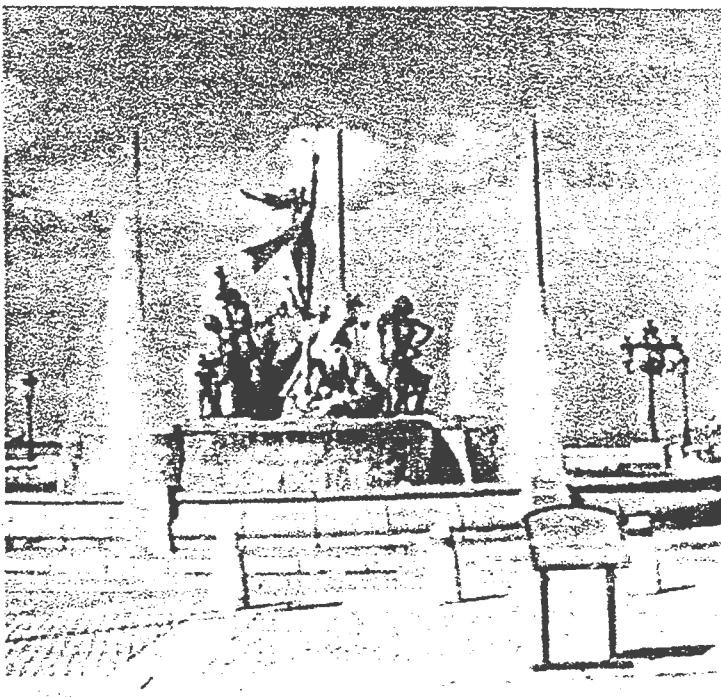
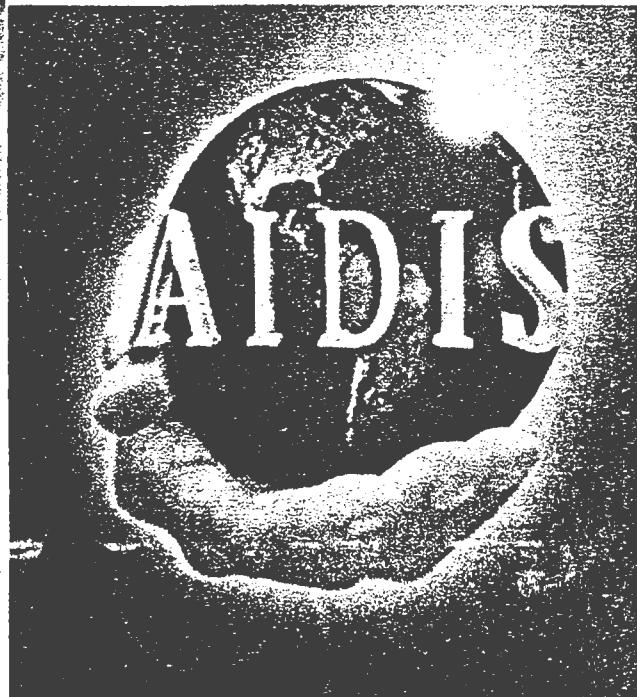


XXIX CONGRESO INTERAMERICANO DE
INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL

22 al 27 de agosto de 2004, San Juan, Puerto Rico



**FORJANDO EL AMBIENTE
QUE COMPARTIMOS...**





São Paulo

**XXIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y
Ambiental**

22 al 26 de agosto 2004

San Juan - Puerto Rico.

SHS
23
09
04

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS ETAPAS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Sandro Xavier de Campos (*)
Doutorando no Departamento de Hidráulica e Saneamento
Escola de Engenharia de São Carlos
Universidade de São Paulo (EESC – USP)
Mestre em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

C 198 i



Eny Maria Vieira
Instituto de Química São Carlos -Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

Sérgio Marcos Sanches
Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP).

Sandra Zago Falone
Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP).

Júlio Tropino
Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP).

Luiz Di Bernardo
Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP).

