae, originária da África, e produzida em várias regiões do mundo, principalmente nos países tropicais como é o caso do Brasil. É uma planta anual, arbustiva, de porte ereto e caule semilenhoso podendo atingir 3m de altura. Apresenta florescência e frutos comestíveis em formato de vagem, uma cápsula esverdeada, longa, com seis câmaras de textura fibrosa, contendo várias sementes. (ARAPITSAS, 2008) Além disso, a espécie apresenta ciclo rápido, custo de produção economicamente viável, grande resistência a pragas e alto valor alimentício e nutritivo. (SILVA, 2012)

Uma das principais características da família Malvaceae é a presença de mucilagem. As mucilagens são secreções da planta, constituídas por heteropolissacarídeos ácidos e/ou neutros, proteínas e substâncias fenólicas. Além disso, quando colocadas em contato com a água, tornam-se viscosas, ou popularmente definidas como “gosmentas”. (ROCHA; PIMENTEL; MACHADO, 2011)

Em estudo de Arapitsas (2008) para determinar a composição do quiabo, foi constatado que o vegetal é rico em compostos fenólicos, derivados de quercetina,

catequina e oligômeros, derivados hidroxicinâmicos e também apresenta uma grande quantidade de proteína-glicol e outros elementos alimentares.

Tanto esse estudo da composição do quiabo, como o estudo feito para determinação do tempo de decomposição de sua solução, foram realizados através de espectros UV-Vis. A espectroscopia de absorção no UV-Vis tem ampla aplicação em laboratórios de análises e pesquisas nas áreas de física, química, bioquímica, farmacológica, entre outros. É uma técnica viável, com reduzido custo operacional e geralmente com resultados de fácil obtenção. Além disso, é uma técnica quantitativa, com uma abrangente área de aplicação que envolve a quantificação de moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas. (GALO; COLOMBO, 2009)

O método quimiométrico Análise de Componentes Principais (PCA) é um modelo fatorial no qual os fatores são baseados na variância total, sendo um dos métodos multivariados mais simples. Na análise, é utilizada uma matriz de correlação, cujo objetivo é tomar p variáveis X_1, X_2, \dots, X_p e encontrar combinações destas para produzir índices Z_1, Z_2, \dots, Z_p que sejam não correlacionados na ordem de sua importância, e que descreva a variação nos dados. (ARAÚJO e COELHO, 2009)

A Resolução Multivariada de Curvas (MCR) é um método quimiométrico cujos objetivos principais são o isolamento, resolução e a quantificação das fontes de variação em um determinado conjunto de dados. (MARÇO et al., 2014)

O método recupera informações misturadas não seletivas provenientes de um instrumento (\mathbf{D}) em contribuições reais dos componentes puros no sistema (representados pelos perfis de concentração em \mathbf{C} e perfis espectrais em \mathbf{S}^T). O cálculo realizado pelo MCR-ALS utiliza mínimos quadrados alternados (ALS) para buscar o resultado que apresenta o melhor ajuste. Esse processo, chamado de otimização, permite recuperar perfis de concentrações individuais e sinais (espectros, imagens) de espécies que melhor explicam a variância dos dados observados. (MARÇO et al., 2014)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE QUIABO

Para o preparo da solução padrão de quiabo, os frutos foram secos em estufa a 60°C por 48 horas, e posteriormente moídos em graal de porcelana e peneirados para a separação de grãos ou porções maiores do fruto.

Foi utilizado 1,0 g do quiabo moído para fazer a dissolução em 100 mL de água destilada, resultando em uma solução com concentração de 10 g.L⁻¹, que foi classificada como solução concentrada de quiabo. A partir da solução concentrada, foi preparada a solução diluída de quiabo, diluindo-se 1 mL da solução concentrada em 100 mL de água destilada, resultando em uma concentração de 1 mg.L⁻¹.

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUIABO

Para determinar o tempo de degradação da solução de quiabo, ou seja, sua vida útil, foram realizadas medições espectrais em ambas as soluções preparadas.

Para cada uma das amostras foi coletado um espectro na região do UV-Vis. Um primeiro espectro foi coletado para as amostras recém preparadas, e no período de 4 horas foi coletado um espectro de cada uma das soluções a cada uma hora e, em seguida, foi coletado um espectro a cada 24 horas por um período de uma semana.

O método PCA foi aplicado a esses espectros coletados na região UV-Vis, obtidos para as amostras de soluções de quiabo ao longo do tempo. Esses espectros foram organizados no formato de uma matriz **X** onde foi aplicado também o método quimiométrico de MCR-ALS para avaliar o tempo de degradação da solução. Foi empregando o software Matlab R2007b e as ferramentas do PLS-*Toolbox* 5.2.

O sinal instrumental obtido da espectroscopia UV-Vis é o resultado de uma contribuição de todos os possíveis compostos (moléculas) presentes na solução de quiabo. Dessa forma, o emprego do método quimiométrico de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS) permitirá separar, matematicamente, o sinal referente à cada uma das diferentes espécies. Nesse sentido será possível isolar o sinal espectral das diferentes espécies presentes na amostra, sem a necessidade de realização de separações físicas.

No MCR-ALS, que é um método quimiométrico para a deconvolução espectral (TAULER, 1995), uma matriz **D** (nesse caso de espectros UV-Vis) é deconvoluída em um produto de duas matrizes, conforme equação (1):

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}_k \mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad k = 1, 2, \dots, k \quad (1)$$

Em que **C_k** é a matriz do perfil de concentração das espécies químicas (k) presentes na amostra, **S** é a matriz contendo os espectros puros dos componentes presentes na amostra, **E** é uma matriz que contém os resíduos não modelados.

A decomposição dos dados realizada pelo MCR-ALS fornece o perfil espectral de cada espécie química presente na amostra na matriz **S^T** (DE JUAN; TAULER, 2003) e este tipo de abordagem tem sido empregado na recuperação do perfil espectral a partir de dados espectroscópicos na região do UV-Vis (CURTI et al., 2014; MARÇO *et al.*, 2011; GONÇALVES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2015). Outro parâmetro obtido através da resolução por MCR-ALS é o de um perfil de concentração relativa, **C**.

O MCR-ALS é baseado no algoritmo de mínimos quadrados alternantes (ALS) (DASZYKOWSKI e WALCZAK, 2006) no qual a partir dos resultados de uma estimativa inicial de espectros ou concentração, a separação dos sinais é obtida iterativamente.

Para a implementação do MCR-ALS foi empregada a interface gráfica desenvolvida pelo grupo do professor Romà Tauler (JAUMOT et al., 2015) que opera no software MATLAB.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

A água bruta utilizada nos ensaios foi caracterizada em relação aos parâmetros cor, turbidez, pH, COT (carbono orgânico total) que é calculado a partir dos valores do UV_{254} e MOD (matéria orgânica dissolvida) a partir dos valores do UV_{272} .

4.4 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados em equipamento de *Jar Test* modelo 218/LDB 06 de seis provas da marca Nova Ética, com regulador de rotação das hastes misturadoras e jarros com volume de 1000 mL. Foi realizado um ensaio logo após o preparo da solução de quiabo, e mais 3 ensaios a cada uma hora do primeiro dia. Após essas 4 análises iniciais, foram realizadas 1 análise por dia durante 7 dias. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Em cada jarro, foram adicionadas quantidades pré-determinadas da solução padrão de coagulante, da solução padrão de auxiliar de floculação, e do alcalinizante, utilizando-se pipeta automática. Esses valores foram fixados em 2,0 ppm para o alcalinizante $Ca(OH)_2$, 2,0 ppm para o coagulante policloreto de alumínio (PAC), e 5 mL do floculante solução de quiabo diluída. A água foi mantida em temperatura ambiente para a realização dos ensaios.

O tempo de mistura rápida (TMR) foi fixado em 1 minuto e o tempo de mistura lenta (TML) foi fixado em 15 minutos, a 120 e 60 rpm, respectivamente. Após os processos de coagulação e floculação, o *Jar Test* foi desligado, e as amostras mantidas em repouso por 15 minutos, para ocorrer a sedimentação do material floculado. Em seguida, foram coletadas amostras da água tratada para realizar sua caracterização, verificando a eficiência do processo, por meio da comparação dos resultados com a água bruta.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA

A água tratada foi caracterizada em relação aos parâmetros cor, turbidez, pH, COT e COD. Para isso é necessário converter o UV_{254} em COT, a partir da equação (1) e o UV_{272} em MOD, a partir da equação (2):

$$\text{COT (mg/L)} = 1,12 + 20,2 UV_{254} \quad (1)$$

(EDZWALD E KAMINSKI, 2009)

$$\text{MOD (mg/L)} = 518.93 UV_{272} + 1.065 \quad (2)$$

(KHAN et al., 2014)

Em que, todos os valores numéricos são constantes da equação, e o UV_{254} e UV_{272} são as variáveis medidas em cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DOS ESPECTROS

Os espectros na região UV-Vis obtidos para as amostras de soluções de quiabo ao longo do tempo são mostrados na Figura 1. Esses espectros passaram por um rearranjo para a forma matemática matricial para possibilitar o tratamento quimiométrico. Nesse sentido, as linhas correspondem às amostras e as colunas referem-se aos valores de absorvância nos diferentes comprimentos de onda.

