



I-083 - EFICIÊNCIA DE DIFERENTES COAGULANTES NA REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E ESTUDO COMPARATIVO DE CUSTOS

Eliane Sloboda⁽¹⁾

Química, Doutoranda no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

Camila Tolledo Santos

Engenheira Ambiental, mestrando no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Angela Di Bernardo Dantas

Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

Eny Maria Vieira

Doutora em Química e professora do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

Luiz Di Bernardo

Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Instituto de Química de São Carlos-USP, Av. Trabalhador São-Carlense, no. 400, CEP: 13 566-570, São Carlos-SP. Fone: (16) 33739446, e-mail: elisloboda@hotmail.com; angeladb@terra.com.br

RESUMO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) existente em ambientes aquáticos é predominantemente composta por substâncias húmicas aquáticas (SHA), que são em grande parte solúveis, causando cor elevada nas águas naturais. As estações de tratamento de água geralmente apresentam problemas de operação, principalmente na coagulação, quando a água bruta afluyente apresenta elevada concentração de MOD. Neste estudo, as SHA foram extraídas do rio Itapanhaú – Bertioga/SP empregando-se a resina macroporosa de éster acrílico XAD 8. Os extratos de SHA foram submetidos à diálise e filtrados em membrana com poros de 0,45µm. A água de estudo foi preparada a partir da mistura da água do poço (sem cloro) com o extrato das SHA, de modo que resultasse com cor verdadeira em torno de 100 uH. Foram avaliados os custos e as eficiências de remoção de cor de três coagulantes (cloreto férrico, sulfato de alumínio e hidroxícloreto de alumínio ou PAC) para tratamento por filtração direta da água de estudo. O estudo em questão verificou que os três coagulantes estudados foram eficientes na remoção de cor de água preparada a partir de SHA. Dentre os coagulantes estudados, o que apresentou menor custo para a remoção de cor em torno de 5 uH foi o cloreto férrico e para remoção de cor igual a 1 uH foi o sulfato de alumínio.. O PAC resultou maior flexibilidade operacional (maior faixa de pH de coagulação x dosagem de coagulante) em relação aos outros coagulantes, porém foi o que resultou maior custo total para tratamento da água de estudo por filtração direta.

PALAVRAS-CHAVE: Substâncias Húmicas Aquáticas, Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, Hidroxícloreto de Alumínio, Comparação de Custos

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) presente em águas naturais pode ser subdividida em matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP). A MOD é operacionalmente definida como a fração que atravessa o filtro com poros de 0,45 µm, e essa fração constitui a maior parte da matéria orgânica presente em águas naturais (aproximadamente 80%). A MOD presente em águas naturais possui vários compostos orgânicos como, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, polímeros e SH, sendo que a maior parte está na forma de substâncias húmicas (SH), as quais correspondem cerca de 50% a 70% da MOD (AIKEN, 1985).

Thurman (1985) concluiu em seus estudos que a MOP é a matéria orgânica retida na membrana de 0,45 µm, essa matéria orgânica é proveniente de zooplâncton e algas. A MOP corresponde a aproximadamente 17% da



MON presente em águas naturais e, é usualmente removida pelos métodos convencionais de tratamento de água, como a coagulação, filtração e ajuste do pH (EDZWALD, 1993).

As SH podem ser classificadas como substâncias orgânicas biogênicas, polieletrólíticas com propriedades similares à de biocolóides, de coloração escura, de natureza heterogênea, possui elevada massa molecular, e estrutura complexa (STEVENSON, 1985). Schulten e Schnitzer (1993) e Swift (1996) propuseram que as SH são macromoléculas e Diallo *et al.* (2003) propôs que as SH possuem estrutura supramolecular. Porém, sua estrutura ainda é indefinida.

A classificação das SHA de acordo com a solubilidade em diferentes condições de pH divide-se em frações de ácidos fúvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina. Os AF são solúveis em toda faixa de pH; os AH são solúveis em valores de $\text{pH} \geq 2$ e a humina é a fração insolúvel em toda faixa de pH (STEVENSON, 1994). As três frações húmicas diferem quanto à massa molecular e quantidade de grupos funcionais, tendo os AF massa molecular mais baixa, maior quantidade percentual de oxigênio e menor conteúdo de carbono e nitrogênio do que as outras frações húmicas. Ao contrário das substâncias húmicas extraídas de turfa, que apresentam predominância de AH, as SHA contêm maior quantidade de AF (Dantas *et al.*, 2007).