(*) Endereço: Instituto de Química de São Carlos – USP- Av. Trabalhador São-carlense- 400. São Carlos – SP. .
CEP: 13566-590. Brasil. Telefone: (55)- 16- 2739446- Fax: (55)- 16- 2739985-E-mail: campos@sc.usp.br.

RESUMO

No presente trabalho foi estudado como, substâncias húmicas (SH) de diferentes tamanhos moleculares (>100 kDa, $30 - 100$ kDa e <30 kDa) e diferentes características estruturais, usadas na preparação de águas sintéticas de cor alta (100 uH), poderiam influenciar nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de águas de abastecimento. Verificou-se por meio dos resultados do fracionamento em membranas de ultrafiltração, que as SH filtradas apresentam a maior porcentagem de carbono na fração de maior tamanho molecular (> 100 kDa), que representa cerca de 75 % de toda a amostra. Observou-se nos resultados comparativos de remoção da cor aparente, que a água preparada com a fração de maior tamanho molecular (>100 kDa), apresentou as maiores porcentagens de remoção para todas as dosagens de coagulante utilizadas. Os resultados de ultravioleta/ visível (UV/VIS), por meio da razão E_2/E_3 , demonstrou que quanto maior o tamanho molecular das SH maior é seu grau de aromaticidade (maior é o número de anéis aromáticos presentes na amostra). Os valores encontrados em relação à porcentagem de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio nas amostras de SH mostraram que com a diminuição do tamanho molecular maior é a porcentagem de oxigênio presente. Esses resultados indicaram que quanto maior foi tamanho molecular, maior foi o número de anéis aromáticos e menor foi à porcentagem de oxigênio presente nas frações de diferentes tamanhos moleculares das SH, maior foi à eficiência da coagulação, floculação e sedimentação na remoção da cor aparente.

PALAVRAS- CHAVE: Substâncias húmicas, tratamento de água, características estruturais

1394017
ta sc

8 p.

INTRODUÇÃO

A água contém substâncias que variam amplamente em sua origem, concentração e características. Grande parte dessas substâncias é de natureza orgânica e entre essas as substâncias húmicas (SH) são as que mais predominam. Essas SH são uma mistura complexa de moléculas encontradas em solos, sedimentos e águas em toda superfície terrestre, com altas massas molares, semelhantes entre si e formadas pelas alterações bióticas e abióticas de plantas e animais. As SH podem ser transportadas para as águas naturais por processos de lixiviação, escoamento ou ainda podem ser formadas no meio aquático por decomposição de plantas e organismos, correspondendo com cerca de 50-70 % de toda matéria orgânica natural (MON) presente (AIKEN, 1984). Desta forma são as principais responsáveis pela cor nas águas naturais, o que justifica sua utilização como substrato para estudos de tratabilidade de água, visando a sua remoção.

Nos últimos anos as pesquisas com tratamento de água têm sido cada vez mais intensificadas, nas quais já se descobriu que uma remoção deficiente destas SH pode ocasionar diversos problemas como:

- 1- podem servir como substrato para o crescimento de microorganismos;
- 2- servir de proteção para algumas espécies de bactérias, reduzindo a eficiência dos processos de desinfecção;
- 3- complexar com metais pesados tais como Fe, Mn, Pb e outros, dificultando a remoção destes;
- 4- provocar corrosão em tubulações;
- 5- quando reagem com cloro, produzem substâncias com sabor e odor desagradáveis, algumas das quais são tóxicas e potencialmente cancerígenas.

Processos envolvendo coagulação com sais de alumínio, ferro e polieletrólitos, utilização de membranas como, ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração, oxidação/biofiltração e sorção das SH em resinas de troca iônica e carvão ativado tem sido extensivamente estudados como forma de remoção das SH de águas naturais (WATER SCIENCE & TECHNOLOGY, 1999). Entretanto grande parte dessas pesquisas tem enfoque no processo de remoção e não as influências provocadas pelas diferentes características estruturais dessas SH responsáveis pela cor das águas.

