Campus de São Carlos

INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE
DIFERENTES MASSAS MOLARES NA COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO NO TRATAMENTO DE
ÁGUA

SANDRO XAVIER DE CAMPOS

Orientadora: Profa. Dra. ENY MARIA VIEIRA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço.....18...../.....02...../.....05.....

Ass.:.....*Sandro*.....

Sandro Xavier de Campos

INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE
DIFERENTES MASSAS MOLARES NA COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO NO TRATAMENTO
DE ÁGUA

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos do título de Doutor em
Hidráulica e Saneamento

Orientadora: Prof^ª Dr. Eny Maria Vieira

São Carlos
2004

DEDALUS - Acervo - EESC

31100050812

TESE
1103
Tombo T 052/05
Sysno 1425884

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C198i Campos, Sandro Xavier de
Influência das substâncias húmicas de diferentes
massas molares na coagulação, floculação e sedimentação
no tratamento de água / Sandro Xavier de Campos. -- São
Carlos, 2004.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Profª Drª Eny Maria Vieira.

1. Substâncias húmicas. 2. Massas molares.
3. Caracterizações. 4. Remoção da cor. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **SANDRO XAVIER DE CAMPOS**

Tese defendida e julgada em 10-12-2004 perante a Comissão Julgadora:

_____
Profa. Associada **ENY MARIA VIEIRA (Orientadora)**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

Aprovado

_____
Prof. Titular **LUIZ DI BERNARDO**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

_____
Prof. Dr. **ANDRÉ HENRIQUE ROSA**
(UNESP/Sorocaba)

Aprovado

_____
Prof. Titular **EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES**
(Instituto de Química/USP)

Aprovado

_____
Profa. Dra. **ANA MARIA DE GUZZI PLEPIS**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

Aprovado

_____
Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Aos meus pais Leontina e Deoclécio, por me mostrarem que o estudo é o melhor caminho para se chegar às realizações. Minha gratidão e amor eterno.

A Rosângela pelo companheirismo, compreensão e ajuda incondicional. Com muito amor.

A Deus pela vida e por me guiar nesse caminho evolutivo, na busca permanente pelo conhecimento.

Agradecimentos

A minha orientadora Prof.a. Dra. Eny Maria Vieira, pela amizade, incentivo e ajuda incondicional. Meu carinho, respeito e gratidão.

Ao Prof. Tit. Luiz Di Bernardo, pela amizade, ensinamentos e suporte, técnico e logístico, imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhado pelo incentivo e convívio familiar.

A todos os amigos de São Carlos, pela amizade e inúmeros momentos de alegria vividos.

A todos os amigos de Mogi-Guaçu.

Aos amigos do laboratório de Radioquímica e Ambiental do IQSC, pelo convívio e troca de idéias.

Aos técnicos Julio e Francisco, do SHS, pela contribuição atenciosa e amizade.

A secretária do IQSC Karina, pela paciência e dedicação nos momentos de envio de relatórios.

As secretárias do SHS, Sá e Pavi, pela atenção dedicada.

A todos os alunos e professores do SHS.

Aos Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo e Tito J. Bonagamba por permitirem a execução e auxiliarem na interpretação das análises de RMN.

Ao Prof. Dr. Ladislau Martin Neto e ao pesquisador Marcelo Simões pelas análises de EPR.

A FAPESP pela bolsa de doutorado processo nº 00/07865-7 e todo suporte financeiro concedidos.

A todos que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1-INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVOS.....	2
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1- Tratamento da água.....	3
3.2 -Substâncias húmicas (SH).....	5
3.4- Remoção de SH em águas para abastecimento.....	11
3.4- Remoção de SH por coagulação química.....	14
3.5- Ultrafiltração.....	22
3.6 - Caracterização das SH.....	25
3.6.1- Análise elementar.....	26
3.6.2 -Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN).....	26
3.6.3- Espectrometria de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	30
3.6.4- Espectrometria no infravermelho (IV).....	32
3.6.5- Espectrometria no ultravioleta visível (UV-Visível).....	33
3.7- Considerações a respeito da revisão bibliográfica.....	35

4-METODOLOGIA.....	36
4.1- Etapas a serem realizadas na investigação experimental.....	36
4.2-Coleta e secagem da turfa.....	37
4.3 - Extração das SH.....	37
4.4- Fracionamento das SH em diferentes massas molares.....	39
4.5- Caracterização das frações das SH de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material filtrado pelas membranas de UF.....	42
4.6- Liofilização das SH.....	43
4.7-Análises de ressonância magnética nuclear de C ¹³ em estado sólido (RMN de C ¹³).....	43
4.8- Análise elementar.....	44
4.9- Análises no infravermelho (IV).....	44
4.10- Análises no ultravioleta/ visível UV/ Vis.....	45
4.11- Análise de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	45
4.12- Teor em cinzas.....	46
4.13- Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação às diferentes massas molares e a percentagem de ácidos húmicos (AH) e fulvicos (AF) presentes em cada fração.....	47
4.14- Concentração do alumínio residual.....	48
4.15- Curvas de calibração de cor em relação ao pH.....	49
4.16- Preparo das águas de estudo.....	54
4.17-Parâmetros físicos da mistura rápida, floculação e sedimentação.....	58
4.18- Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação.....	59
4.19- Ensaio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.....	61
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1- Caracterização das frações de substâncias húmicas (SH) de diferentes massas molares.....	63
5.1.1- Análise elementar.....	63
5.1.2- Infravermelho (IV).....	66
5.1.3- Ultravioleta/ visível (UV/ Vis).....	70

5.1.4-Resultados de EPR.....	76
5.1.5- Resultados de RMN de C ¹³	81
5.1.6- Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação as diferentes massas molares e a percentagem de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) presentes em cada fração.....	84
5.1.7- Teor em cinzas.....	87
5.2- Resultados de coagulação, floculação e sedimentação.....	88
5.3- Diagramas de coagulação.....	95
5.4-Ensaio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com as frações de SH de diferentes massas molares.....	109
6- CONCLUSÕES.....	113
7- RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo das SH proposto por KLEINHEMPEL (1970).....	8
Figura 2 – Proposta de estrutura para AF (SCHNITZER & KHAN , 1978)..	8
Figura 3- Modelo de estrutura para o AH proposto por SCHULTEN & SCHNITZER (1993).....	9
Figura 4- Diagrama de solubilidade do Al relacionado com o $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ (DI BERNARDO et al., 2002).....	17
Figura 5- Organograma com todas as etapas da investigação Experimental.....	36
Figura 6- Fluxograma das etapas envolvidas na extração das SH.....	39
Figura 7- Foto ilustrativa do fracionamento das o equipamento de ultrafiltração vivaflow 50.....	41
Figura 8- Foto ilustrativa do sistema de filtração nas membrana de 0,45 μm	42
Figura 9- Curva completa de saturação de potência para as frações das SH.....	46
Figura 10- Curva de calibração obtida para o Al.....	49
Figura 11- Curva de calibração de cor das SH para pH =4,0.....	50
Figura 12- Curva de calibração de cor das SH para pH =4,5.....	51
Figura 13- Curva de calibração de cor das SH para pH =5,0.....	51
Figura 14- Curva de calibração de cor das SH para pH =5,5.....	52
Figura 15- Curva de calibração de cor das SH para pH =6,0.....	52
Figura 16- Curva de calibração de cor das SH para pH =6,5.....	53
Figura 17- Curva de calibração de cor das SH para pH =7,0.....	53
Figura 18- Foto ilustrativa do equipamento de reatores estático jarrest.....	61
Figura 19- Espectro de IV para a fração filtrada na membrana de 0,45 μm	67