A coagulação é considerada como sendo uma etapa de grande importância no tratamento da água, a qual é feita por meio da adição de produtos químicos apropriados, seguida de mistura rápida. Usualmente são utilizados sais de alumínio ou de ferro ou polímeros sintéticos como coagulantes. A função desses coagulantes é de desestabilizar partículas pequenas, geralmente de tamanho coloidal carregadas negativamente, remover a MOD, induzir a floculação e melhorar a filtração (AWWA, 1989).

De acordo com Johnson e Amirtharajah (1983), durante o processo de coagulação usando sais de ferro ou de alumínio, as SH carregadas negativamente podem interagir com as espécies hidrolisadas positivas do metal, formando complexos insolúveis na forma de humatos ou fulvatos (mecanismo neutralização de cargas) ou podem ser adsorvidas no precipitado de hidróxido de ferro ou alumínio (mecanismo de varredura)

Com este trabalho foi possível comparar a eficiência da coagulação empregando os coagulantes cloreto férrico, sulfato de alumínio e hidroxícloreto de alumínio em água com cor elevada (100uH), causada pela presença de substâncias húmicas aquáticas (SHA). Também, avaliaram-se os custos do tratamento de água, por filtração direta, da água de estudo preparada com SHA e coagulada pelos três coagulantes citados anteriormente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e caracterização da água do rio Itapanhaú

Foi coletada água do Rio Itapanhaú, pertencente ao Parque Estadual da Serra do Mar, município de Bertioga-SP. Foram analisados os principais parâmetros físico-químicos da água bruta coletada. Foram determinados alguns parâmetros da água coletada no Rio Itapanhaú. Os resultados foram os seguintes: $\text{pH} = 5,6$; cor aparente = 330 uH; cor verdadeira = 279 uH; absorvância (254 nm) = 1,6; turbidez = 2,78 uT e alcalinidade total = $6,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e COD = $22,60 \text{ mg L}^{-1}$.

Extração e filtração das substâncias húmicas aquáticas

A água bruta foi acidificada com ácido clorídrico até $\text{pH} \approx 2,5$ para evitar a decomposição da matéria orgânica durante o tempo de armazenamento e, também para permitir a protonação dos grupos funcionais das SHA e conseqüente adsorção na resina XAD 8. Para a extração das SHA foi utilizada a resina macroporosa não iônica de éster acrílico XAD 8, de acordo com procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS, 2008).

A eluição foi feita com solução de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Os extratos eluídos foram submetidos em embalagens de papel celofane e imersos em solução de HCl a $\text{pH} 2,5$ até o pH do extrato ficar entre 5,0-6,0. A seguir foi feita a diálise para remoção do excesso de sais dissolvidos até teste negativo de cloretos. Os extratos finais foram filtrados na membrana millipore de $0,45 \mu\text{m}$.



Preparo e caracterização da água de estudo

A água de estudo foi preparada com água de poço artesiano do Campus-USP de São Carlos e extrato de SHA após filtração na membrana de 0,45 μm , até obtenção de cor verdadeira em torno de 100 uH. Foi adicionada suspensão de caulinita para conferir turbidez em torno de 5 uT e o pH foi ajustado em 6,0 com ácido clorídrico.

Os valores mínimos e máximos dos principais parâmetros de qualidade das águas de estudo encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização da água de estudo

Parâmetros	Valores		Parâmetros	Valores	
Condutividade elétrica	80 ± 15	$\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	$6,0 \pm 0,1$	adimensional
Cor verdadeira	100 ± 5	uH	Turbidez	$5,0 \pm 0,5$	uT
Cor aparente	126 ± 10	uH	Alcalinidade total	10 ± 5	$\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$

A fração de SHA passada na membrana de 0,45 μm apresentou 69% de AF e 31% de AH, conforme os dados publicados por Dantas *et al.* (2007).

Especificação dos coagulantes

Foram estudados os seguintes coagulantes:

- sulfato de alumínio: produto comercial líquido com 7,28% Al_2O_3 (m/m);
- cloreto férrico: produto comercial líquido com 38% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m/m);
- hidroxícloreto de alumínio: produto comercial líquido com 10% de Al_2O_3 (m/m).