A presença de grupos funcionais, maior ou menor concentração de cadeias aromáticas podem influenciar na eficiência de remoção das SH, assim como a grande variação de seus tamanhos moleculares. Para isso, o emprego de diferentes técnicas analíticas (análise elementar em relação aos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), ultravioleta/ visível (UV/Vis), ultrafiltração, entre outras) é de grande importância para o conhecimento dessas propriedades e ajudam a melhorar o entendimento dos resultados encontrados nas etapas envolvidas no tratamento de água empregando-se coagulação, floculação e sedimentação.

Assim, estudos que visam relacionar como essas diferentes características estruturais, desse material responsável pela coloração de águas naturais, podem influenciar na eficiência de sua remoção são de suma importância para o futuro das pesquisas.

OBJETIVOS

- Estudar a remoção de cor alta (100 uH) de águas preparadas com SH de diferentes tamanhos moleculares e diferentes propriedades estruturais.
- Verificar como essas diferentes características estruturais influenciam nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água.

PARTE EXPERIMENTAL

Extração das SH utilizadas

Para a coloração das águas de estudo foram utilizadas SH extraídas de turfa coletada junto às margens do rio Mogi-Guaçu utilizando-se o seguinte procedimento (adaptado de ROSA et al. 2000):

- extração em solução 0,5 mol/L de hidróxido de potássio (KOH);
- tempo de agitação de 4 horas;
- razão turfa/extrator 1:20 (m/v);
- temperatura ambiente (22- 27 °C);
- decantação pôr 48 horas;
- diálise até teste negativo para cloreto com AgNO_3 .

Fracionamento das SH em diferentes tamanhos moleculares

As SH, depois de extraídas, foram diluídas para concentração de 1,0 mg mL^{-1} e posteriormente filtradas. Inicialmente foi usado papel de filtro grosso (3 μm) e depois membranas de 0,45 μm da marca Millipore com diâmetro de 90 mm. A amostra foi fracionada nas faixas de tamanho molecular > 100 kDa, 30- 100 kDa, <30 kDa, utilizando-se o equipamento de Ultrafiltração (Vivaflow 50), equipado com bomba peristáltica e duas membranas em paralelo de *polyethersulfone*. Para o fracionamento em diferentes tamanhos moleculares foi adotado o método de concentração da amostra (DUARTE et al., 2001). A vazão máxima utilizada foi de até 300 mL min^{-1} com 1,5 bar de pressão.

Liofilização das amostras

Para a realização das caracterizações foi necessário liofilizar cerca de 100 mL de cada fração de diferente tamanho molecular. As liofilizações foram feitas em um equipamento da marca Edwards, modelo F101-02-000.

Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD)

Para verificar a distribuição do COD em relação aos diferentes tamanhos moleculares das SH e assim, estimar a porcentagem de cada tamanho na amostra de SH, foi utilizado um equipamento de carbono orgânico total TOC- V CPH/CPN/P da Shimadzu.

Análise elementar

As análises químicas elementares das frações das SH de diferentes tamanhos moleculares, foram feitas utilizando-se um aparelho CHNS-O da marca Fisons, EA 1108. As porcentagens dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) foram obtidas diretamente e o elemento oxigênio (O) foi obtido por diferença.

Análises de Ultra Violeta-Visível (UV/Vis)

Para as análises de UV/Vis das frações das SH de diferentes tamanhos moleculares, foi utilizado um equipamento Hitachi modelo U3501. Dissolveu-se uma pequena quantidade de cada fração das SH em 10 mL de solução de NaHCO_3 0,05 mol/L e determinaram-se as razões entre as absorbâncias 250 nm e 365 nm (E_2/E_3).

Preparação das águas de estudo para realização dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação

Devido o principal interesse do trabalho ser o de verificar a influência de diferentes tamanhos moleculares das SH nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação, resolveu-se preparar as águas de estudo apenas com as frações das SH, sem adicionar qualquer outro interferente como por exemplo caolinita, para aumentar a turbidez.