Figura 20- Espectro de IV para a fração > 100 kDa, após 1 e 12 litros de material filtrado nas membranas de UF.....	67
Figura 21 - Espectro de IV para a fração de 30- 100 kDa, após 1 e 12 litros de material filtrado nas membranas de UF.....	68
Figura 22- Espectro de IV para a fração <30 kDa, após 1 e 12 litros de material filtrado nas membranas de UF.....	68
Figura 23- Espectro de UV/Vis para alguns compostos, apresentando a relação entre o comprimento de onda e o número de anéis condensados (Adaptado de SILVERSTEIN et al. 1994).....	71
Figura 24- Espectro de UV/Vis para as frações de SH de diferentes massas molares e após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	72
Figura 25- Espectro de EPR para a amostra de SH filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	76
Figura 26- Espectro de EPR do radical livre semiquinona para a amostra de SH filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	77
Figura 27- Espectro de EPR para a fração de SH > 100 kDa.....	77
Figura 28- Espectro de EPR do radical livre semiquinona para a fração de SH >100 kDa.....	78
Figura 29- Espectro de EPR para a fração de SH de 30-100 kDa.....	78
Figura 30- Espectro de EPR para o radical livre semiquinona da fração de SH de 30-100 kDa.	79
Figura 31- Espectro de EPR para a fração de SH <30kDa.....	79
Figura 32- Espectro de EPR para o radical livre semiquinona da fração de SH <30 kDa.....	80
Figura 33- Radical livre semiquinona.....	81
Figura 34- Espectros de RMN de C^{13} CP/MAS-TOSS para as frações de SH de diferentes massas molares e para a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	83
Figura 35- Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferente massa molar das SH.....	85

Figura 36- Porcentagem de COD nas frações de diferentes massas molares e na fração filtrada em membrana de 0,45 μm , em relação à AH e AF.....	86
Figura 37- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,2 e 6,5 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$	92
Figura 38- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,5 e 6,8 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$	92
Figura 39- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,8 e 7,2 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$	93
Figura 40 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de 0,45 μm ($V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$).....	96
Figura 41- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de 0,45 μm ($V_s = 1,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	97
Figura 42 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de 0,45 μm ($V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	98
Figura 43- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração > 100 kDa $V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$).....	99
Figura 44- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração > 100 kDa $V_s = 1,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	100

Figura 45- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração > 100 kDa ($V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	101
Figura 46- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$).....	102
Figura 47- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 1,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	103
Figura 48- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$).....	104
Figura 49- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa ($V_s = 3,0 \text{ cm /min}$).....	105
Figura 50- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa ($V_s = 1,5 \text{ cm /min}$).....	106
Figura 51- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa ($V_s = 0,5 \text{ cm /min}$).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais grupos funcionais detectados por RMN ^{13}C em estado sólido.....	30
Tabela 2- Principais grupos de absorção no IV para SH.....	33
Tabela 3- Principais características físicas e químicas da água do poço da EESC.....	54
Tabela 4- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH filtrada em membrana de $0,45\mu\text{m}$	55
Tabela 5- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH $> 100\text{ kDa}$	56
Tabela 6- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH de $30- 100\text{ kDa}$	57
Tabela 7- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH $< 30\text{ kDa}$	58
Tabela 8- Parâmetros físicos adotados para os ensaios.....	59
Tabela 9- Valores de dosagem de coagulante $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{ H}_2\text{O})$ e pH de coagulação dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.....	62
Tabela 10- Composição elementar das frações das SH de diferentes massas molares, filtrado na membrana de $0,45\mu\text{m}$ e após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF.....	64
Tabela 11- Razões atômicas das frações de SH de diferentes massas molares, filtrado na membrana de $0,45\mu\text{m}$ e após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF.....	64

Tabela 12- Desvios (DP e DPR) dos valores da composição elementar das frações de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material fracionado nas membranas de UF.....	65
Tabela 13- Bandas de absorção na região do IV observadas nos espectros das frações das SH de diferentes massas molares.....	70
Tabela 14- Valores das absorbâncias, para cada fração das SH, após 1 e 12 litros de material filtrado pelas membranas de UF e após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , no comprimento de onda 465 e 665 nm e os valores das razões E_4/E_6 para cada fração.....	72
Tabela 15- DP e DPR dos valores das razões E_4/E_6 para as frações das SH de diferentes massas molares.....	73
Tabela 16- Valores das absorbâncias, razões E_2/E_3 e da aromaticidade para as frações das SH de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material filtrado pelas membranas de UFe após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	74
Tabela 17- DP e DPR dos valores das razões E_2/E_3 e da aromaticidade para as frações das SH de diferentes massas molares.....	75
Tabela 18- Valor da quantidade de radicais livres semiquinonas por massa (g) de cada fração de SH de diferentes massas molares e para a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm	80
Tabela 19- Resultados das porcentagens relativas obtidas por integração dos espectros de RMN C^{13} CP/MAS-TOSS em cada região química, para as frações de diferentes massas molares.....	82
Tabela 20- Concentração de COD nas frações de diferentes massas molares e na fração filtrada em membrana de 0,45 μm das SH, sem fracionamento (total) e após fracionamento em AH e AF.....	85
Tabela 21-Valores do teor em cinzas das frações de diferentes massas molares.....	87

Tabela 22- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de diferentes massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s=3,0\text{cm}.\text{min}^{-1}$ ...	89
Tabela 23- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s= 1,5\text{cm}.\text{min}^{-1}$	90
Tabela 24- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de diferentes massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s=0,5 \text{ cm}.\text{min}^{-1}$ ..	91
Tabela 25- Valores comparativos da porcentagem de remoção da cor aparente, obtidos com as águas preparadas com as frações de diferentes massas molares. Para a confecção dos diagramas de coagulação (1) e nos ensaios com a utilização dos filtros piloto (2), com dosagens de coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$) e faixa de pH de coagulação iguais, para as três V_s . São também apresentados os valores do desvio padrão relativo (DPR).....	110
Tabela 22- Valores de alumínio residual e cor aparente remanescente após coagulação, floculação, sedimentação e filtração em filtros de laboratório . Tempo de filtração igual a 20 minutos e granulometria da areia 0,30- 0,59 mm.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS

AH- Ácido húmico

AF- Ácido fúlvico

AE- Análise elementar

CP/ MAS- Polarização cruzada/ rotação da amostra em torno do ângulo mágico

COD- carbono orgânico dissolvido

Da- Dalton

SPD- Subprodutos de desinfecção

EPR- Ressonância paramagnética eletrônica

HAAs –ácidos haloacéticos

HPSEC- Cromatografia de exclusão de tamanho com alta pressão

IF- Infravermelho

MON- Matéria orgânica natural

MF- Microfiltração

NF- Nanofiltração

OR- Osmose reversa

RMN- Ressonância magnética nuclear

SH- Substâncias húmicas

SHA- Substâncias húmicas aquáticas

THMs- Trialometanos

TOSS- Supressão total de bandas laterais

UT- Unidade de turbidez

UH- Unidade Hazen Pt- Co/ L

UV/ Vis- Ultravioleta/ visível

UF- Ultrafiltração

VMP- Valor máximo permitido

RESUMO

CAMPOS, S. X. (2004). *Influência das Substâncias Húmicas de Diferentes Massas Molares na Coagulação, Floculação e Sedimentação no Tratamento de Água*. São Carlos, 2004. 123p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos , Universidade de São Paulo.

Neste trabalho estudou-se a influência das substâncias húmicas (SH) extraídas de turfa, com diferentes massas molares, utilizadas para a preparação de águas com cor de $100 \text{ uH} \pm 5 \text{ uH}$, nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água.

Foram realizadas caracterizações das SH por meio das técnicas de ultrafiltração (UF), análise elementar (AE), ultravioleta/ visível (UV/ Vis), infravermelho (IF), ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13}), ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Essas caracterizações demonstraram que as frações de menor massa molar (30 – 100 kDa e <30 kDa), obtidas por UF, apresentaram uma maior concentração de grupos contendo oxigênio, enquanto que a fração de maior massa molar (>100 kDa) e a contendo todas as massas molares juntas (filtrada apenas em membrana com tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$) apresentaram maior concentração de grupamentos aromáticos. Verificou-se também que nas frações de menor massa molar (30 – 100 kDa e <30 kDa) a porcentagem de ácidos fúlvicos é maior do que a de ácidos húmicos. Nas frações de maior massa molar (> 100kDa e filtrada em membrana com tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$) ocorreu o contrário. Os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação realizados com águas preparadas com as diferentes frações de diferentes massas molares, mostraram que quanto maior a massa molar, maior é a facilidade de coagulação, floculação e sedimentação, o que proporciona maior eficiência na remoção da cor aparente. Os diagramas de coagulação obtidos para o coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$) mostraram que independente da massa molar, a região de pH ótimo de coagulação esteve entre 6 e 7, sendo que a remoção da cor aparente foi crescente com a diminuição da velocidade de sedimentação ($V_s = 3,0, 1,5 \text{ e } 0,5 \text{ cm/min}$). Com a

diminuição da massa molar houve um aumento na dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ necessária para se obter curvas de remoção da cor aparente iguais às obtidas com a água preparada com a fração de maior massa molar ($> 100 \text{ kDa}$). Os ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração demonstraram boa reprodutibilidade em relação aos resultados de remoção de cor aparente obtidos para a confecção dos diagramas de coagulação. Após a filtração foi verificado que os valores da cor aparente não foram detectados pela técnica de medição da cor utilizada, para todas as águas de estudo, com exceção da água preparada com a fração de menor massa molar ($< 30 \text{ kDa}$). Conclui-se que, quanto menor a massa molar, maior a porcentagem de ácidos fúlvicos presentes e maior a concentração de grupamentos com oxigênio ligado. Assim, será necessária uma maior dosagem de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ para que ocorra uma remoção eficiente da cor.