Ensaio de filtração direta

Foram construídos os diagramas de coagulação variando-se as dosagens dos coagulantes e o pH de coagulação por meio da adição de soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio. A temperatura foi mantida constante em todos os ensaios, em $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Os ensaios foram feitos para as seguintes condições: tempo de mistura rápida de 30 s; gradiente de velocidade médio (mistura rápida) igual a 1000s^{-1} ; filtração em filtros de laboratório de areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm; tempo de filtração de 20 min e taxa média de filtração entre 50 e 70 m/d.

Os parâmetros de controle foram: pH de coagulação, cor aparente e turbidez da água filtrada.

RESULTADOS

Diagramas de Coagulação

Nos diagramas de coagulação das figuras 1 a 3 são apresentados os resultados dos ensaios de coagulação e filtração para cada coagulante estudado: sulfato de alumínio, cloreto férrico e hidroxícloreto de alumínio, respectivamente. Nos diagramas são apresentadas as curvas de mesma cor aparente da água filtrada que facilitam a visualização das regiões em que ocorre a melhor remoção de cor em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação. Foram selecionados dois pontos em cada diagrama para analisar os custos de tratamento de filtração direta para a água estudada, denominados *Ponto O* (ótimo) e *Ponto M* (médio). O *Ponto O* representa a “dosagem de coagulante x pH de coagulação” com o qual resultou a menor cor aparente da água filtrada; nos casos de pontos com o mesmo valor de cor aparente, foi escolhido aquele com as menores dosagens de produtos químicos. O *Ponto M* representa a “dosagem de coagulante x pH de coagulação” com o qual resultou cor aparente em torno de 5 uH com as menores dosagens de produtos químicos.