Foram preparadas 3 águas de estudo, uma com cada fração de diferente tamanho molecular (>100kDa, 30-100 kDa e <30kDa). Cada água foi preparada com quantidade das SH suficiente para se ter cor aparente de $100 \pm 5 \text{ uH}$. Foram também monitorados os parâmetros, temperatura, turbidez, pH, alcalinidade e condutividade.

As águas de estudo foram preparadas adicionando-se as amostras de SH a água do poço artesiano da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), sendo suas principais características físicas e químicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Principais características físicas e químicas da água do poço artesiano da EESC.

Parâmetros analisados	Valores
Turbidez (uT)	0,2
Cor aparente (uH)	<1
pH	6,56-6,63
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	23,63
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	15,45
Número de partículas (μm)	<1
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	1,9
Condutividade elétrica (μs cm ⁻¹)	45
Ferro (mg L ⁻¹)	ND
Manganês (mg L ⁻¹)	ND
Zinco (mg L ⁻¹)	0,017
Cromo (mg L ⁻¹)	ND
Cadmio (mg L ⁻¹)	0,001
Níquel (mg L ⁻¹)	ND
Chumbo (mg L ⁻¹)	ND
Cobre (mg L ⁻¹)	0,029
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,01

ND- não detectável

Com o intuito de verificar a influência das SH de diferentes tamanhos moleculares nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação, foram realizados oito ensaios comparativos. Os valores das dosagens de coagulante (Al₂(SO₄)₃ x 14,3 H₂O) estudados foram 16, 20, 22, 24, 26, 28, 30 e 32 mg L⁻¹. Após a mistura rápida foram coletadas amostras para a medida do pH de coagulação e após a velocidade de sedimentação foram feitas medidas da cor remanescente. Para a medida da cor foi utilizado o método sugerido no “Standard Methods” (1998) por espectrofotometria. Para cada dosagem foram realizados ensaios com pH de coagulação entre 6,5- 6,80. Os resultados foram obtidos em triplicata. Os parâmetros físicos dos ensaios são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros físicos adotados nos ensaios.

Parâmetros Físicos	Valores
Tempo de mistura rápida (Tmr)	5 s
Gradiente na mistura rápida (Gmr)	1000 s ⁻¹
Tempo de floculação (Tf)	30 min
Gradiente de floculação (Gf)	15 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação (Vs)	0,5 cm min ⁻¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição do COD

A Figura 1 apresenta a porcentagem de cada tamanho molecular na amostra de SH extraída em relação à distribuição do COD.

Verifica-se na Figura 1 que a maior porcentagem do COD, após a amostra de SH ter sido filtrada em membrana de 0,45 μm e fracionada em diferentes tamanhos moleculares encontra-se em >100 kDa, com cerca de 75 %. Este fato demonstra que SH extraídas de turfa são formadas principalmente por AH, o qual, possui estrutura mais

condensada, com maior número de agregados moleculares ligados e massas molares que podem atingir centenas de milhares de Dalton (SWIFT, 1985; WERSHAW e AIKEN, 1985).

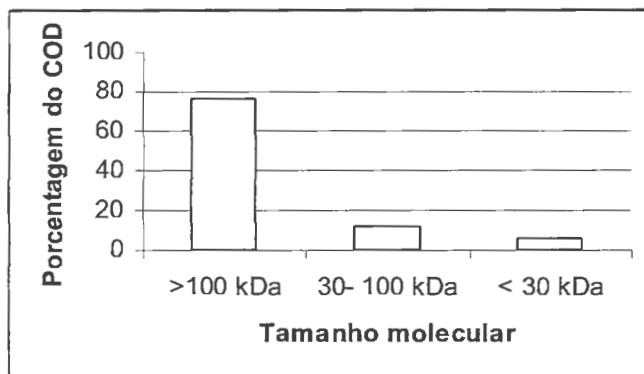


Figura 1- Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferente tamanho molecular das SH.

Resultados da análise elementar

A Tabela 3 apresenta os resultados da composição elementar das frações de diferentes tamanhos moleculares das SH e as razões atômicas entre os elementos.