Palavras- Chave: substâncias húmicas, massas molares, caracterizações, remoção da cor.

ABSTRACT

CAMPOS, S. X. (2004). *Influence of different molecular weight of humic substances in the coagulation, flocculation and sedimentation in water treatment*. São Carlos, 2004. 123p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos , Universidade de São Paulo.

The present thesis deals with the influence of humic substances (HS) on coagulation, flocculation and sedimentation tests for water treatment. These substances were extracted from peat, had different molecular weight and were used for the preparation of water with 100 ± 5 uH color.

Characterizations of HS were performed by the following techniques ultra filtration (UF), elemental analysis (EA), ultraviolet/ visible (UV/Vis), infrared (IF), C^{13} nuclear magnetic resonance (NMR of C^{13}) and electron paramagnetic resonance (EPR). Such characterizations showed that fractions of smaller molecular weight (30 – 100 kDa and < 30 kDa) obtained by UF presented a higher concentration of groups containing oxygen, while the fraction with the largest molecular weight (>100 kDa) and the one containing all the molecular weight together (filtered only in membrane with pore size of 0,45 μ m) presented a higher concentration of aromatic groupings. It was also possible to verify that in the fractions with smaller molecular weight (30 – 100 kDa e <30 kDa) the percentage of fulvic acids was higher than the one of humic acids . However the opposite occurred of larger molecular weight (>100 kDa and filtered in membrane with pore size of 0,45 μ m). The tests of coagulation, flocculation and sedimentation conducted with waters prepared with different fractions of different molecular weight showed that the larger the molecular weight , the easier the coagulation, flocculation and sedimentation, resulting in higher efficiency in the removal of the apparent color. The coagulation diagrams obtained for aluminum sulphate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$) showed that independently of the molecular weight, the region with optimum pH for coagulation was between 6 and 7 and the removal of the apparent color increased with the decrease in the sedimentation velocity ($V_s = 3,0, 1,5$ e $0,5$ cm/ min). Due to the decrease in the molecular weight there was an increase in

the dosage of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ necessary to obtain curves of the removal of the apparent color similar to the ones obtained with the water prepared with the fraction of the largest molecular weight ($> 100 \text{ kDa}$). Tests of coagulation, flocculation, sedimentation and filtration showed good reproducibility in relation to the results of removal of apparent color, obtained for the construction of coagulation diagrams. After filtration it was possible to verify that the values of apparent color were not detected by the technique of color measurement utilized for all the waters studied, except for the water prepared with the fraction of the smallest molecular weight ($< 30 \text{ kDa}$). It was possible concluded that the smaller the molecular weight, the higher the percentage of present fulvic acids and the higher the concentration of groupings with bond oxygen. Thus a higher dosage of coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ will be necessary for an efficient removal of color.

Keywords: humic substances, molecular weight, characterizations, color removal.

1- INTRODUÇÃO

A água pode conter substâncias que variam amplamente em sua origem, concentração e características. Grande parte dessas substâncias são 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 cerca de 50-70 % de toda matéria orgânica natural (MON) presente. 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, a redução da eficiência do processo de desinfecção, servir como substrato para o crescimento de microrganismos e ainda podem reagir com os desinfetantes produzindo 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.

Assim, estudos que visam relacionar às diferentes características estruturais (diferentes massas molares, grupos funcionais, maior ou menor concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, entre outras) desse material responsável pela coloração de águas naturais, podem influenciar na eficiência

de sua remoção, são de suma importância para o futuro das pesquisas com tratamento de água que visam a remoção de cor.

2- OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- Verificar como frações de substâncias húmicas, extraídas de turfa, das margens do rio Mogi-Guaçu, de diferentes massas molares, podem influenciar nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água.
- Relacionar às diferentes características estruturais dessas frações, com os resultados de remoção de cor encontrados.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1-Tratamento da água

A água é a substância natural mais importante do mundo, sendo que sem ela a vida não poderia existir. Historicamente, a maioria das comunidades cresceram ao redor de rios e estes também se tornaram o mais fácil depósito para os mais variados resíduos. Até os dias atuais, após seu uso nas mais diversas atividades, a água ainda é geralmente descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem que passe por qualquer tipo de tratamento, transformando-se em um potencial veículo para a contaminação da população. As primeiras evidências da relação entre doenças e o consumo de água poluída foram estabelecidas a partir de 1854, em Londres, onde se acredita que cerca de 10.000 pessoas morreram depois de consumirem água contaminada com a bactéria da cólera. Sabe-se que até hoje a água é um dos principais vetores de doenças, como cólera e tifo, que ainda são uma das principais causas de doenças no planeta especialmente nos países subdesenvolvidos.

Desde o início do século passado, tem sido adotadas algumas medidas de saúde visando erradicar estes tipos de doenças, principalmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Estas medidas envolvem: a) tratamento e desinfecção da água destinada ao abastecimento público e b) coleta e tratamento de efluentes domésticos.

Muitas pessoas atribuem o aumento da expectativa de vida da população mundial à medicina moderna, entretanto esse aumento está muito mais relacionado a essas medidas mencionados anteriormente. Apesar disto cerca de 1,4 bilhões de pessoas em todo mundo não tem acesso à água potável (GRASSI, 2001).

Pode-se dividir os processos para o tratamento de água em três grupos:

- i) Processos físicos: desde o século XVIII a filtração de partículas da água tem sido um caminho para sua clarificação. A separação física das impurezas depende de suas características, tais como, gravidade específica, viscosidade e/ou tamanho das partículas. Estes processos envolvem adsorção, sedimentação, flotação e filtração.

Ultimamente o uso de membranas com tamanhos de poros de micro a nanômetros tem sido amplamente utilizadas na remoção de espécies químicas indesejáveis.

- ii) Processos biológicos: processos biológicos podem envolver sistemas aeróbios e anaeróbios, sendo o sistema aeróbico mais adotado no tratamento de água para abastecimento. Típicos sistemas de tratamento aeróbicos envolvem filtração lenta em areia e filtração em carvão ativado granular. Em Londres, filtros lentos de areia instalados em meados de 1800 permanecem funcionando eficientemente até hoje. Atualmente, o uso destes filtros de areia com uma camada de carvão ativado granular tem demonstrado bons resultados (BAUER et al., 1995). O princípio destes filtros lentos está em formar uma camada biológica em sua superfície, também chamada de "schmützdecke" onde os contaminantes presentes na água são absorvidos e biodegradados (DI BERNARDO, 1993). A vantagem destes filtros está em não haver a necessidade da introdução de produtos químicos na água e a desvantagem é que para sua utilização a água deve apresentar parâmetros específicos tais como, baixos valores de turbidez e cor e não estar contaminada com substâncias químicas como, por exemplo, pesticidas.
- iii) Processos químicos: os processos químicos foram desenvolvidos com a intenção de aumentar a eficiência das etapas de filtração e desinfecção e ampliar o tratamento na remoção de contaminantes específicos. Nesses processos estão a coagulação, floculação, uso de fortes oxidantes, como o ozônio, para quebra de grandes moléculas seguido de adsorção em carvão ativado granular. Estes processos são eficientes em produzir água com qualidade entretanto, possuem algumas desvantagens. Algumas pesquisas têm demonstrado que os sais de alumínio, utilizados como coagulantes, podem contribuir para causar o mal de Alzheimer (MARTYN et al. 1997).