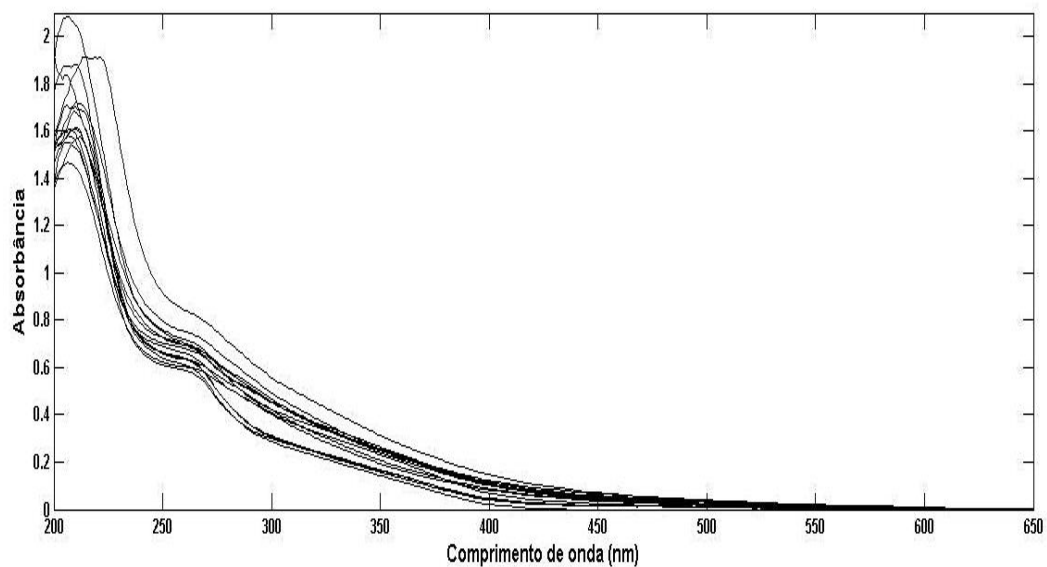


Figura 1 - Espectros UV-Vis das amostras de solução concentrada de quiabo.

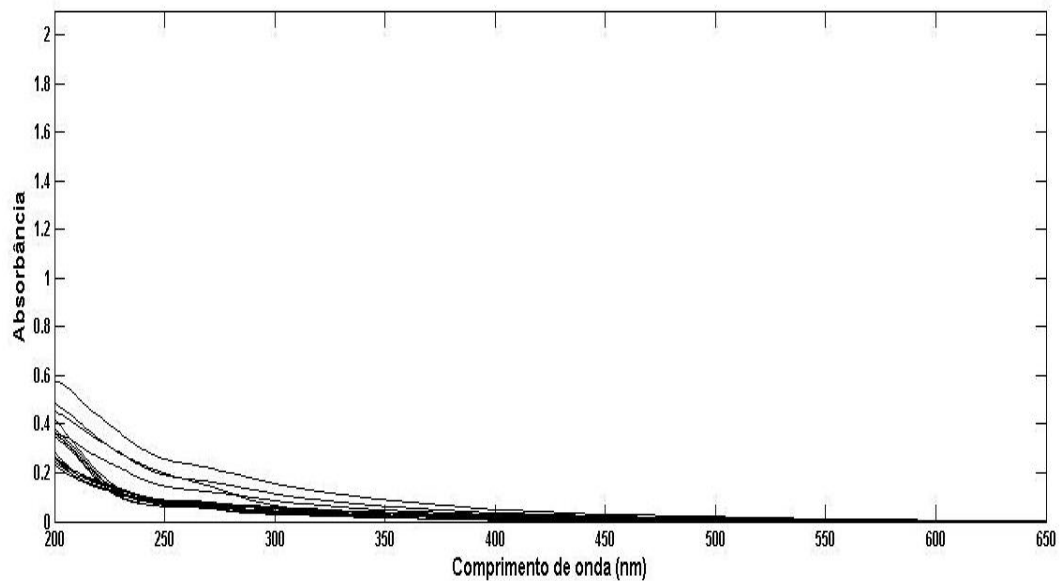


Figura 2 - Espectros UV-Vis das amostras de solução diluída de quiabo.

A PCA aplicada a esses espectros permitiu transformá-los em gráficos informativos com relação às amostras e as suas respectivas variáveis espectrais. As Figuras 3-6 apresentam esses resultados através dos gráficos dos *scores* e *loadings*. Em ambos os casos, duas componentes principais foram responsáveis pela explicação de mais de 90% da variância dos dados. A segunda componente principal, apesar de capturar uma percentagem de variância menor em relação à primeira PC, conforme Tabela 1, foi a responsável por capturar as modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação.

Tabela 1 - Percentagem de variância explicada pela PCA

Componente Principal	% de variância explicada – Solução concentrada	% de variância explicada – Solução diluída
1	67,30	90,55
2	23,43	7,35
Total	90,73	97,90

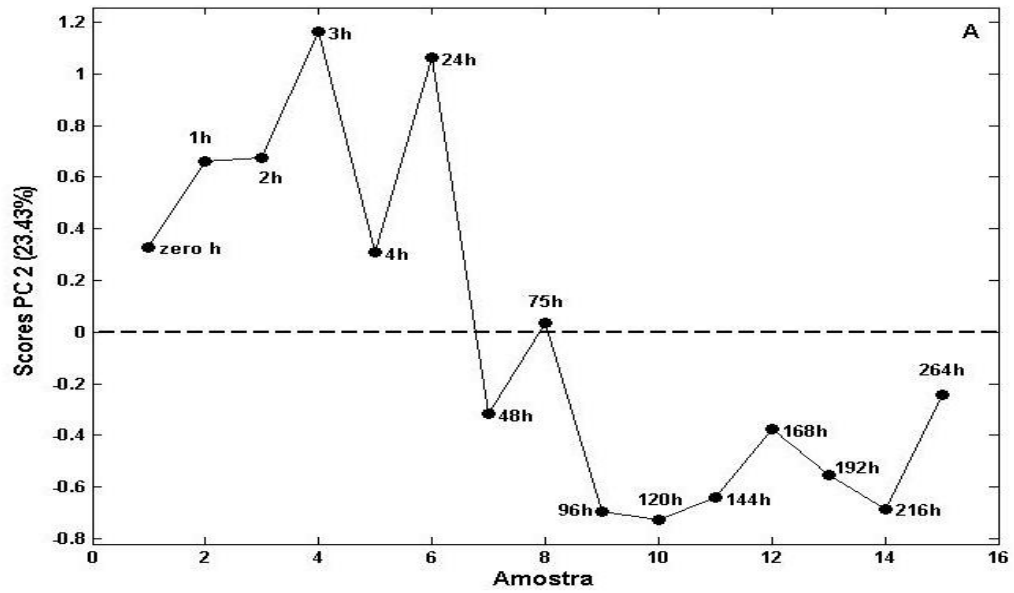


Figura 3 - Resultados da PCA. (A) Scores para a solução concentrada.

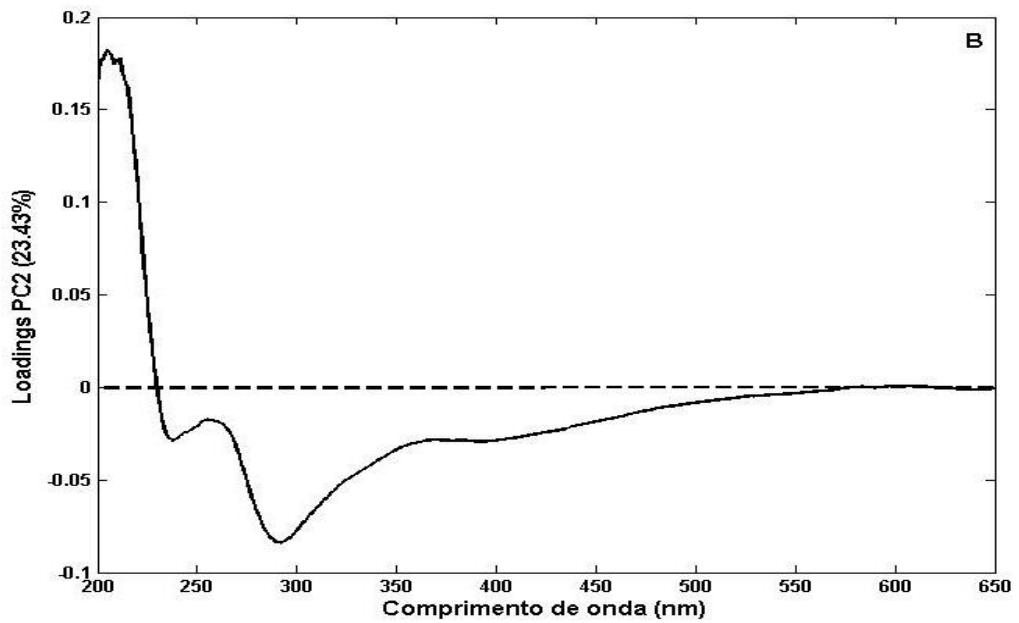


Figura 4 - Resultados da PCA. (B) Loadings para a solução concentrada.