Tabela 3- Composição elementar das frações de diferentes tamanhos moleculares das SH e as razões atômicas dos elementos

Frações	Massa %				Razões atômicas		
	C	H	N	O*	H/C	O/C	C/N
>100 kDa	44,40	4,41	1,98	49,21	1,19	0,83	26,43
30-100 kDa	36,07	4,15	1,71	58,07	1,38	1,21	25,00
<30 kDa	26,53	3,74	1,11	68,62	1,69	1,94	27,62

Observa-se na Tabela 3 que os valores da composição elementar e das razões atômicas foram diferentes em todas as frações. Verifica-se que ocorre uma diminuição das porcentagens de C, N, H da fração de maior tamanho molecular (>100 kDa), para a menor (<30 kDa) enquanto que para a porcentagem de O ocorreu o inverso. BUTLER e LADD (1969) sugeriram que com o aumento do tamanho molecular, ocorre um aumento da porcentagem de N, para SH. Isto é claramente observado na Tabela 3.

FRANCIOSO et al. (1996a, 1996b) fracionaram os AH e AF extraídos de turfa, utilizando ultrafiltração, e observaram que as menores frações (10- 20 kDa e 1-5 kDa) apresentaram menores porcentagens de C e maiores de O assim como, para as frações de maior tamanho (>300 e 100-300 Kda) observou-se o contrário.

A razão O/C apresentou um aumento com a diminuição do tamanho molecular. Isto pode indicar que as frações de menor tamanho molecular (100- 30 kDa e <30 kDa) possuem uma concentração relativamente alta de O ligados a grupamentos alquilicos e de ácidos carboxílicos (BELZIRE et al. 1997). Nesse trabalho os autores verificaram também que ácidos húmicos extraídos de diferentes origens possuíam uma razão menor de O/C do que os ácidos fulvícos. E ainda, segundo IBARRA et al. (1985), uma diminuição na razão O/C significa um aumento no número de anéis condensados.

Outra confirmação do grau de condensação dos anéis aromáticos é a razão H/C (BELZIRE et al. 1997). Quanto menor for essa razão, maior a porcentagem desses anéis. Assim, observa-se que a fração de maior tamanho molecular (> 100 kDa) possui uma maior quantidade desses anéis, como já verificado pelos valores da razão O/C.

A razão C/N é um indicador da origem das SH em ambientes naturais. Razões C/N abaixo de 20 podem indicar que o processo de humificação foi mais favorecido pela atividade microbiana, como é verificado para SH extraídas da superfície de solos (NELSON et al., 1994). Para razões C/N acima de 20 acredita-se que a maior

contribuição para a humificação do material seja devido à predominância de plantas vasculares (MEYERS et al., 1993). Assim, por meio dos resultados apresentados na Tabela 3, acredita-se as SH empregadas neste estudos sejam provenientes da decomposição de plantas vasculares.

Resultados das análises de UV/Vis

A Figura 2 apresenta espectros de UV/Vis para todas as frações estudadas e a Tabela 4 apresenta os valores das razões E_2/E_3 e da aromaticidade.

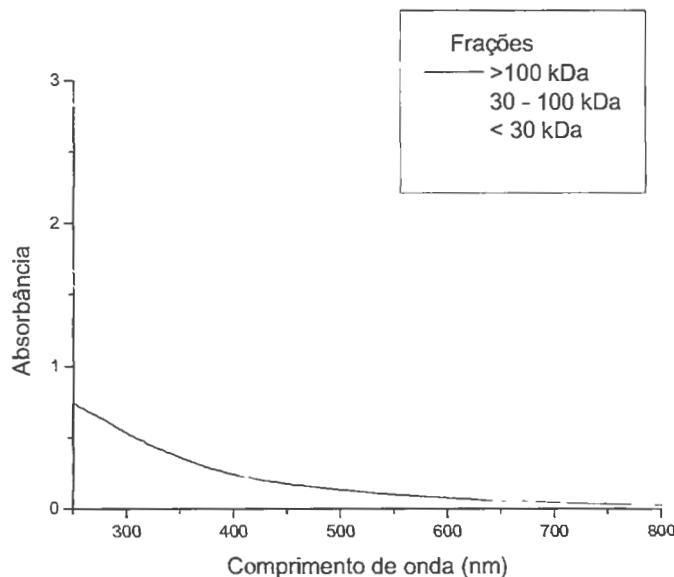


Figura 2- Espectro de UV/Vis para as frações das SH de diferentes tamanhos moleculares.