Esses processos envolvidos no tratamento de água estão associados à maioria das tecnologias empregadas de tratamento, (tratamento completo, filtração direta ascendente, filtração direta descendente, dupla filtração, filtração

em múltiplas etapas, filtração lenta, entre outras) podendo ser utilizados juntos ou separados.

No Brasil, as normas de padrão de potabilidade para a água destinada ao consumo humano, em vigor nos dias atuais, estão dispostas na Portaria n. 518 do Ministério da Saúde de março de 2004. Os padrões estabelecidos variam de acordo com a tecnologia a ser utilizada no tratamento. O valor máximo permitido (VMP) para a turbidez, depois da filtração e antes da desinfecção é de 1 uT (unidade de turbidez), para tecnologia de tratamento completo e filtração rápida, enquanto que para a filtração lenta é de 2 uT. Para a cor o VMP é de 15 uH (unidade Hazen Pt-Co/L).

Nos últimos anos um dos maiores problemas que vem sendo encontrados pelos especialistas em tratamento de água é a remoção da matéria orgânica dissolvida. Isto ocorre porque a matéria orgânica é de difícil coagulação e possui tamanhos de partículas tão pequenas que não são retidas na etapa de filtração e podem, na etapa de desinfecção, reagir com os oxidantes utilizados e formar substâncias potencialmente tóxicas a população.

Essa matéria orgânica dissolvida é a responsável pela cor das águas e é constituída em grande parte por substâncias húmicas (SH).

3.2- Substâncias Húmicas (SH)

A importância da matéria orgânica natural é reconhecida há muito tempo. Dentre vários fatores de sua relevância, ainda pode-se encontrar relação entre seu nome e o termo química. Depois das enchentes do rio Nilo, suas margens ficavam cobertas de um material escuro, rico em matéria orgânica, trazido das florestas Africanas e chamado de quemite. Segundo alguns autores foi daí que se originou a palavra alquimia que depois se transformaria em química (ROCHA & ROSA, 2003).

A matéria orgânica pode ser dividida em substâncias húmicas (SH) (ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas) e não húmicas (proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos de baixa massa molar, ceras e outros).

As substâncias não húmicas pertencem a grupos bem conhecidos da química orgânica e suas características físicas e químicas são bem

conhecidas. Geralmente correspondem aos compostos facilmente degradados por microrganismos, tendo tempo curto de vida nos solos e sedimentos. Por sua vez as SH estão presentes na água, solos e sedimentos e são de fundamental importância para o crescimento de plantas e para o controle bioquímico do carbono orgânico no ecossistema global. Essas substâncias são compostos que se desenvolvem aleatoriamente do decaimento de tecidos de plantas, do metabolismo ou do catabolismo de microrganismos ou de ambos. Sua estrutura é de difícil definição devido sua química heterogênea e sua variabilidade geográfica, contém um largo número de grupos funcionais o que torna difícil classificá-la (PICCOLO, 1996).

Acima de 70- 80 % do carbono orgânico de solos e cerca de 50% do carbono dissolvido de rios pode ser constituído de material húmico (INSAM, 1996; THURMAN, 1985; LEENHEER, 2003). Em solos minerais, turfosos e sedimentos o método sugerido e mais utilizado de extração é a solubilização do material húmico em solventes alcalinos (GARCIA et al., 1986; ROSA et al. 2000). Já as substâncias húmicas aquáticas (SHA), tipicamente distribuídas em uma razão de tamanho que varia de 1 nm a 1 μ m em águas naturais (THURMAN, 1985) podem ser definidas, somente operacionalmente, segundo MALCOLM (1990). O método mais utilizado para isolar essas SHA é através da adsorção desta em colunas, procedimento o qual é recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Pela utilização deste procedimento, as SHA, são extraídas em pH 2 e depois eluídas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹. Entretanto, o adsorvente não iônico, Amberlite XAD-8, teve sua fabricação cessada há alguns anos atrás, dificultando novos estudos. Atualmente os pesquisadores estão empregando a XAD-7.

A solubilização das SH em meio alcalino provavelmente seja devida à conversão dos grupos ácidos (principalmente carboxílicos e fenólicos) em íons com subsequente formação de uma solução. Sendo que sais (humatos) de cátions polivalentes não são solúveis (STEVENSON, 1994). Outros mecanismos que provavelmente contribuem com a solubilidade das SH em meio alcalino são a repulsão eletrostática entre os íons dessas e os colóides do solo (por exemplo – argilas carregadas negativamente) e a repulsão intramolecular que leva a uma conformação mais fácil para sua hidratação.

Esta clássica definição para SH que relaciona suas propriedades com a solubilidade é bastante aceita, mas o limite dessa divisão não está ainda claramente definido em termos químicos. Na metade do século 20 (KONONOVA, 1961) apresentou uma revisão de hipóteses, no qual introduz o conceito de SH como uma molécula polimérica, baseado nas observações que a composição elementar, propriedades óticas, acidez, propriedades eletroforéticas e massa molar, dependem do material que lhe deu origem. Pelo uso deste conceito, as várias frações de SH obtidas em relação às características de solubilidade são imaginadas serem partes de uma mistura heterogênea de moléculas, as quais, em um dado solo, com razão de algumas centenas a milhares de Daltons (Da) em seu peso molar, exibem uma continuidade em suas propriedades químicas (STEVENSON, 1994).

Existem outras teorias clássicas que levam em consideração o processo de polimerização na formação de SH e são apresentadas por, FLAIG et al. (1975). Segundo este modelo às SH contêm anéis aromáticos e quinonas substituídas por grupos hidroxilas, carboxilas e metoxilas. MAILARD (1912), acreditava que os ácidos húmicos seriam produtos da reação exclusivamente química, sem envolvimento direto de microrganismos, entre açúcares redutores e aminoácidos, (estes sim originados da atividade microbiana). KLEINHEMPEL (1970), supôs que os núcleos aromáticos seriam conectados por átomos de O, N e outras ligações, enquanto polissacarídeos e peptídeos estariam presentes como estruturas lineares. Neste modelo mostrou-se o papel de cátions polivalentes, no caso íons Fe^{+2} , na associação entre SH e a porção mineral dos solos (Fig.1).

Figura 1 - Modelo de SH proposto por KLEINHEMPEL (1970).

Com um novo conceito SCHNITZER & KHAN (1978) propuseram um modelo para AF, o qual os compostos fenólicos e os ácidos benzóicos estariam unidos por ligações de hidrogênio (Fig.2).

Figura 2 – Proposta de estrutura para AF (SCHNITZER & KHAN, 1978)

Observa-se por meio dessas propostas de estruturas que as SH eram formadas basicamente por anéis aromáticos. Até que, com dados de ressonância magnética nuclear (RMN), SCHULTEN & SCHNITZER (1993) propuseram um modelo para AH com massa molar de 5540 g/mol e fórmula elemental $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$. Pode ser observado nesse modelo a presença de vários grupos carboxílicos, fenólicos e alcoólicos e de grupos nitrogenados como aminas e nitrilas, além de grandes cadeias alifáticas que não são observadas nas outras estruturas propostas em estudos anteriores.

Figura 3- Modelo de estrutura para o AH proposto por SCHULTEN & SCHNITZER (1993).

SCHULTEN et al. (1998) mostraram que o aumento da solubilidade de compostos não polares em solução é devido à partição/ adsorção no interior hidrofóbico das SH. O autor utilizou análises de espectrometria de massas, depois de AH serem submetidos a pirólise. Essas teorias que supõem que as SH são macromoléculas seriam usadas para explicar o comportamento de SH no solo (SCHULTEN & LEINWEBER, 2000).

A macromolecularidade das SH, apesar de sua ampla aceitação, tem demonstrado ser dúbia em relação às propriedades físicas e químicas. A instrumentação para estas análises e para análises orgânicas não estavam completamente desenvolvidas no passado, o que não permitiu a elaboração de conceitos seguros. Estas técnicas foram drasticamente alteradas nos dias de hoje e assim a teoria de macromoléculas poliméricas deveria ser revista ou abandonada em favor de outras discussões.