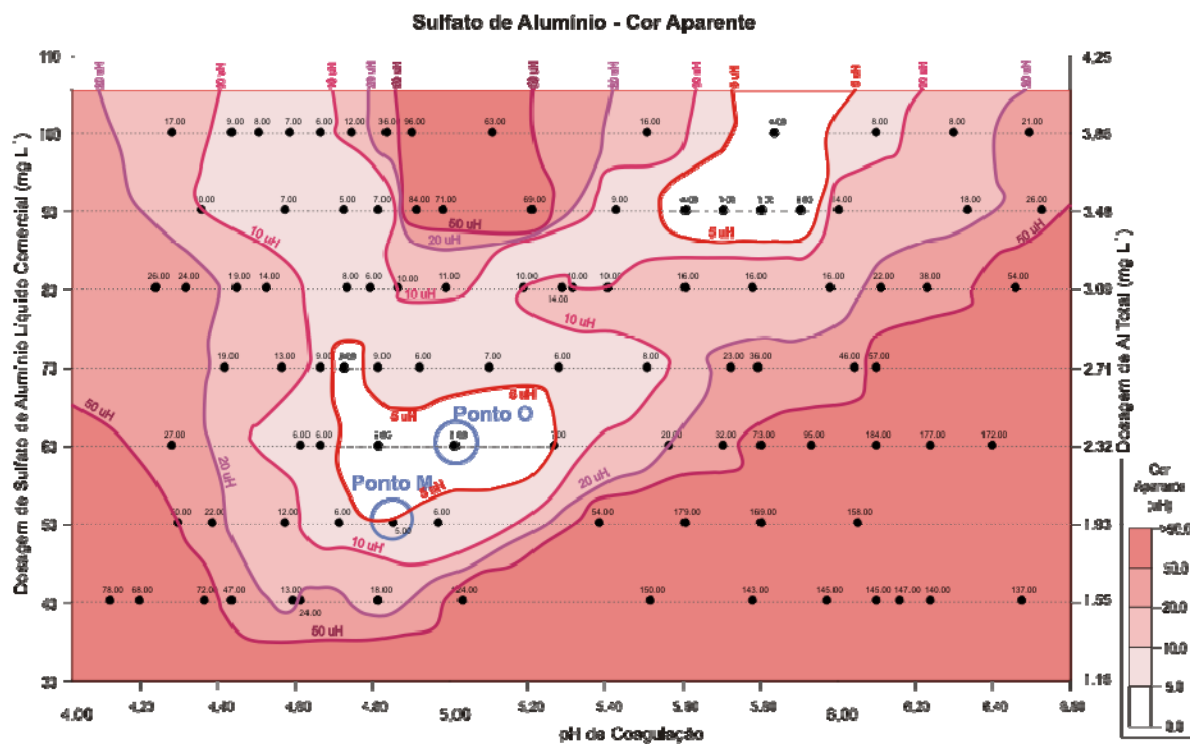


Figura 1 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio

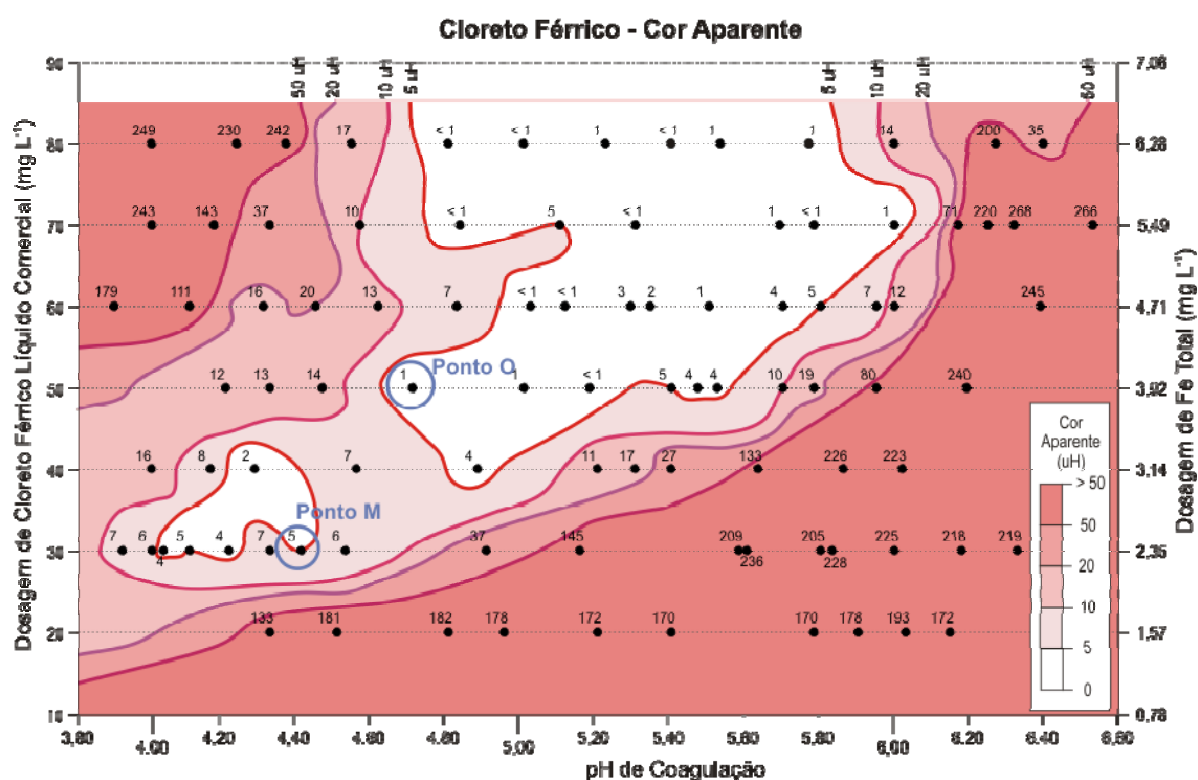
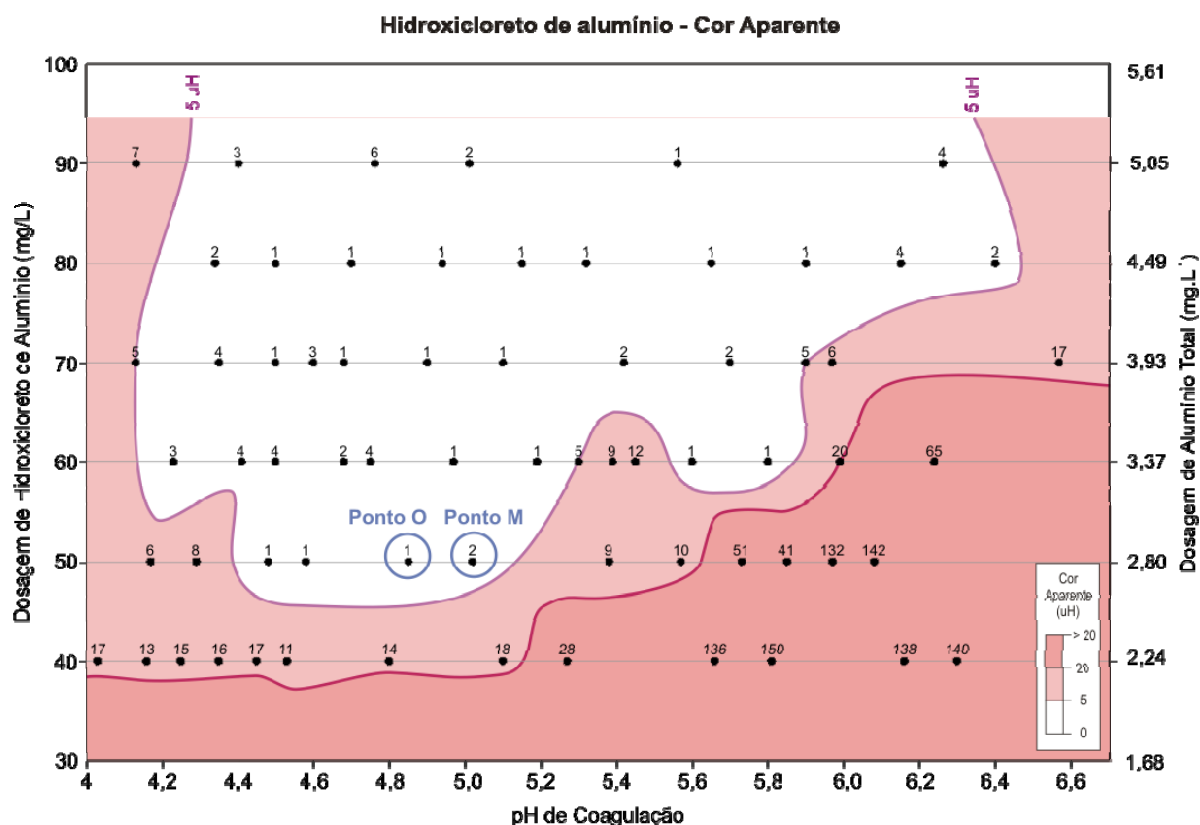