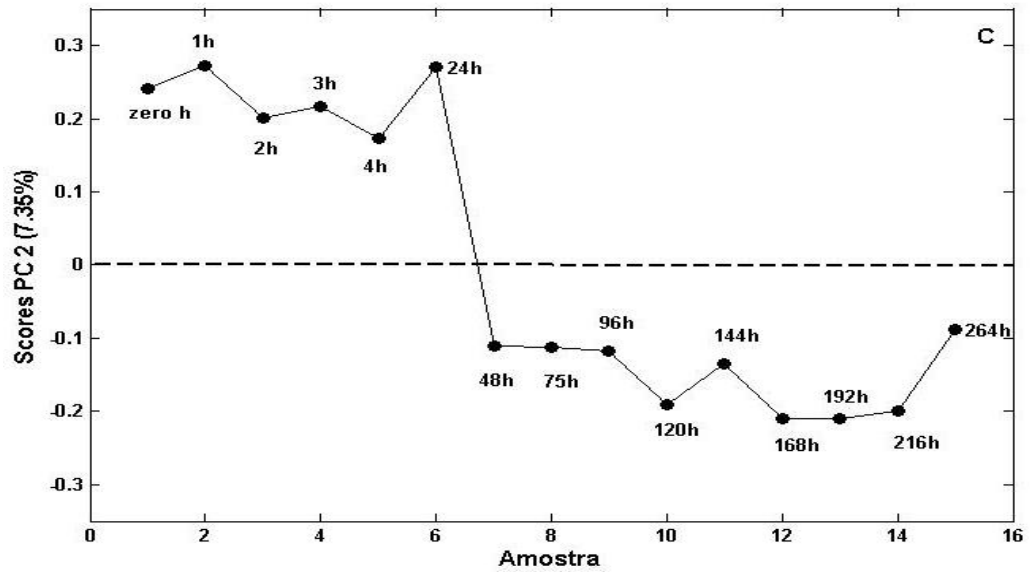


Figura 5 - Resultados da PCA. (C) Scores para a solução diluída.

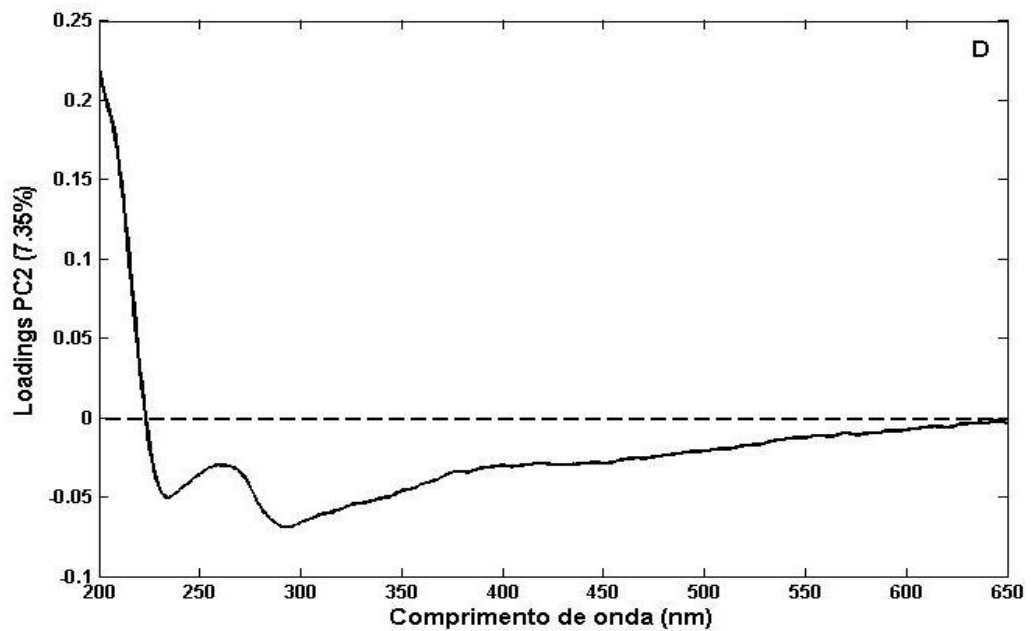


Figura 6 - Resultados da PCA. (D) Loadings para a solução diluída.

Os scores mostraram que, tanto a solução concentrada quanto a solução diluída, permanecem estáveis até 24h após o preparo, conforme parte positiva dos

scores na PC2, representado pela região UV. Com isso, é dito que até o tempo 24h, as amostras são menos influenciadas pela região Vis. Após esse tempo, verifica-se que o comportamento das soluções sofrem mudanças, de acordo com o gráfico dos scores na parte negativa de PC2, representado pela região Vis. Foi possível inferir que após o tempo 48h, houve alteração de cor nas amostras indicando reações químicas no processo de decomposição da solução do quiabo.

Através do gráfico dos *loadings* verificou-se que a região espectral responsável pela distinção das amostras até o tempo de 24h encontra-se entre 200 e 225 nm. No caso das amostras cujos espectros foram coletados com 48h após o preparo e em tempos além deste, a região espectral responsável pela similaridade entre essas amostras encontra-se entre 226 e 650 nm.

Atribui-se as regiões espectrais observadas nos gráficos dos *loadings* às transições eletrônicas que ocorrem na região do UV-Vis devido aos possíveis grupos funcionais presentes. Dessa forma, a região espectral entre 200 e 225 nm é referente a grupos funcionais e moléculas que sofrem transições eletrônicas $n \rightarrow \delta^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ enquanto a região entre 226 e 650 nm é referente à transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. De acordo com as mudanças de energia associadas às transições eletrônicas da Figura 7, observa-se que na região entre 200 e 225 nm ocorrem transições mais energéticas. Por outro lado, transições menos energéticas são observadas na região entre 226 e 650nm.

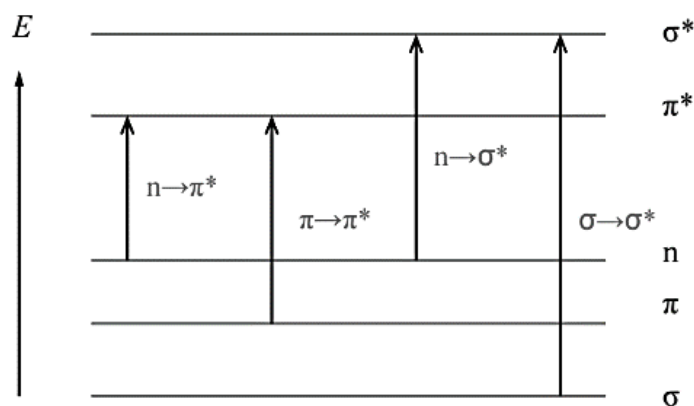


Figura 7 - Mudanças energéticas associadas às transições eletrônicas na região do UV-Vis.

Fonte: Koplík (2015)

Os espectros UV-Vis foram também avaliados com a metodologia de resolução multivariada de curvas MCR-ALS. O primeiro passo consistiu na determinação do posto (*rank*) da matriz de espectros, ou seja, na determinação do número de espécies químicas que contribuem para o sinal espectral. A análise do posto foi realizada através da decomposição em valores singulares (SVD) (MARÇO et al., 2014) e sugeriu a presença de duas espécies diferentes. Para a inicialização do algoritmo MCR-ALS foi empregado o PURE (27) para obtenção das estimativas iniciais de **S**. O PURE, derivado do método SIMPLISMA (*SIMPL*e-to-use *InteractiveS Mixture Analysis*), busca e seleciona a variável mais pura. Como restrições foram empregadas não negatividade para **C** e **S**.

As matrizes, analisadas por meio do método quimiométrico MCR-ALS, possibilitaram a obtenção dos valores de concentração relativa e espectros dos compostos puros, apresentados nas Figuras 8-11.