WERSHAW (1986, 1993) propôs que as SH consistem de segmentos poliméricos não alterados, provenientes de plantas de caráter ácido. Neste modelo as SH são agregados que carregam juntas, uma parte interna hidrofóbica (ligações de transferência de cargas) com interações de H-ligado e uma parte hidrofílica em sua superfície. Este modelo introduz o conceito de agregação de diferentes tamanhos de partículas de constituintes húmicos, em contraste com o tradicional conceito das SH como cadeias poliméricas lineares.

Na tentativa de provar que as SH são uma associação de pequenas moléculas PICCOLO et al. (2000a, 2000b e 2001a) realizaram experimentos com oxidante (H_2O_2) catalisado por enzimas oxidativas, peroxidase. Este estudo foi feito para provar que se as SH são uma associação de pequenas moléculas associadas por ligações fracas em conformações não estáveis, a oxidação levaria a estruturas poliméricas estáveis. Os autores usaram a cromatografia por exclusão de tamanho com alta pressão (HPSEC) para determinar as mudanças na distribuição dos tamanhos moleculares. Foi verificado que a oxidação levou a formação de associações mais estáveis, com menor tamanho, dando uma indicação de que as SH podem estar presentes em solos como associação de pequenas moléculas.

Esta nova teoria pode ser interpretada como as SH sendo pequenas e heterogêneas moléculas de várias origens que se auto organizam em uma supramolecular conformação. Essas estruturas húmicas são formadas por pequenas moléculas que estão associadas por ligações covalentes e são estabilizadas por forças fracas com interações dipolo-dipolo (Van de Walls, π - π e CH- π ligações) e ligações de hidrogênio.

Assim pode se observar, por todas as teorias apresentadas, que há muito tempo tenta-se elucidar o tema complexo que é SH, e apesar de várias

pesquisas em todo mundo, ainda não se conseguiu chegar a uma teoria que é aceita por todos.

As SH são as principais responsáveis pela cor em águas que poderão ser utilizadas no abastecimento público e podem ser precursoras de diversos problemas se não forem eficientemente removidas.

3.3- Remoção de SH em águas para abastecimento

Há poucas décadas atrás, a preocupação dos técnicos responsáveis era remover a cor da água, para consumo da população, apenas por motivos estéticos, sendo recomendado que a água não apresentasse cor superior a 20 mg/L na escala platina-cobalto e muito pouco se sabia sobre a constituição dos compostos que provocavam esta cor. A cor das águas naturais é provocada em grande parte pela presença de compostos orgânicos de origem vegetal, decompostos pela atividade de microrganismos, como também pode ser devido à presença de metais como, ferro e manganês (HAMMER & HAMMER Jr., 1996). As SH são as causadoras da cor amarela ou marrom das águas (YAMADA, 2000). Estas substâncias podem interagir fortemente com uma variedade de oxidantes e desinfetantes que são usados para a purificação da água para consumo humano, particularmente o cloro. Quando as SH reagem com o cloro podem produzir trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs) e uma variedade de outros subprodutos de desinfecção (SPD). Subprodutos estes que tem mostrado causar câncer de bexiga e do trato digestivo em animais de laboratório. As SH podem reagir com o ozônio e formar espécies radicalares em solução aquosa, como radicais hidroxilas ($\text{OH}^{\bullet}$), aldeídos, cetoácidos e ácidos carboxílicos que contribuem para biodegradabilidade do carbono orgânico contido na água. Se a formação desses produtos de oxidação não for apropriadamente controlada pode levar à formação de biofilmes e o reaparecimento de microrganismos no sistema de distribuição de água (SINGER, 1999). Como resultado dessas constatações a agência de proteção ambiental (EPA) dos Estados Unidos da América tem estabelecido níveis máximos de contaminação para quatro THMs e cinco HAAs em 80 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, em águas de abastecimento neste país (EPA, 1998). CHANG et al. (2000) estudaram a formação de SPD com o uso de dióxido de

cloro ao invés de cloro, como desinfetante. Nas águas estudadas foram acrescentados AH, ácido vanílico e ácido p-hidroxibenzóico. Os autores realizaram os experimentos com o pH variando de 7 a 9 e a dosagem de dióxido de cloro (ClO_2) entre 15 e 30 mg L^{-1} , ou seja, dosagem maior do que a empregada em condições normais de operação (0,1 – 1 $\text{mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$). Isto foi feito para simular a dosagem depois de intensas chuvas. Verificou-se que a formação dos THMs foi de 1,2 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a de HAAs entre 2,3 a 69,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Desta forma os autores concluíram que o ClO_2 é um desinfetante alternativo recomendável.

LEE et al. (1981) realizaram estudos com o intuito de contribuir para a melhor compreensão dos mecanismos e fenômenos que afetam a adsorção de SH sobre carvão ativado. Os autores estudaram o efeito da distribuição de poros na capacidade do carvão ativado em adsorver SH. Foram empregados neste estudo AH e AF comerciais, em diferentes faixas de massa molar e carvão ativado granular de diferentes fontes comerciais e com propriedades diferentes.

Os autores concluíram que as partículas de carvão ativado com tamanho de poro menores que 7 nm, adsorvem com mais facilidade SH com massas molares menores de $1,66 \times 10^{-19}$ mg, enquanto que partículas com tamanho de poro menores que 40 nm, adsorvem melhor as SH com massas molares maiores que $8,30 \times 10^{-17}$ mg. A velocidade de adsorção aumenta com a diminuição da massa molar das SH.

RANDTKE et al. (1982) afirmam que no processo de adsorção empregando carvão ativado a grande afinidade deste por SH e a grande quantidade destas, provocam adsorção irreversível e aumento nos custos do tratamento. Os autores sugerem que se houver remoção significativa de carga orgânica antes do processo de adsorção, os custos do tratamento serão minimizados. Uma outra sugestão é que sejam mudadas as características dos compostos orgânicos durante o pré-tratamento, por oxidação química, atividade biológica ou por outro método que aumente a capacidade de adsorção do carvão ativado.

BRATTEBO et al. (1987) estudaram a remoção de SH presentes em águas naturais empregando resina de troca iônica. Os autores concluíram que o processo de troca iônica é altamente seletivo e estável para a remoção de

SH e que a água produzida é de boa qualidade, porém a cor máxima da água afluyente deve estar entre 60 e 70 mg PtCo/L. O tempo de contato é o parâmetro mais importante na remoção, sendo que deve ser sempre superior a 10 minutos. O processo é adequado para estações com automação, onde a qualidade do efluente pode ser analisada e o valor determinado pode ser usado para controlar o processo automaticamente.

NAUMCZYK et al. (1989) pesquisaram o isolamento de poluentes orgânicos da água através de resinas de troca aniônica. Os autores empregaram as resinas Vario AT 400, Asmit 229N, Zerolito 553N, Wofatito EA60 e Amberlite IR93. As águas utilizadas foram coletadas de uma estação de tratamento com baixa concentração de SH e água bruta de um lago com alta concentração de SH. Os testes de adsorção foram feitos em colunas de vidro de 42 mm de diâmetro e com volume de leito de 350 mL. As vazões da água foram de 15, 25 e 50 mL min⁻¹ com tempo de contato resultante de 23, 14 e 7 min, respectivamente. O efeito de adsorção de SH foi medido pela cor e pela demanda química de oxigênio.

Os autores concluíram que a adsorção em resinas aniônicas macroporosas remove eficientemente as SH da água, sendo que a Varion AT 400 foi a que removeu maior quantidade.

FU & SYMONS (1990) estudaram diferentes resinas para aplicar na remoção de SH da água e verificaram que resinas com uma composição que permita uma maior dilatação, são mais favoráveis na remoção das SH do que resinas mais rígidas. Esses autores concluíram também que a troca iônica ocorrida entre a resina e às SH é o mecanismo dominante para a remoção, enquanto que a adsorção na superfície somente contribui na remoção de moléculas de SH de menor tamanho. Como resultado basicamente três tipos de ânions estão envolvidos no processo de troca: cloreto como um íon inicial contido na resina, sulfato e substâncias orgânicas.

Outras resinas que também vem sendo estudadas para a adsorção de SH são as carbonaceas. Estas resinas foram desenvolvidas para a remoção de micropoluentes de baixa massa molar. Devido suas características hidrofóbicas elas podem ser mais resistentes ao entupimento do que o carvão ativado granular (HAND et al., 19994)..