Figura 2 – Diagrama de coagulação com cloreto férrico



Observa-se na Figura 1 que resultaram duas regiões de coagulação eficiente nos ensaios de filtração direta, com obtenção de água filtrada com cor menor ou igual a 5 uH: região com pH de coagulação entre 4,6 e 5,2 e dosagens de sulfato de alumínio de 50 e 70 mg L⁻¹, e região com pH de coagulação entre 5,5 e 5,8 e dosagens de sulfato de alumínio maiores que 90 mg L⁻¹. Verifica-se pelo diagrama de coagulação da Figura 2 que há duas regiões de coagulação com curvas de cor aparente da água filtrada menor ou igual a 5,0 uH. A menor região foi com pH de coagulação entre 4,0 e 4,4 e dosagens de cloreto férrico de 30 a 40 mg L⁻¹. A maior região se encontrou nos valores de pH entre 4,8 e 6,0 e dosagens do coagulante de 40 a maiores que 80 mg L⁻¹. Na Figura 3 observa-se que o diagrama de coagulação com o hidroxiclureto de alumínio resultou em uma única região mais ampla de remoção de cor com valores menor ou igual a 5 uH em relação aos outros coagulantes. Nesta região, a coagulação foi eficiente a partir da dosagem de hidroxiclureto de alumínio de 50 mg L⁻¹ e pH de coagulação entre 4,4 e 5,1 e dosagens de hidroxiclureto de alumínio maiores que 90 mg L⁻¹, região com pH de coagulação entre 4,2-6,3.

Nota-se nas Figuras 1 a 3 que o PAC resultou em maior flexibilidade operacional (maior faixa de pH de coagulação x dosagem de coagulante) quando comparado aos outros coagulantes estudados, com obtenção de cor aparente inferior a 5 uH em uma ampla faixa de pH de coagulação e dosagem de coagulante.

Tendo como base os diagramas de coagulação das Figuras de 1 a 3, foram obtidos, para os pontos O e M, os custos de tratamento por filtração direta para a água estudada considerando-se os produtos químicos empregados no estudo, conforme Tabela 2.