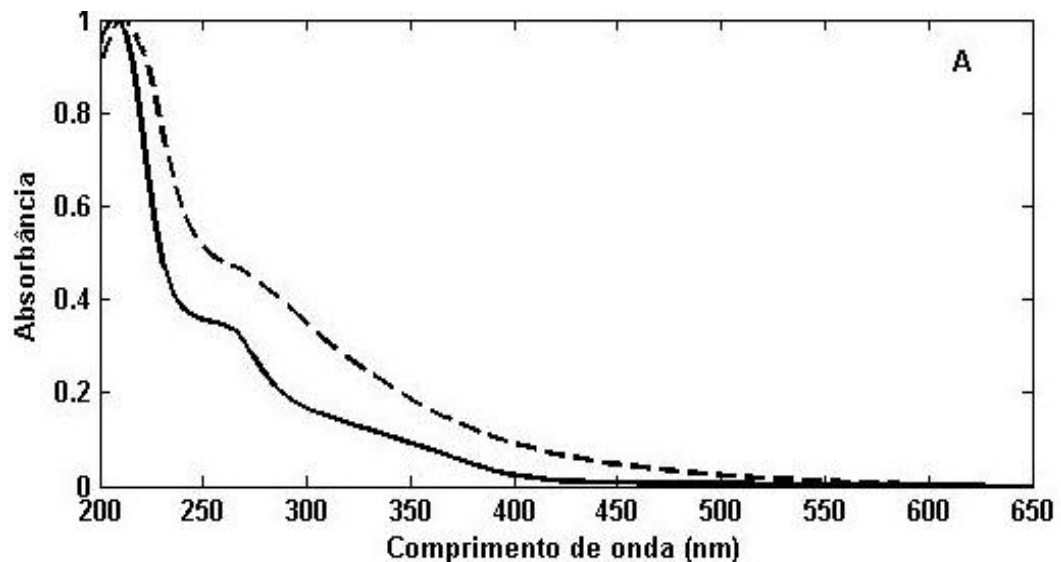


Figura 8 - Resultados do MCR-ALS. (A) Espectros puros obtidos da solução de quiabo concentrada. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.

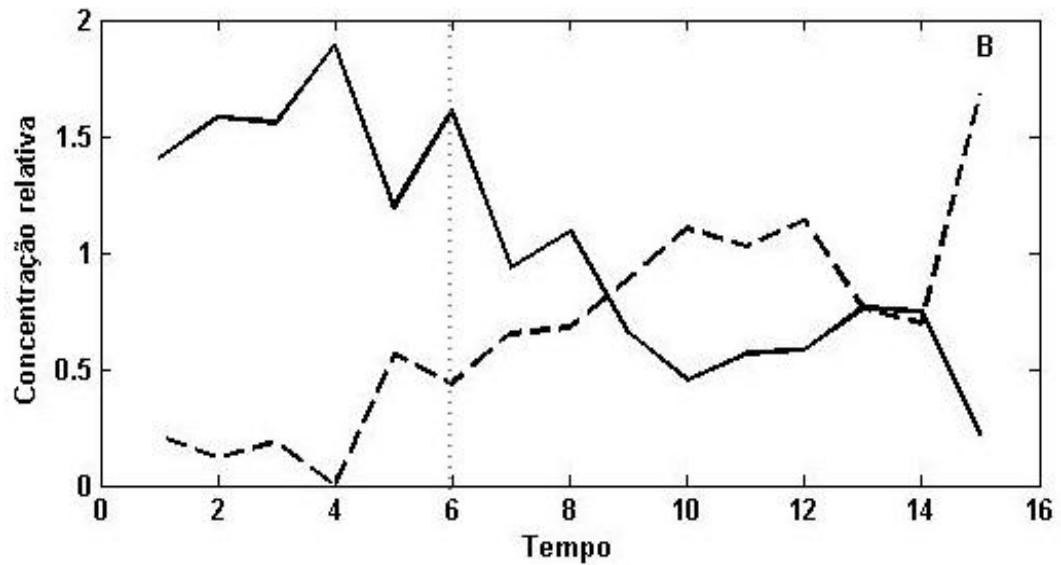


Figura 9 - Resultados do MCR-ALS. (B) Perfil de concentração relativa para os compostos presentes na solução de quiabo concentrada. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.

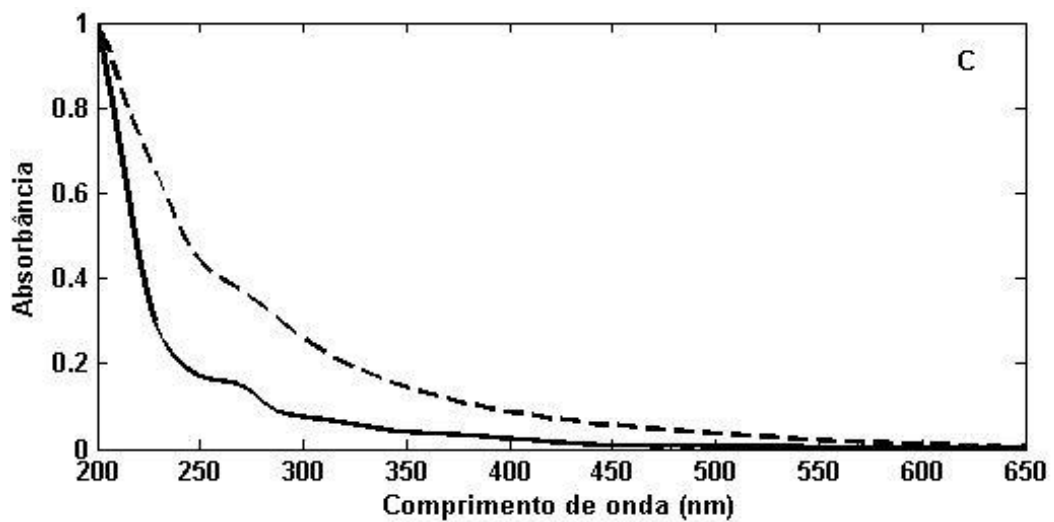


Figura 10 - Resultados do MCR-ALS. (C) Espectros puros obtidos da solução de quiabo diluída. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida.

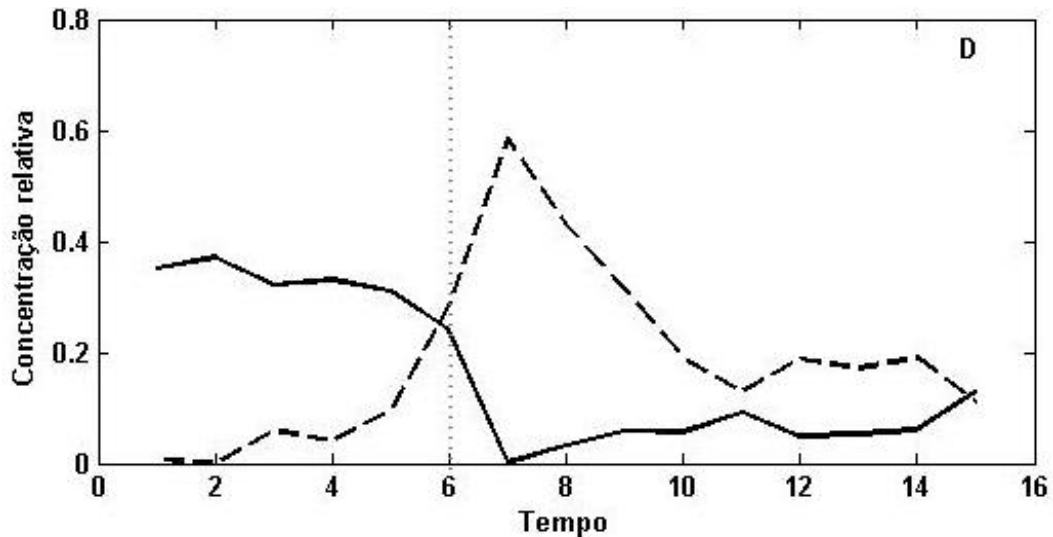


Figura 11 - Resultados do MCR-ALS. (D) Perfil de concentração relativa para os compostos presentes na solução de quiabo diluída. (—) espécie responsável pelas modificações ocorridas em função da degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. (---) espécie desconhecida

Através do perfil de concentração relativa observou-se que em ambos os casos, a partir da amostra número 6 (linha pontilhada vertical) correspondente ao tempo de preparo de 24h inicia-se o processo de degradação dos constituintes do quiabo que promovem a floculação. Verificou-se também o início da formação de uma espécie desconhecida a partir do tempo 3h de preparo da solução, produto de reações químicas dos constituintes do quiabo, no processo de degradação da matéria orgânica da solução. Na solução concentrada a espécie formada mostrou um aumento de concentração crescente ao longo do tempo, enquanto que na solução diluída essa espécie teve um aumento crescente até 48h e logo em seguida começou a sofrer um decréscimo de concentração.

De acordo com um estudo realizado por Santos (2013), o quiabo possui dois elementos principais em sua composição química, que variam sazonalmente interferindo nas concentrações dos nutrientes presentes no vegetal. Através dos métodos quimiométricos, foi possível concluir que no período de maio a junho e dezembro a janeiro, o Fe e Zn apresentaram maiores concentrações, já no período de março a abril, as concentrações de Ca e K foram maiores. Com isso, pode-se

dizer que as duas espécies predominantes no presente estudo são Ca e K, pois as análises foram realizadas no período de março a abril.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Antes de serem iniciados os ensaios no *Jar Test*, foi realizada a caracterização da água bruta coletada na ETA, como base de comparação para a água tratada. Os resultados para os parâmetros cor, turbidez, pH, MOD e COT estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Resultados das análises dos parâmetros de cor, turbidez, pH, COT e MOD.