Apesar de todas essas técnicas de remoção de SH, mencionadas anteriormente, a que ainda é mais utilizada envolve processos de coagulação química.

3.4- Remoção de SH por coagulação química

A água natural contém substâncias que variam amplamente em sua origem, concentração e características. Algumas são provenientes do solo ou fontes atmosféricas, (por exemplo: argilas, siltes, detritos terrestres, organismos patogênicos, etc.), e outras são produzidas por processos químicos e biológicos dentro do corpo d' água (algas, precipitados químicos, bactérias, vírus, detritos aquáticos). O tamanho das partículas pode ser de diversas ordens de grandeza. Os vírus atingem cerca de 10^{-6} mm, as partículas coloidais encontram-se entre 10^{-6} e 10^{-3} mm, o zooplâncton chega a 10^{-2} mm e as SH, dependendo do grau de polimerização, podem atingir valores entre 3,5 e 10×10^{-6} mm (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1990). Essas partículas são de difícil remoção e para que o tratamento seja eficiente é necessário aglomerá-las para então efetuar sua remoção da água.

Os mecanismos de agregação não só afetam a distribuição do material em suspensão, mas também possuem um papel importante na transformação dos solutos, pois muitas substâncias dissolvidas, especialmente íons metálicos e matéria orgânica, adsorvem nos colóides ou reagem quimicamente nas superfícies dos mesmos.

Assim, as reações químicas coloidais podem influenciar a distribuição temporal e espacial dos constituintes suspensos e dissolvidos na água (STUMM & MORGAN, 1981).

No tratamento de água a maior parte desse material suspenso e dissolvido na água é considerado como impurezas e necessita ser removido. As partículas dessas impurezas possuem cargas elétricas negativas em suas superfície, o que gera uma barreira repulsiva entre si e impossibilita a aproximação uma das outras. Desta forma, torna-se necessário promover a alteração das superfícies das partículas através da adição de produtos químicos denominados coagulantes, geralmente sais de alumínio ou ferro; o sulfato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO})_3]$ é o mais utilizado deles. Quando o alumínio é

adicionado na água e ocorre a hidrólise, forma-se um grande número de espécies que incluem; cinco monoméricas – Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e no final três possíveis espécies poliméricas- $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$. A maior parte desses produtos são formados antes do precipitado sólido de hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. A natureza dos produtos formados é afetada pelo pH de origem da água, alcalinidade, temperatura, outras partículas, matéria orgânica e concentração de coagulante (AMIRTHARAJAH & O'MELIA, 1990). Pré-hidrólises parciais tem mostrado influenciar em algumas características na coagulação com alumínio (AMIRTHARAJAH & O'MELIA, 1990). A química das espécies formadas durante a pré-hidrólise depende da basicidade (grau de neutralização), a concentração de coagulante, as condições de mistura e anions presentes. Estas espécies podem ainda incluir compostos de alumínio polinucleares tal como, Al_{13} . (EDZWALD, 1993). As espécies polinucleares, as quais estão incluídas as espécies diméricas e triméricas, discutidas anteriormente, desempenham um importante papel na redução de turbidez e cor durante o processo de tratamentos da água (EXALL & VANLOON, 2000).

A velocidade de varias reações que ocorrem durante a coagulação com o alumínio tem sido aproximadas (HAHN & STUMM, 1968). Adsorção-desestabilização ocorrem com 10^{-4} s, a formação das espécies diméricas de alumínio ocorrem em aproximadamente 1s e a formação das espécies poliméricas de alumínio podem ocorrer entre 1s e alguns minutos.

Dependendo do tipo de sal de alumínio usado, pode-se relacionar a dosagem do produto com a concentração molar de alumínio e da espécie, permitindo que em função da dosagem do produto usado e do pH, sejam determinadas as quantidades do precipitado e de espécies hidrolisadas presentes. A seguir são apresentadas algumas reações de hidrólise para as espécies de alumínio na temperatura de 25° C.

Para cada espécie de alumínio (mol L^{-1}) em equilíbrio com o precipitado é possível obter a equação relacionada com o pH.

$$k = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}]} \quad (7)$$

Do sistema de três equações de hidrólise, resulta:

$$10^{-5,02} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Al}^{+3}]} \quad (8)$$

$$10^{-32,34} = \frac{[\text{Al}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}]} \quad (9)$$

$$10^{-14,00} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (10)$$

Assumindo-se que a atividade do precipitado $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$ seja igual à unidade, para que a constante de equilíbrio seja expressa em termos da espécie solúvel de Al^{+3} e H^+ , utiliza-se o logaritmo de ambos os lados da equação 7 e obtém-se:

$$\text{Log } k = \log[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] + 2 \log[\text{OH}^-] \quad (11)$$

Aplicando-se para as equações 8, 9 e 10, obtém-se:

$$-5,02 = \log[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] + \log[\text{H}^+] - \log[\text{Al}^{+3}]$$

$$-32,34 = \log[\text{Al}^{+3}] + 3 \log[\text{OH}^-]$$

$$+14 = -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

$$-23,36 = \log[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] + 2 \log[\text{OH}^-]$$

e

$$\log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] = -14$$

$$\log[\text{OH}^-] = -14 - \log[\text{H}^+]$$

$$-23,36 = \log[\text{Al}(\text{OH})^{+2}] + 2 \cdot [-14 - \log(\text{H}^+)]$$

$$-23,36 = \log [\text{Al}(\text{OH})^{+2}] - 28 - 2 \cdot \log (\text{H}^+)$$

Assim:

$$\log [\text{Al}(\text{OH})^{+2}] = 4,64 - 2\text{pH} \quad (12)$$

Utilizando-se o mesmo procedimento para as outras espécies, obtém-se:

$$\log [\text{Al}^{+3}] = 9,66 - 3\text{pH} \quad (13)$$

$$\log [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}] = 10,96 - 3\text{pH} \quad (14)$$

$$\log [\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}] = 8,58 - 4\text{pH} \quad (15)$$

$$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}] = 13,05 - 4\text{pH} \quad (16)$$

$$\log [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 13,91 \quad (17)$$

Com a utilização das equações de número 12 a 17 é possível construir o diagrama de espécies hidrolisadas de alumínio (ordenadas) em função do pH (abscissas), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4- Diagrama de solubilidade do Al relacionado com o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{H}_2\text{O}$ (DI BERNARDO et al., 2002).

A concentração de alumínio total é dada pela seguinte expressão:

$$C_{T,\text{Al}} = [\text{Al}(\text{OH})^{+2}] + [\text{Al}^{+3}] + 6[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}] + 8[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}] + 2[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \quad (18)$$

Para cada valor de pH, pode-se substituir seu valor nas equações e obter o valor da concentração de cada espécie (pela aplicação do anti-log).

Substitui-se esses valores na equação 18, efetua-se a soma, aplica-se o logaritmo (base 10) ao valor obtido e, para cada valor de pH, será obtido a concentração total de alumínio. Com isso, traçando-se a linha que representa a equação 18, na Figura 4, obtém-se a região que delimita a formação do precipitado.

Por exemplo, para pH = 4 tem-se:

$$\log [Al^{+3}] = 9,66 - 3pH = 9,66 - 3 \times 4 = -2,340 \Rightarrow [Al^{+3}] = 4,571 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\log [Al_6(OH)_{15}^{+3}] = 10,96 - 3pH \Rightarrow [Al_6(OH)_{15}^{+3}] = 9,120 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\log [Al_8(OH)_{20}^{+4}] = 8,58 - 4pH \Rightarrow [Al_8(OH)_{20}^{+4}] = 3,802 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\log [Al_2(OH)_2^{+4}] = 13,05 - 4pH \Rightarrow [Al_2(OH)_2^{+4}] = 1,122 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\log [Al(OH)_4^-] = pH - 13,91 \Rightarrow [Al(OH)_4^-] = 1,230 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\log [Al(OH)^{+2}] = 4,64 - 2pH \Rightarrow [Al(OH)^{+2}] = 2,754 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Pela substituição desses valores na equação 18 tem-se:

$$C_{T,Al} = 4,571 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + 2,754 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + 2 \times (1,122 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) + 6 \times 9,120 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + 8 \times (3,802 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}) + 1,230 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} = 0,554 \text{ mol L}^{-1}$$

Assim com o log (0,554) tem-se o valor = - 0,256 e o mesmo procedimento pode ser adotado para outros valores de pH.