Os preços dos produtos aqui considerados foram: R\$ 885,00 por tonelada de hidroxiclureto de alumínio (PAC) produto comercial líquido com 10% de Al₂O₃ (m/m); R\$ 450,00 por tonelada de sulfato de alumínio, produto comercial líquido com 7,28% de Al₂O₃ (m/m); R\$ 750,00 por tonelada de cloreto férrico, produto comercial líquido com 38% de FeCl₃.6 H₂O (m/m), R\$ 580,00 por tonelada de ácido clorídrico com 32% (m/m) e hidróxido de sódio, produto comercial, R\$ 700,00 por tonelada.



Tabela 2 - Composição de custos - Água filtrada com cor aparente menor ou igual a 5 uH.

ÁGUA DE ESTUDO		Dosagem de Produtos Químicos (mg L ⁻¹)			Água coagulada	Água Filtrada		Custo Total (R\$/1000 m ³)
		Coagulante	NaOH	HCl	pH coagulação	Cor Aparente (uH)	Turbidez (uT)	
Sulfato de Alumínio	Ponto M	50	0	11,71	4,84	5	0,38	29,29
	Ponto O	60	0	0,00	5	1	0,4	27,00
Cloreto Férrico	Ponto M	30	0	2,34	4,4	5	0,4	23,86
	Ponto O	50	7	0,00	4,7	1	0,43	42,40
PAC	Ponto M	50	0	21,85	5,02	2	0,53	56,92
	Ponto O	50	0	24,98	4,85	1	0,49	58,74

Para a condição de mínima dosagem de produtos químicos para obtenção de cor aparente de 5 uH (Pontos “M” selecionados nos diagramas das figuras 1 a 3), o cloreto férrico foi o coagulante mais barato, com total de R\$ 23,9/1000 m³ de água tratada por filtração direta. Para os pontos ótimos de remoção de cor aparente (valores de cor aparente da água filtrada igual a 1 uH), o sulfato de alumínio resultou o menor custo total R\$ 29,29/1000 m³ para tratamento por filtração direta.

CONCLUSÕES

O estudo em questão verificou que os três coagulantes estudados foram eficientes na remoção de cor de água preparada a partir de SHA. Verificou-se que entre os coagulantes estudados, o que apresentou menor custo para a remoção de cor em torno de 5 uH foi o cloreto férrico e para remoção de cor igual a 1 uH foi o sulfato de alumínio. O PAC resultou maior flexibilidade operacional (maior faixa de pH de coagulação x dosagem de coagulante) em relação aos outros coagulantes estudados, porém foi o que resultou maior custo total para tratamento por filtração direta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; MACKNIGHT, M. D.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY P. (Eds). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley, 1985, p. 363-385.
- AWWA Coagulation Committee. Coagulation as an Integrated Water Treatment Process. Research and Technology Journal AWWA. v.81, p.72, 1989.
- DANTAS, A. D. B.; SLOBODA, E.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Influência da massa molar de substâncias húmicas aquáticas na coagulação com sulfato de alumínio. 24º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2007. Anais. Belo Horizonte MG, 2007.
- DIALLO, M. S.; SIMPSON, A.; GASSMAN, P.; FAULON, J. L.; JOHNSON, J. H.; GODDARD, W. A.; HATCHER, P. G. 3-D Structural modeling of humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. Environmental Science Technology, v. 37, p.1783-1793, 2003.
- EDZWALD, J.K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. Water Science and Technology, v.27, n.11, p.21-35, 1993.
- <http://www.ihss.gatech.edu>, acessada em agosto de 2008.
- JOHNSON, P.N.; AMIRTHARAJAH, A. Ferric choride and alum as single and dual coagulants. Research and Technology. Journal AWWA, v.75, n.5, p.232-239, 1983.
- SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. Naturwissenschaften, v.80, p.29-30, 1993.
- STEVENSON, F. J. Geochemistry of soil humic substances. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. (Eds). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley, 1985. p.13-52.
- STEVENSON, F. J. Humus Chemistry: genesis, composition and reaction. 2.ed. John Wiley: New York, 1994. 303 p.



11. SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. Methods of soil analysis: chemical methods. Maddison: SSSA, 1996, p.1011-1069.
12. THURMAN, E. M. Humic substances in groundwater. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, M. D.; WERSHAW, R. L.; MAcCARTHY, P. (Eds). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley, 1985. p.87-104.