Parâmetros Analisados	Resultados obtidos
Cor (uC)	170
Turbidez (uT)	62,5
pH	6,15
COT (mg/L)	6,554
MOD (mg/L)	139,62

5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM A SOLUÇÃO DO QUIABO COMO AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO

Os ensaios no *Jar Test* foram realizados em duplicata durante os 7 dias utilizando policloreto de alumínio como coagulante e solução diluída de quiabo como auxiliar de floculação, além da adição de alcalinizante.

As amostras foram analisadas e os resultados foram dispostos em Tabelas e Gráficos para posterior discussão destes.

5.3.1 Cor

Os resultados obtidos para o parâmetro cor durante os ensaios estão apresentados na Tabela 3, em que A1 compreende os valores obtidos na amostra 1, o A2 na amostra 2, e a média é referente a essas duas amostras:

Tabela 3 - Variação do parâmetro cor das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.

Tempo (h)	Amostras (uC)		Média
	A1	A2	
1	11,9	13	12,45
2	12,7	13,1	12,9
3	13,9	13,5	13,7
4	14,1	13,8	12,95
24	15,3	14,9	15,1
48	18,5	19,1	18,8
72	12,5	11,7	24,2
96	13,7	13,3	13,5
120	11,1	10,7	10,9
144	12,5	13,4	12,95

A partir dos valores expostos na Tabela 3 foi possível construir um gráfico que permite verificar a variação das amostras (Figura 12):

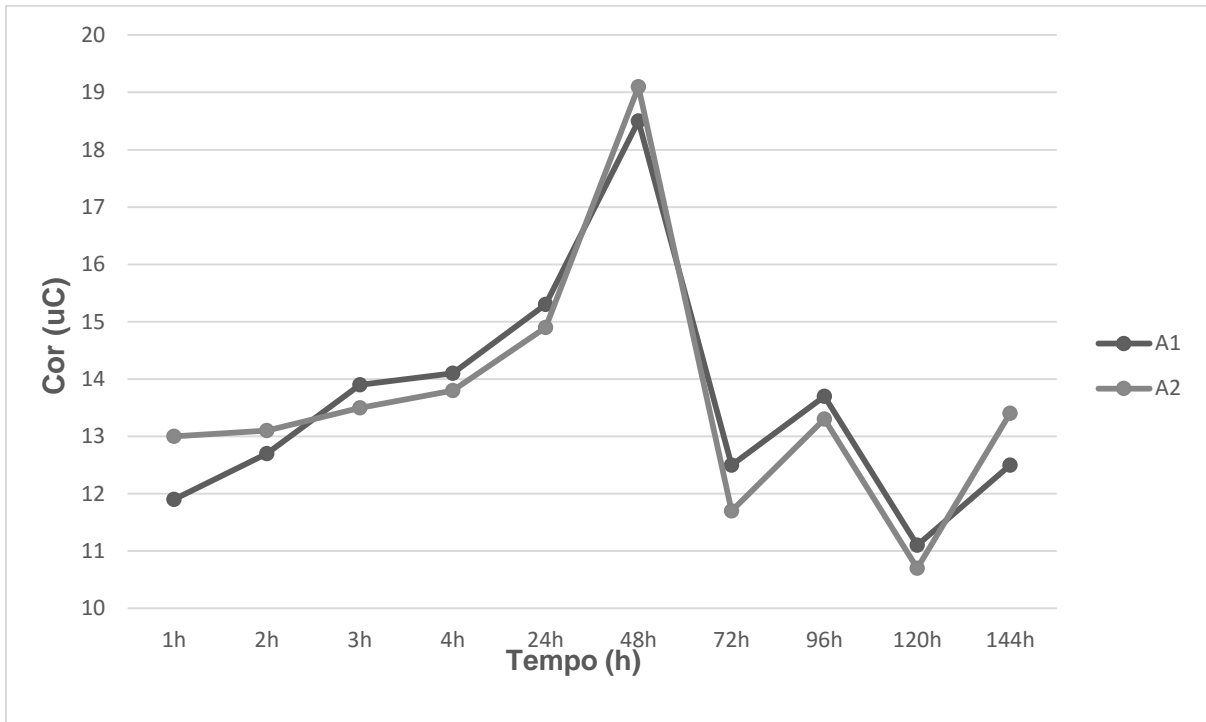


Figura 12 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro cor (uC)

Analisando a Figura 12, pode ser observado que a partir da primeira hora de ensaio até o tempo de 24h, a solução de quiabo proporciona um excelente desempenho como auxiliar de floculação, com valores entre 12,45 e 15,1 uC. Neste intervalo de tempo, a solução se manteve estável, com mudanças mínimas nos valores de cor obtidos ao final do tratamento.

No intervalo de 24h a 72h as amostras sofreram um aumento significativo de cor, que passou de 15,1 uC em 24h à 24,2 uC em 72h. Após as 72h, as amostras apresentaram uma grande oscilação de cor, diminuindo e aumentando até o tempo de 144h, que foi de 12,95 uC, se assemelhando a primeira e segunda hora de análise.

Ao comparar os resultados dos ensaios de tratamento de água com as análises espectrais feitas com a solução de quiabo, observa-se uma semelhança na variação com o decorrer do tempo. Foi possível inferir a partir da observação dos espectros, que a solução se mantém estável até o tempo de 24h e depois passa a

sofrer mudanças, possivelmente formando novos compostos, em sua ação de degradação.

De acordo com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914/11 do Ministério da saúde (Brasil, 2011), o valor máximo permitido de cor na água destinada ao consumo humano é de 15,0 uC, e portanto, a água tratada está dentro do permitido até o tempo 4h (12,95 uC), quase alcançando o tempo de 24h, que foi de 15,1 uC.

5.3.2 Turbidez

Os resultados obtidos para o parâmetro turbidez durante os ensaios estão apresentados na Tabela 3, onde A1 compreende os valores obtidos na amostra 1, o A2 na amostra 2, e a média é referente a essas duas amostras:

Tabela 4 - Variação do parâmetro turbidez das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.

Tempo (h)	Amostras (NTU)		Média
	A1	A2	
1	2,57	2,29	2,43
2	2,81	2,31	2,56
3	2,33	2,06	2,195
4	3,85	2,15	3
24	3,67	2,87	3,27
48	5,96	10,34	8,15
72	3,79	3,46	3,625
96	4,38	2,93	3,655
120	2,98	2,1	2,54
144	3,79	4,32	4,055

A partir dos valores expostos na Tabela 4 foi possível construir um gráfico que permite verificar a variação das amostras (Figura 13):

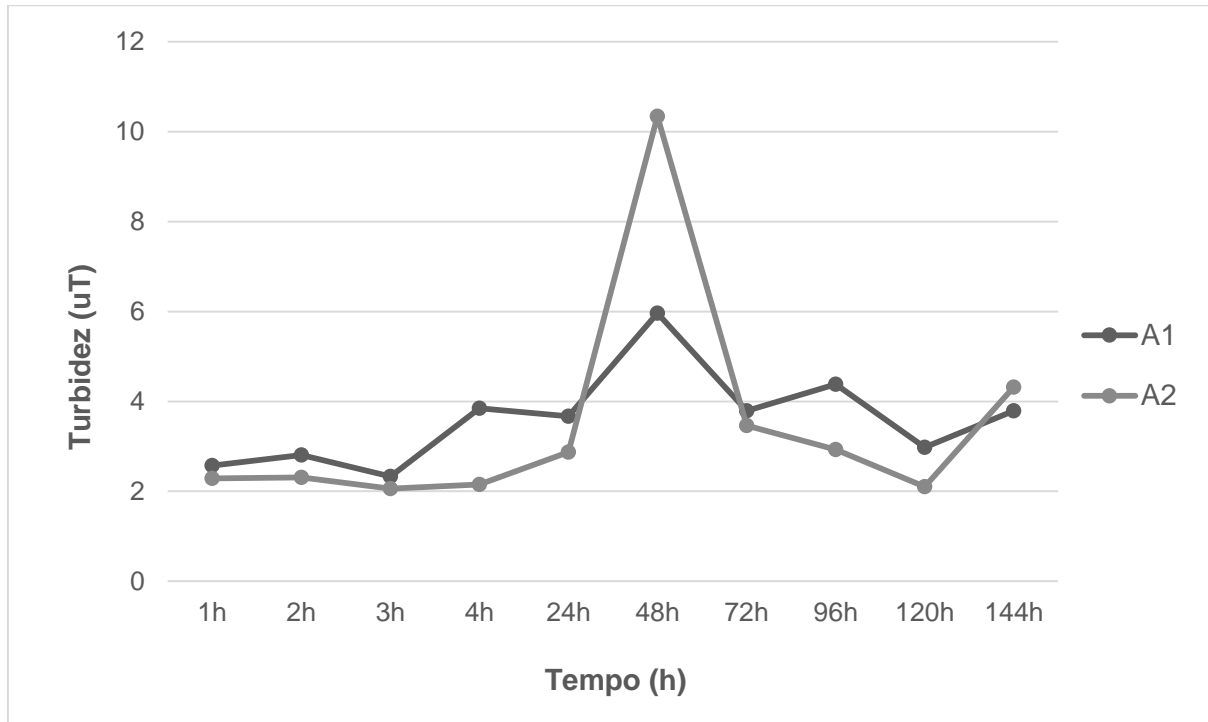


Figura 13 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro turbidez (NTU).