De acordo com STUMM & O'MELIA (1968), JOHNSON & AMIRTHARAJAH (1983) existem atualmente quatro mecanismos distintos de coagulação, quando são usados sais de alumínio ou de ferro como coagulantes, sendo eles: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de cargas, varredura e adsorção e formação de pontes.

Compressão da camada difusa: este mecanismo de coagulação se dá pela introdução de um eletrólito indiferente (não possui características de hidrólise ou adsorção) no meio coloidal causando um aumento na densidade de cargas e fazendo com que haja uma compressão da camada difusa, pela diminuição da esfera de influência das partículas.

Adsorção e neutralização de cargas: consiste na desestabilização das partículas através das reações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. Neste caso, coagulante é o nome dado a algumas espécies químicas que são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais, as quais possuem cargas elétrica contrária a dos colóides.

Segundo DI BERNARDO (1993) o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas é muito importante quando se emprega uma das tecnologias de filtração direta, pois não há necessidade da formação de flocos para posterior sedimentação, mas de partículas desestabilizadas que são retiradas do meio filtrante.

Varredura: este mecanismo é dependente da quantidade de coagulante adicionada, do pH da mistura e da concentração de algumas espécies de íons presentes na água, e ocorre quando há a formação de precipitados, $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)}$, no caso da adição de sais de alumínio ou de ferro, respectivamente, que envolvem as partículas coloidais, formando flocos que sedimentam rapidamente. A coagulação por varredura leva de 1 a 7s (EXALL & VANLOON, 2000).

Adsorção e formação de pontes: é obtido com a adição de polímeros, caracterizados por grande cadeia molecular com sítios ionizáveis que atuam como coagulante.

Após a coagulação, provocam-se choques entre as partículas para que haja contato e, na seqüência ocorre à aglomeração e a formação de flocos. A operação de proporcionar condições favoráveis à aglutinação dos colóides é denominada de floculação. A coagulação e a floculação são etapas de grande importância pois possuem relação direta com o desempenho da sedimentação e filtração. A eficiência da coagulação e floculação é influenciada por fatores como pH, turbidez, alcalinidade, concentração de coagulante, intensidade de agitação, ponto de aplicação do coagulante tamanho e distribuição do tamanho das partículas, sólidos totais dissolvidos, cor, etc (DI BERNARDO, 1993).

DI BERNARDO (1993) afirma que a maior parte das águas superficiais apresenta a argila como a causa da turbidez e SH como causadoras da cor. O autor também diz que quando a turbidez é elevada em relação à cor, o principal mecanismo da coagulação é o de adsorção de monômeros e polímeros de alumínio pelas partículas coloidais. Quando as águas apresentam baixa turbidez em relação à cor, ocorre recobrimento das partículas de argila por SH e outros compostos orgânicos. Inicialmente, os polímeros resultantes da hidrólise do coagulante, reagem com as SH em dispersão e formam partículas que precipitam e, em seguida, ocorre à reação dos polímeros do coagulante com as partículas coloidais.

O autor estudou a floculação, em aparelho de jarrest, de várias amostras de água bruta de duas estações de tratamento de água do estado de São Paulo. As amostras possuíam turbidez variando de 25 a 200 UT, cor variando de 64 a 70 uH e valores de pH na faixa de 6,0 a 7,0. Para todas as amostras, determinou-se as dosagens ótimas de sulfato de alumínio e cal e adicionou-se amido de batata, como auxiliar de floculação.

O autor concluiu que o amido de batata utilizado como auxiliar da floculação fez com que houvesse uma diminuição da quantidade dos produtos químicos utilizados, produzindo água decantada com qualidade superior aos experimentos onde o amido não foi utilizado. Verificou também que a cor influenciou bastante para a fixação das dosagens mais adequadas de produtos químicos. Quando a turbidez é baixa e as águas brutas possuem características semelhantes, mas provenientes de mananciais distintos, podem apresentar resultados muito divergentes quanto às dosagens de produtos químicos. Esta última conclusão fornece mais um subsídio que reforça a hipótese de que SH provenientes de diferentes substratos, apresentam diferentes características e podem ocasionar diferenças nas etapas do tratamento de água.

Quando são utilizados sais de alumínio ou de ferro como coagulantes na remoção de SH, estas podem ser agregadas e assim posteriormente removidas seguindo-se dois mecanismos gerais: 1) adsorção de SH no precipitado de hidróxidos de alumínio ou hidróxido de ferro; 2) formação de complexos insolúveis das substâncias com o coagulante (humatos ou fulvatos de alumínio ou de ferro) (KRASNER & AMY, 1995).

Geralmente o primeiro mecanismo é dominante em valores de pH básicos e dosagens mais elevadas de coagulante, enquanto o segundo mecanismo, neutralização de carga, prevalece sob condições de pH ácidos e dosagens menos elevadas de coagulante (EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985; PADUA & DI BERNARDO, 1997). Desta forma a remoção das SH por coagulação depende da concentração do carbono orgânico dissolvido (DOC), a natureza química das SH, tipo de coagulante, dosagem de coagulante e do pH. A dosagem de coagulante tem uma dependência estequiométrica com o DOC. Esta estequiometria é a demanda de cargas positivas do coagulante necessárias para neutralizar as cargas negativas das SH.

BLACK & WILLIAMS (1961) já afirmavam que o método mais comum para a remoção de cor da água natural é a coagulação-floculação com sais de alumínio ou ferro e recomenda a faixa de pH ótimo para a coagulação como sendo entre 5,2 e 5,7. Esses autores estudaram dois tipos de águas superficiais coloridas (270 e 225 mg PtCo/L), que diferiam em sólidos totais dissolvidos (30 e 90 mg/L) e alcalinidade (5 e 19 mg CaCO₃/L). Isto foi confirmado por KIM et al. (2001) com o estudo do efeito do pH e dosagem de coagulante em uma água bruta e comparou com as regiões de coagulação obtida no diagrama de Amirtharajah's, o qual foi obtido com água preparada em laboratório. O novo diagrama proposto é similar ao de Amirtharajah's. A maior diferença está na translocação das regiões conhecidas como neutralização de cargas e varredura para pH mais baixos. O autor justifica estas diferenças como sendo devido à presença da matéria orgânica na água bruta utilizada, que não está presente na água preparada por Amirtharajah's, onde foi utilizado apenas AH comercial como contaminante.

EDZWALD et al. (1977) pesquisaram a coagulação, pelo emprego de AH como causador da cor, com polímeros orgânicos sintéticos e combinação de alumínio e polímeros, com o objetivo de determinar qual a extensão da interação química entre AH e diferentes tipos de polímeros, avaliar a remoção de AH quando são empregados alumínio e polímeros e calcular a relação estequiométrica entre a concentração de AH inicial e a dosagem ótima de coagulante.

Os autores concluíram que: polieletrólitos catiônicos interagem rapidamente com o AH para produzir precipitado; existe estequiometria definida entre a concentração de AH e a dosagem ótima de polímeros catiônicos, de baixa massa molar. A combinação entre polímeros catiônicos de grande massa molar e alumínio é um processo de coagulação eficiente e, para polímeros não iônicos, a melhor faixa de pH para a remoção de AH situa-se entre 4,5 e 6,5.

JAMES & TOBIASON (1999) verificaram que para o tratamento de água com baixa alcalinidade utilizando somente alumínio ou, alumínio mais um polímero catiônico, a ótima dosagem de coagulante é selecionada com o controle do pH entre 6-7 dependendo da temperatura da água. HUANG & SHIU (1996) estudaram a interação entre o alumínio e AH, alumínio e ácido salicílico como representantes de compostos orgânicos encontrados na água com

diferentes massas molares. Os autores encontraram que a diferença entre as massas molares dos compostos foi um importante fator na remoção destes por coagulação, já que mesmo apresentando grupamentos similares (-COOH e OH), o comportamento do ácido salicílico e do AH foram diferentes na coagulação com alumínio.

RATNAWEERA et al. (1999) estudaram oito amostras de águas da Noruega que possuíam cor variando de 33 a 156 mgPt L⁻¹. Os autores separam as águas em 3 frações de diferentes massas molares (10, 50 e 100 kDa) por meio de ultrafiltração e realizaram ensaios de coagulação com policloreto de alumínio. Foi verificado que quanto maior a massa molar maior foi a facilidade de remoção da cor. Os autores não realizaram estudos de caracterização destas frações.