Tabela 4- Valores das absorbâncias, para cada fração de diferente tamanho molecular das SH no comprimento de onda 250 e 365 nm e os valores das razões E_2/E_3 para cada fração e a aromaticidade obtida pela equ. 1.

Frações	Absorbâncias (nm)		Razão E_2/E_3	Aromaticidade
	250	365		
>100 kDa	0,286	0,117	2,44	36,29
30- 100kDa	2,825	0,906	3,12	31,35
< 30kDa	1,667	0,422	3,95	25,72

A medida da razão E_2/E_3 foi importante, principalmente por que esta pode dar uma indicação da aromaticidade da molécula, quando se faz uso da equação sugerida por PEURAVUORI e PIHLAJA (1997) sendo:

$$\text{Aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3 \quad (1)$$

Verifica-se por meio dos resultados da Tabela 6 que os valores da razão E_2/E_3 aumentaram para as frações de menor tamanho molecular, enquanto que os valores da aromaticidade diminuíram. Esses valores demonstram que quanto menor o tamanho molecular das SH, menor o número de anéis aromáticos presentes na sua estrutura.

Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação

A Figura 3 apresenta os resultados comparativos de remoção da cor aparente, em porcentagem, obtidos dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação com as águas preparadas com as frações de SH de diferentes tamanhos moleculares.

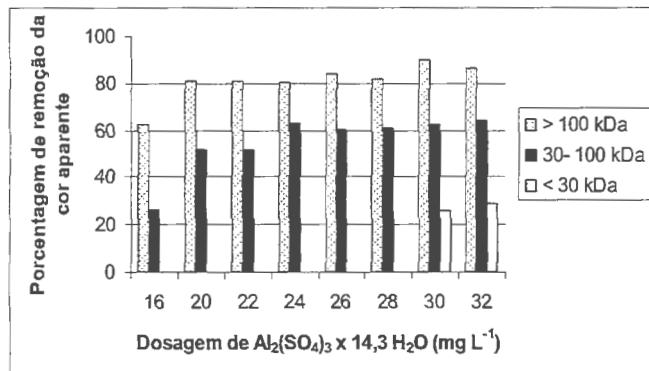


Figura 3- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes tamanhos moleculares. $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ e pH de coagulação entre 6,5 a 6,8.

Observa-se na Figura 3 que para todas as dosagens, o tamanho molecular teve uma influência significativa nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação. A porcentagem de remoção da cor aparente teve uma característica decrescente em relação ao tamanho molecular. Porcentagem de remoção da cor aparente: >100 kDa > 30 – 100 kDa > <30 kDa. Isto deve ter ocorrido pelas diferentes características das SH das frações de diferentes tamanhos moleculares. Enquanto que para a fração de maior tamanho (>100 kDa) molecular uma dosagem de 30 mg L^{-1} foi suficiente para remover cerca de 90 % da cor aparente, a porcentagem de remoção para a fração de menor tamanho molecular (< 30 kDa) ficou em torno de 25 %. Relacionando-se estes resultados com os resultados encontrados nas caracterizações, observa-se uma tendência em relação às características estruturais apresentadas pelos dados de UV/Vis e análise elementar.

Os dados de UV/Vis mostraram um aumento da aromaticidade com o aumento do tamanho molecular. Este aumento na aromaticidade significa que na fração de maior tamanho molecular há uma predominância de moléculas formadas por grandes agregados condensados. Este fato facilitaria a coagulação destas moléculas, o que ocasiona a formação de flocos com maior peso e consequentemente maior facilidade de sedimentação.