A partir da Figura 13, observa-se que no intervalo de 1h à 24h as amostras obtiveram valores próximos de turbidez, variando de 2,43 NTU na primeira hora e 3,27 NTU em 24h. Em 48h, as amostras apresentaram uma grande elevação de turbidez, com 8,15 NTU. Após esse tempo, os valores decaem até 120h, hora que a turbidez das amostras se aproximam dos valores obtidos em 4h e 24h, aumentando novamente em 144h.

Ao comparar os resultados dos ensaios de tratamento de água com as análises espectrais feitas com a solução de quiabo, observou-se uma semelhança na variação com o decorrer do tempo. Foi possível comprovar em mais um parâmetro, que a solução do quiabo possui ótima aplicação em até 24h, porém após isso, os compostos da solução degradam, e possivelmente formam novos compostos.

De acordo com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914/11 do Ministério da saúde (Brasil, 2011), o valor máximo permitido de turbidez na água destinada ao consumo humano é de 5,0 NTU, e portanto, a água tratada está dentro do permitido até o tempo 24h sendo referente a 3,27 NTU, a partir de 24h o valor de turbidez excede o permitido.

5.3.3 pH

Os resultados obtidos para o parâmetro pH durante os ensaios estão apresentados na Tabela 5, onde A1 compreende os valores obtidos na amostra 1, o A2 na amostra 2, a média é referente a essas duas amostras, e os valores da amostra apenas com o alcalinizante (CA) no início dos ensaios:

Tabela 5 - Variação do parâmetro pH das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.

Tempo (h)	Amostra			CA
	A1	A2	Média	
2	9,6	9,64	9,62	8,9
3	9,25	9,64	9,45	9,01
4	10,1	9,92	10,01	9,61
24	10,81	10,23	10,52	10,14
48	10,5	11,01	10,75	10,6
72	10,21	10,23	10,22	10,2
96	10,14	10,13	10,14	10,04
120	10,46	10,43	10,45	10,34
144	9,61	9,78	9,7	9,85

A partir dos valores expostos na Tabela 5 foi possível construir um gráfico que permite verificar a variação das amostras (Figura 14):

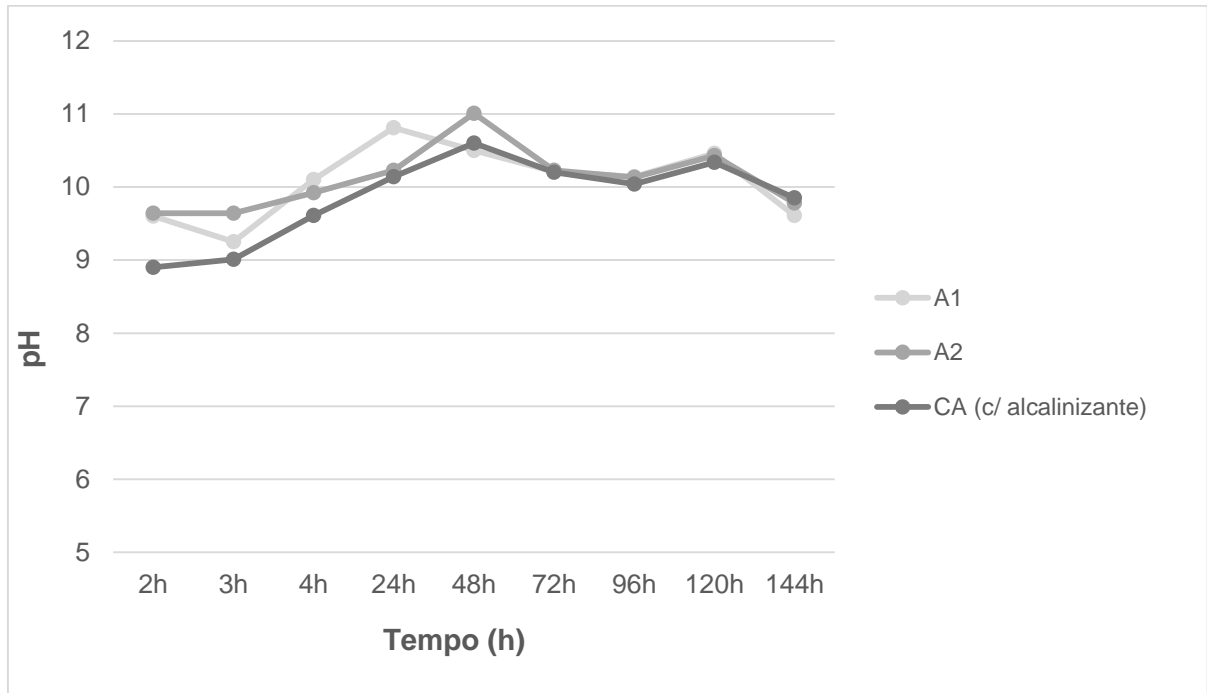


Figura 14 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro pH.

Analisando a Figura 14, pode ser observado que a solução do quiabo e sua vida útil não interferem consideravelmente no pH das amostras, tendo em vista que o valor mínimo foi de 9,64 no tempo 2h e o valor máximo foi de 10,75 no tempo 72h. Possivelmente o tempo 1h apresentaria o menor valor de pH, mas, o parâmetro não foi analisado neste primeiro ensaio.

Ainda buscando comprovar o tempo de vida da solução em comparação com a metodologia de análises espectrais, é visto que a partir da segunda hora de ensaio até o tempo de 24h, o valor de pH aumenta constantemente, apresenta seu máximo em 72h, e após esse tempo, diminui constantemente até o ponto 120h, aumentando novamente em 144h.

De acordo com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2.914/11 do Ministério da saúde (Brasil, 2011), o valor máximo permitido de pH na água destinada ao consumo humano deve estar na faixa de 6,0 a 9,5, e portanto, a água tratada está com os valores excedendo o permitido, com valores maiores que 9,5 desde o tempo 2h que é a primeira hora medida.

5.3.4 COT

Os resultados obtidos para o parâmetro COT durante os ensaios estão apresentados na Tabela 6, em que A1 compreende os valores obtidos na amostra 1, o A2 na amostra 2, e a média é referente a essas duas amostras:

Tabela 6- Variação do parâmetro COT das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.

Tempo (h)	Amostras (mg/L)		Média
	A1	A2	
1	1,484	1,504	1,494
2	1,484	1,504	1,494
3	1,504	1,504	1,504
4	1,524	1,504	1,514
24	1,544	1,564	1,554
48	1,463	1,463	1,463
72	1,504	1,504	1,504
96	1,423	1,403	1,413
120	1,443	1,403	1,423
144	1,524	1,544	1,484

A partir dos valores expostos na Tabela 6 foi possível construir um gráfico que permite verificar a variação das amostras (Figura 15):

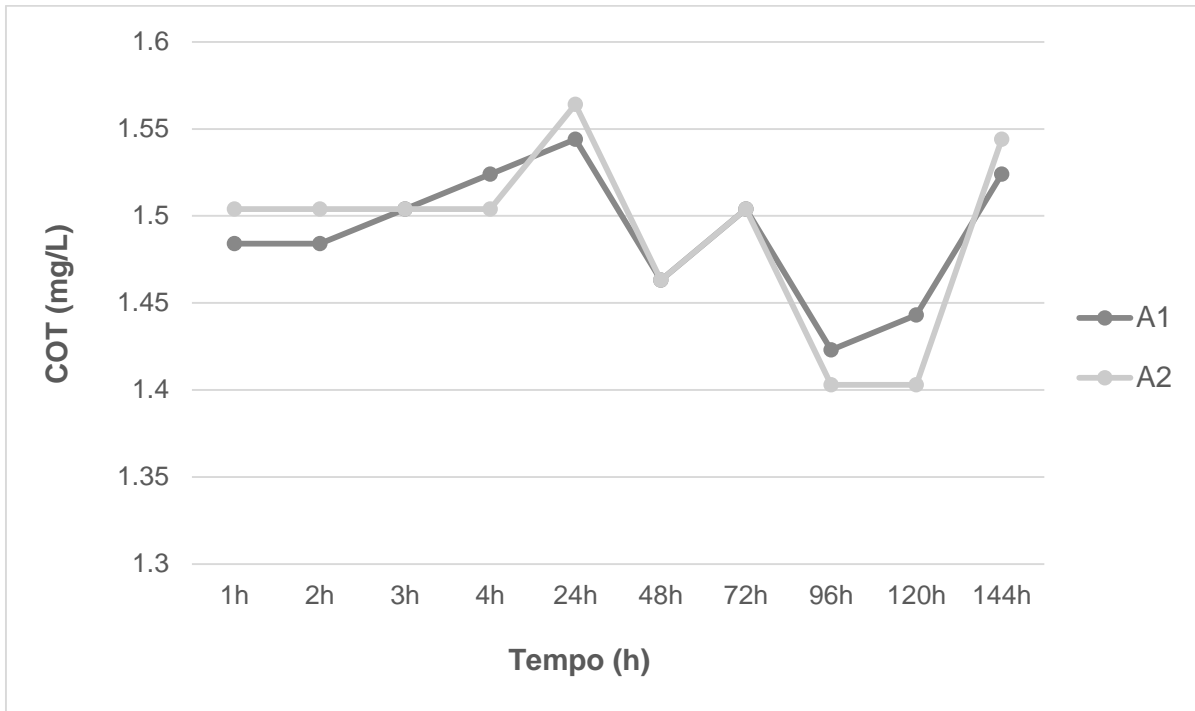


Figura 15 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro COT (mg/L).

De acordo com a Figura 15, pode ser observado que a partir da primeira hora de ensaio até o tempo de 24h, a solução de quiabo proporciona às amostras uma crescente concentração de carbono orgânico total, mesmo que em pequena variação, de 1,494 mg/L em 1h e 1,554 mg/L em 24h.

A variação se torna evidente a partir do tempo 24h, quando decresce até 48h, aumenta até 74h, diminui novamente em 96h e a partir disso, aumenta até 144h. Com isso, é comprovado em comparação as análises espectrais, que a solução se mantém estável até o tempo de 24h e após esse tempo, ela começa a sofrer mudanças, possivelmente formando novos compostos, em sua ação de degradação.

5.3.5 MOD

Os resultados obtidos para o parâmetro MOD durante os ensaios estão apresentados na Tabela 7, em que A1 compreende os valores obtidos na amostra 1, o A2 na amostra 2, e a média é referente a essas duas amostras:

Tabela 7 - Variação do parâmetro MOD das amostras 1 e 2 no decorrer do tempo.

Tempo (h)	Amostra (mg/L)		Média
	A1	A2	
1	9,88	9,37	9,63
2	9,37	8,85	9,11
3	9,88	9,37	9,63
4	10,4	9,37	9,89
24	9,88	9,88	9,88
48	10,4	8,85	9,63
72	11,44	10,92	11,18
96	9,88	9,37	9,89
120	8,33	7,81	8,07
144	9,37	10,4	9,89

A partir dos valores expostos na Tabela 7 foi possível construir um gráfico que permite verificar a variação das amostras (Figura 16):

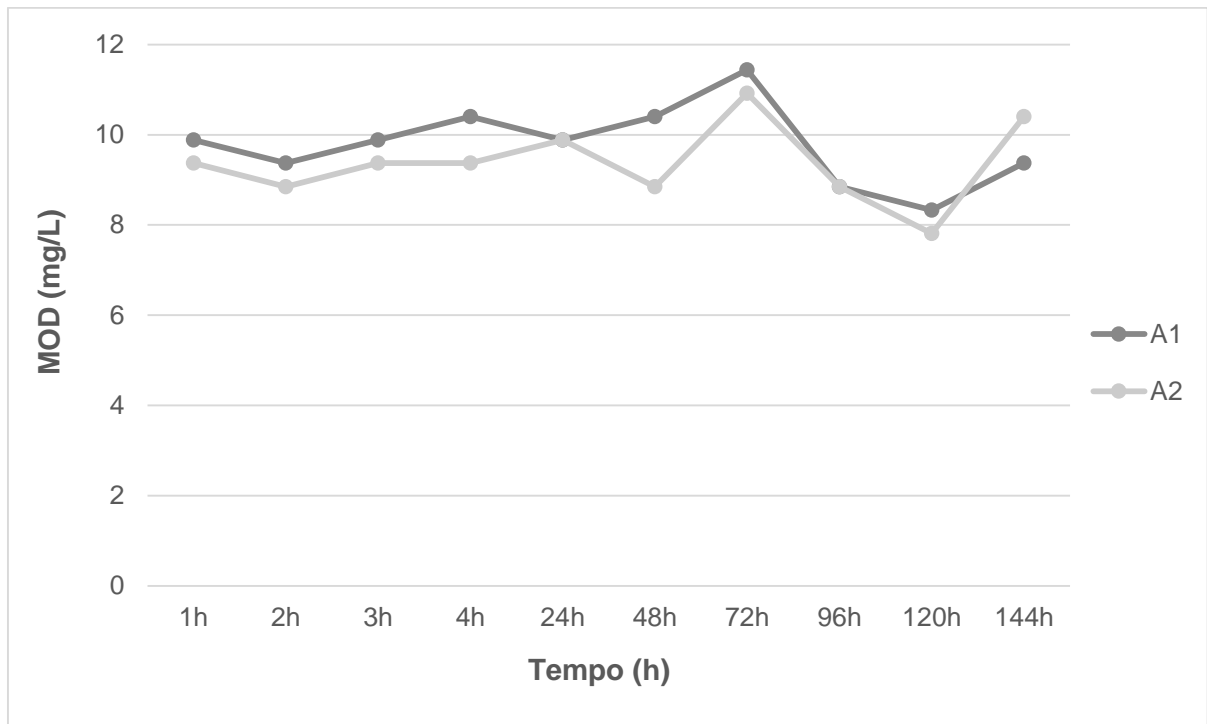


Figura 16 - Resultados dos ensaios de tratamento de água para o parâmetro MOD (mg/L).

Pode ser observado na Figura 16, que a partir da primeira hora de ensaio até o tempo de 24h, a solução de quiabo proporciona um excelente desempenho e se mantém estável, com mudanças mínimas nos valores de carbono orgânico dissolvido obtidos ao final do tratamento.

No intervalo de 48h a 72h as amostras sofreram um aumento significativo no MOD, que passou de 9,63 mg/L em 48h à 11,18 mg/L em 72h. Após as 72h, as amostras apresentaram uma grande oscilação de COD, diminuindo e aumentando até o tempo de 144h, que foi de 9,89 mg/L, se assemelhando a quarta hora de análise.

Após comparar os resultados dos ensaios de tratamento de água com as análises espectrais feitas com a solução de quiabo, conclui-se que a solução se mantém estável até o tempo de 24h e após esse horário, inicia-se o processo de degradação dos constituintes do quiabo, havendo formação de novos compostos desconhecidos na solução.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA TRATADA

Através dos valores referentes a água bruta e água tratada, foi calculado a porcentagem de remoção de cor, turbidez, pH, COT e MOD, e dispostos na Tabela 8:

Tabela 8 - Resultados em porcentagem de remoção de cor, turbidez, pH, COT e MOD no tempo 1h a 24h.

Tempo (h)	Remoção de cor (%)	Remoção de turbidez (%)	Aumento de pH (%) após o tratamento	Aumento de pH (%) com alcalinizante	Remoção de COT (%)	Remoção de MOD (%)
1	92,67	96,11	-	-	77,2	93,1
2	92,41	95,9	56,42	44,71	77,2	93,47
3	91,06	96,49	53,66	46,50	77,05	93,1
4	92,38	95,2	62,76	56,26	76,9	92,91
24	91,11	94,77	71,06	64,88	76,29	92,92

Nota-se, que foi obtido resultados satisfatórios após o tratamento da água com a combinação do coagulante PAC e a solução do quiabo como auxiliar de floculação. A cor e turbidez foram os que melhor apresentaram resultados em sua remoção da água, entre 91% e 96%.

Os estudos de Lima (2007), mostraram uma remoção de turbidez de 92% para o uso do polímero natural do quiabo em conjunto com o coagulante PAC, já no estudo de Silva (2012), a remoção de turbidez foi de 94%. No estudo de Ritter (2013), por sua vez, foi obtido uma remoção de 65% de cor e 96,6% de turbidez para uma concentração de 3,0 ppm de quiabo.

O pH variou com o tempo, de 53% no início à 71% correspondentes após ao tratamento, e de 44% a 65% correspondentes ao aumento apenas com a adição de alcalinizante na água. Esses números mostram, que o uso da solução do quiabo auxilia apenas em partes na variação de pH, sendo que boa parte da variação

ocorre no momento em que o alcalinizante é adicionado. Provavelmente não ocorre grandes variações no pH pois os ácidos orgânicos presentes na solução de quiabo são ácidos fracos.

No estudo de Anastasakis, Kalderis e Diamadopoulos (2009), não houve mudança no pH durante os processos de tratamento e variações experimentais, provavelmente porque não foi utilizado alcalinizante no processo de tratamento, indicando que o coagulante e floculante por si só não influenciam nos valores de pH.