Os resultados da análise elementar mostraram que na fração de menor tamanho molecular (<30 kDa) a porcentagem de oxigênio foi maior. Este fato demonstra que nesta fração provavelmente a concentração de grupos tais como, carboxílicos, fenólicos, cetonas, ésteres e éteres seja maior do que nas outras frações.

Moléculas menores de SH são compostas principalmente por pequenas micelas estáveis que permanecem dispersas pela repulsão das cargas negativas originadas da dissociação da grande quantidade desses grupamentos de ácidos, carboxílicos e fenólicos, presentes na estrutura (PICCOLO, 2001). Desta forma haveria a necessidade de aumentar a quantidade de cargas positivas, obtidas pela hidrólise do sal empregado como coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$), para que ocorresse uma desestabilização dessas estruturas e uma coagulação eficiente.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados conclui-se que:

- O tamanho molecular teve influência significativa nas porcentagens de remoção da cor aparente. Quanto maior o tamanho molecular maior foi à eficiência da de coagulação, floculação e sedimentação.
- Os resultados das caracterizações obtidas por UV/Vis e análise elementar das frações de diferentes tamanhos moleculares demonstraram que quanto maior foi a porcentagem de oxigênio e menor foi o grau de aromaticidade presentes nas frações, maior foi a concentração de coagulante exigido para se obter os mesmos valores da porcentagem de remoção da cor aparente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiken, G. R. (1985) Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: Aiken, G. R. et al. (Ed) *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization*. New York: John Wiley & Sons. p. 363- 385.
- Belzile, N. Joly, H. A.; Li, H. (1997) Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Can. J. Spectrosc.*, v. 75, p.14-27.
- Butler, J. H. A., Ladd, J. N.(1969) Effect of extractant and molecular size on the optical and physical properties of soil humic acids. *Aust. J. Soil Res.* v. 7, p.229-232,
- Duarte, M. B. O., Santos, E. P. H., Duarte, A. P. (2001). Comparacion between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes. *Anal. Chim. Acta*. v.442, 155-164.
- Francioso, O., Sanchez-Cortez, S., Tugnoli, V., Ciavatta, C., Sitti, L., Gessa, C. (1996a) Infrared, raman, and nuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C , and ^{31}P) spectroscopy in the study of fractions of peat humic acids. *App. Spec.* v. 50, p. 1165-1174.
- Francioso, O., Sanchez-Cortez, S., Tugnoli, V., Ciavatta, C., Gessa, C. (1996b) Characterization of peat fulvic acid fractions by means of FT-IR, SERS, and ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy. *App. Spec.* v. 52, p. 270-277.
- Ibarra, J.V., Juan, R. (1985). Structural changes in humic acids during the coalification process. *Fuel*. V. 64, p. 650-656.
- Meyers , P.A., Ishiwatari, R. (1993) Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.*, v. 20, p.867-900.
- Nelson, P.N., Dictor, M.C., Soulás, G. (1994) Availability of organic carbon in soluble and particle-size fractions from a soil profile. *Soil Biol. Biochem.* v.26, p. 1549- 1555.
- Peuravuori, J. Pihlaja, K.(1997). *Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances*. Analytical Chimica. Acta. v.337, p.133-149.
- Piccolo, A. (2001) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* v. 166, p. 810-832.
- Rosa A. H., Rocha, J. C., Furlan, M.(2000). Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Quim. Nova*, v.23, p.472-476.
- Swift, R. S. (1985). Fractionation of soil humic substances. In: Aiken, G. R. et al. (Ed) *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. New York: John Wiley & Sons. p. 387-408.
- Standards Methods for the examination of water and wastewater* (1998). 20 ed. New York, APHA, AWWA, AWPCF. CD ROM.
- Water Science & Technology* (1999). Oxford, v.40, n.9. 264 pp.
- Wershaw, R. L., Aiken, G. R., 91985). Molecular size and weight measurements of humic substances. In: Aiken, G. R. et al. (Ed) *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization*. New York: John Wiley & Sons. p. 477- 492.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapesp pelo apoio financeiro, projeto nº 00/07865-7