O COT apresentou um percentual de remoção, entre 76% e 77%, e o MOD uma remoção de 92% a 93,5%. Estes valores indicam que no tempo em que a solução do quiabo permanece estável, não há acúmulo de matéria orgânica proveniente da solução floculante na água, pois não foi observado aumento nos níveis de matéria orgânica dissolvida e nem carbono orgânico total, pelo contrário, a solução demonstra um ótimo desempenho, auxiliando na remoção destes parâmetros.

A partir desses resultados, nota-se que é possível utilizar em conjunto o quiabo como auxiliar de floculação, acarretando em uma diminuição dos problemas ambientais e de saúde, por envolver, o uso de grandes quantidades de coagulantes a base de alumínio, que se acumulam no organismo dos seres humanos e na natureza.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados, é possível verificar que o *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench é um polímero natural que pode ser utilizado como auxiliar de floculação, porém, degrada em um período curto de tempo por se tratar de uma solução orgânica. A partir das análises quimiométricas dos dados, foi visto que as soluções tanto concentrada quanto diluída, permaneceram estáveis até o período de 24h e após isso, foi iniciado o processo de degradação com formação de outros compostos na solução.

Os ensaios de tratamento de água possibilitaram comprovar que essas variações na composição química da solução interferem no tratamento, pois até o tempo de 24h, os valores para os parâmetros cor, turbidez, pH, COT e MOD permaneceram estáveis e após esse tempo, houve uma grande variação nos valores.

Verificou-se também que houve uma redução significativa de todos os parâmetros analisados, sendo que a cor e turbidez foram os que melhor representaram essa redução. O pH, por sua vez, foi o parâmetro com menores reduções, sendo explicado pelo fato de que a solução do quiabo em si não influencia no pH da água.

Além disso, ao comparar os valores de cor, turbidez e pH da água tratada com os valores permitidos para consumo humano descritos na Portaria 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, tem-se que a cor e turbidez estão dentro do permitido e o apenas o pH está um pouco elevado. Indica-se uma mudança na quantidade de alcalinizante utilizado no tratamento.

Por fim, foi verificado que o uso do quiabo como auxiliar de floculação em conjunto ao coagulante químico (PAC), apresentou ótimos resultados, sendo possível utilizar esta combinação nos tratamento de água. Em consequência à diminuição do coagulante químico no tratamento, tem-se uma redução do metal acumulado no organismo dos seres humanos e na natureza, diminuindo assim, os problemas de saúde e ambientais associados a esse acúmulo.

REFERÊNCIAS

ANASTASAKIS, Konstantinos; KALDERIS, Dimitrios; DIAMADOPOULOS, Evan. Flocculation behavior of mallow and okra mucilage in treating wastewater. **Desalination**, v. 249, p. 786–791, out. 2009.

ARAPITSAS, Panagiotis. Identification and quantification of polyphenolic compounds from okra seeds and skins. **Food Chemistry**, Sesto Fiorentino, Itália, v. 110, p. 1041–1045, mar. 2008.

ARAÚJO, Wagner O.; COELHO, Clarimar J. **Análise de Componentes Principais (PCA)**. Relatório Técnico (Mestrado em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente), Centro Universitário de Anápolis, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da União. Brasília, 14 dez. 2011.

BONDY, Stephen C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. **Neuro Toxicology**, 27 mai. 2010, p. 575–581.

CASALE, Monica et al. Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, 1 dez. 2006, p. 360–366.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Conama nº 357 Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005.

CURTI, Suzana M. M. **Desenvolvimento de um método analítico para quantificação de resíduos de carbendazim em sucos de laranjas**. 2014. 25 f. Dissertação (Bacharelado em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

CURTI, Suzana. M. M.; VALDERRAMA, Patrícia.; MARCO, Paulo. H.; RIBEIRO, Géssica. M. Carbendazim quantification in orange juice by UV-Vis spectroscopy and multivariate curve resolution. In: Euroanalysis XVIII, 2015, Bordeaux. Euroanalysis XVIII, 2015.

DASZYKOWSKI, Michal; WALCZAK, Beata. Use and abuse of chemometrics in chromatography. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 1081-1096, 2006.

DE JUAN, Anna.; TAULER, Romà. Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 195-210, dez. 2003.

EDZWALD, James K.; KAMINSKI, Gary S. **A practical method for water plants to select coagulant dosing**. Journal New England Water Works Association – NEWWA, 2009. Disponível em <<http://www.cec-online.com/site/technical/coagdose.pdf>>. Acesso em 10 de maio de 2016.

GALO, André L.; COLOMBO, Márcio F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 488-492, jan. 2009.

GONÇALVES, Rhayanna P.; MARÇO, Paulo H; VALDERRAMA, Patrícia. Degradação térmica de tocoferol e produtos de oxidação em diferentes classes de azeite de oliva utilizando espectroscopia UV-Vis e MCR-ALS. **Química Nova**, Campinas, v.38, n.6, p.864-867, abr. 2015.

GONÇALVES, Rhayanna P.; MARÇO, Paulo H; VALDERRAMA, Patrícia. Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics. **Food Chemistry**, Sesto Fiorentino, Itália, v. 163, p. 83–86, mai. 2014.

JAUMOT, Joaquim; DE JUAN, Anna; TAULER, Romà. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 140, p. 1-12, jan.2015.

KHAN, Shamshad et al. Estimation of Concentration of Dissolved Organic Matter from Sediment by using UV–Visible Spectrophotometer. **International Journal of Environmental Pollution and Remediation**, 2014, p. 24-29.

KOPLÍK, Richard. **Ultraviolet and visible spectrometry**. Advanced strategies in food analysis. Disponível em: http://web.vscht.cz/~poustkaj/EN%20ASFA%20AU%20Koplík%20UV_VIS_spectrometry.pdf. Acesso em: mar, 2016.

LIMA, Guilherme J. de A. **Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto.** 2007.154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LEE, Chai S. et al. Optimisation of extraction and sludge dewatering efficiencies of bio-flocculants extracted from *Abelmoschus esculentus* (okra). **Journal of Environmental Management**, mai. 2015, p. 320-325.

LEE, Chai S.; ROBINSON, John R.; CHONG, Mei F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, mai. 2014, p. 489–508.

MARÇO, Paulo H. et al. Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from *Hibiscus acetosella*. **Food Chemistry**, Sesto Fiorentino, Itália, v. 125, p. 1020-1027, 2011.

MARÇO, Paulo H. et al. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, Campinas, v.37, n.9, p.1525-1532, jul. 2014.

MORAES, Danielle S. L.; JORDÃO, Berenice Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Saúde Pública**, v.36, n. 3, p. 370-374, 2002.

NOGUEIRA, Fabíola C. B. **Sementes de moringa e pó de quiabo no tratamento de efluente sanitário.** 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade José do Rosário Vellano, Alfenas, 2012.

OTTO, Mathias. **Chemometrics.** 1. ed. Weinheim: Wiley, 1999.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** 2001. 233 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RICHTER, Carlos A. **Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento.** 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009.

RITTER, Cíntia M. **Estudo da utilização de polímeros naturais *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench (Malvaceae) e *Moringa oleifera* LAM (Moringaceae) no tratamento de água de abastecimento.** 2013. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

ROCHA, Joecildo F.; PIMENTEL, Rafael R.; MACHADO, Silvia R. Estruturas secretoras de mucilagem em *Hibiscus pernambucensis* Arruda (Malvaceae): distribuição, caracterização morfoanatômica e histoquímica. **Acta Botanica Brasilica**, Belo Horizonte, v. 25, n. 4, p. 751-763, ago. 2011.

SANTOS, Ivanice F. dos. **Determinação e avaliação quimiométrica da composição mineral do *abelmoschus esculentus* I comercializados na cidade de Salvador.** 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de pós-graduação de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

SILVA, André L. B. B. e; SILVA, Emerson O. da S. **Conhecendo materiais poliméricos.** Grupo de pesquisa em novos materiais, Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

SILVA, Juliane da S. e. **Estudo da utilização de polímeros naturais como auxiliares de floculação no tratamento de água para fins industriais.** 2012. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

TAKAOKA, Aline T. A. B. et al. Coagulation–flocculation process with ultrafiltered saline extract of *Moringa oleifera* for the treatment of surface water. **Chemical Engineering Journal**, 17 abr. 2015, p.166–173.

TAULER, Romà. Multivariate curve resolution applied to second order data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 30, n. 1, p. 133-146, 1995.

TRIPATHY, Tridib; DE, Bhudeb R. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. **Journal of Physical Sciences**, 8 dez. 2006, p. 93 – 127.

VALDERRAMA, Leonardo et al. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova**, Campinas, aceito em 01 set. 2015.

VALDERRAMA, Patrícia; BRAGA, Jez W.B.; POPPI, Ronei J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, Campinas, v.32, n.5, p.1278-1287, mai. 2009.

WOLD, Svante; ESBENSEN, Kim; GELADI, Paul. Principal Component Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 2, n. 1-3, p. 37-52, ago. 1987.