Na busca de um melhor entendimento a respeito dos mecanismos e as características envolvidas na remoção das SH, estudos com membranas, principalmente as de ultrafiltração, vem sendo extensivamente explorados.

3.5- Ultrafiltração

Ultrafiltração (UF), osmose reversa (OR) e microfiltração (MF) são técnicas similares, diferenciadas principalmente pelas dimensões das partículas e solutos que se pretenda reter na membrana filtrante.

Ultrafiltros são membranas poliméricas, assimétricas, com camada ativa muito fina (1 µm de espessura) na parte superior e uma camada de suporte mais espessa (100 µm). A membrana fina realiza a separação ativa, enquanto a camada mais espessa abaixo funciona apenas como suporte mecânico, para permitir um fácil manuseio da membrana. As membranas de UF operam sob pressão. Nestas condições, moléculas pequenas conseguirão atravessar a camada ativa, enquanto as maiores serão retidas. O limite desse corte é denominado Limite Nominal de Massa Molar e é expresso em Daltons. (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

Dependendo do tamanho da partícula a ser filtrada pode-se escolher o tipo de membrana a ser utilizada. A OR retém partículas menores que 0,7 nm, nanofiltração (NF) entre 0,7 – 1,5 nm, UF acima de 1,5 nm e a MF acima de 100 nm. Para remoção de SH e conseqüentemente da cor, a utilização de

tamanho de poros entre 1 e 5 nm apresenta maior eficiência (THORSEN, 1999).

Assim a UF é um processo intermediário, retendo desde macromoléculas com massa molar de 500 Da até partículas coloidais, com diâmetro de 0,2 μm . Há, contudo, uma diferença mecanística entre UF e OR. Enquanto na primeira a afinidade química das moléculas e íons pela membrana, exerce papel importante no processo, a última compreende um fenômeno mais mecânico, dependente primeiramente do tamanho e da fórmula das partículas filtradas. Ainda outro fator de diferenciação são as pressões aplicadas durante a filtração, elevadas na OR e baixas na UF.

Embora a UF fosse conhecida desde o final do século passado e empregada em laboratórios como técnica de concentração e purificação de materiais biológicos, o uso industrial apenas se iniciou nos anos 60, com o desenvolvimento de membranas assimétricas, de alta permeabilidade. Às primeiras membranas industriais, feitas de acetato de celulose, com baixa resistência química, seguiram-se às produzidas com polímeros inertes, como poliamidas, fluoropolímeros e polissulfonas. Tais membranas podem ser empregadas em soluções com pH entre 1 e 13 e temperaturas de até 100 °C. Mais recentemente surgiram membranas feitas com materiais inorgânicos, a exemplos da Carbosep, nas quais um suporte microporoso de carbono é revestido internamente com óxido de zircônio. Estas membranas resistem a pH de 0 a 14, sob pressões de 20 bar e temperaturas de 300 °C.

A disseminação da UF resvala no custo de materiais e equipamentos, ainda elevado se comparado a alternativas convencionais. O investimento pode contudo compensar, quando se considera a facilidade de recuperação de partículas e solutos de alto valor, a reciclagem do permeado, o controle da poluição e a economia de energia. A UF é a única técnica viável de purificação e concentração simultânea operável à temperatura ambiente, estas são vantagens que parecem sob medida para processos biotecnológicos emergentes.

As técnicas de filtração por membranas são atualmente utilizadas na indústria metalúrgica (recuperação de tintas automotivas, quebra de emulsões óleo-água), indústrias farmacêuticas (produção de fármacos de origem biológica, a exemplo de enzimas, vacinas, proteínas plasmáticas e

antibióticos). Entretanto o maior uso é observado na indústria alimentícia, em especial a de laticínios. A UF vem também sendo usada no tratamento de água (inclusive dessalinização) e efluentes (NOTHENBERG, 1994).

Além destes usos citados anteriormente, a UF, tem sido bastante utilizada como ferramenta para o fracionamento de SH em diferentes massas molares, com diversos estudos em relação à distribuição de metais nestas frações, as diferentes características destas frações como também, os melhores parâmetros para sua utilização.

BURBA et al. (1998) apresentaram uma revisão com 75 artigos a respeito do fracionamento de substâncias húmicas aquáticas (SHA) em diferentes massa molares com o uso da UF. Os autores apresentam algumas limitações da técnica como: a) grande dependência da qualidade das membranas utilizadas; b) no caso de um aumento da concentração ou coagulação do material na superfície das membranas, pode falsificar os resultados; c) sorção das moléculas de SH na superfície polimérica da membrana; d) o fracionamento através de membranas com massas molares menores que 5 kDa pode ser muito lenta; e) a classificação das massas molares obtidas da UF é dependente da escolha dos parâmetros e os resultados não são facilmente comparados com outros sistemas. Entretanto, os últimos sistemas projetados para a UF, com fluxo tangencial, já minimizam grande parte destes efeitos. Em outro trabalho (BURBA et al., 1995) relatam os melhores parâmetros para o ultrafracionamento de SH por meio de membranas de *polyethersulfone*. Os autores concluíram que para um fracionamento eficiente das SH estas, deveriam possuir concentração menor ou igual a 1mg mL^{-1} em pH sempre acima de 4,0.

Os mesmos autores (BURBA et al., 2001) também determinaram a constante de estabilidade de frações de SHA obtidas por UF, complexadas com zinco (Zn) e cobre (Cu). Os autores observaram que a constante de estabilidade mostrou ser dependente da massa molar das SHA. Os mais altos valores encontrados para as constantes tanto do Cu quanto do Zn foram observados para frações com massa molar maior do que 105 kDa.

Rocha et al. (1999) utilizaram a UF para verificar a distribuição de metais em relação a diferentes massa molares de SHA extraídas do Rio Negro. Foi verificado que os metais Mn, Cu e Cd estavam preferencialmente ligados a

frações de SHA com maior massa molar (10 – 100 kDa). Os autores fizeram também um estudo espectroscópico com o uso de ressonância magnética nuclear de C^{13} no estado sólido (RMN- C^{13}) e ultravioleta/ visível (UV/vis) e concluíram que estas SHA possuíam alta aromaticidade com pequena substituição e também apresentavam baixo número de grupos carboxílicos.

LUDWIG et al. (1997) observaram a relação entre poluentes orgânicos e as diferentes massas molares da matéria orgânica. Foi utilizado a UF para o fracionamento. Os autores concluíram que ácidos sulfônicos estão ligados mais estavelmente às frações com maior massa molar.

CHRISTL et al. (2000) investigaram as diferenças químicas de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) extraídos de SH de gleise solos, em relação à massa molar, com o uso de diferentes técnicas analíticas tais como: análise elementar, infravermelho (IV), UV/Vis, RMN de ^{13}C e espectroscopia de fluorescência. Foi verificado que as frações de AH de massas molares menores continham maior porcentagem de carbonos aromáticos do que as frações de maiores massas enquanto que nestas, a porcentagem de carbonos alifáticos foi maior. Observaram também que a composição química destas frações de AH difere das de AF, apesar de serem similares na quantidade de grupos carboxílicos nas frações menores. Nas frações de menor tamanho, os AH apresentam mais carbonos aromáticos e menos alifáticos do que os AF.

Para melhorar a eficiência de remoção de SH da água, independente do processo a ser selecionado, deve-se procurar conhecer suas características da forma mais completa possível e isto, pode ser conseguido por meio de diversas técnicas analíticas.

3.6- Caracterização das SH

Apesar de até o momento não se ter uma estrutura definida para as SH, muitos pesquisadores tem-se utilizado de diferentes técnicas analíticas que de, alguma forma, possam trazer informações a respeito dessas moléculas. Dentre essas técnicas pode-se destacar: análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de ressonância

paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis).

3.6.1-Analise elementar

A composição elementar em relação aos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) pode trazer diversas informações a respeito das SH, sendo estes elementos correspondentes a 100% da composição das SH livres de cinzas (STEVENSON, 1994).

Por meio dos resultados obtidos pela análise elementar pode-se conseguir as razões atômicas de O/C, H/C e C/N. Estas razões são usadas para identificar SH de diferentes origens, monitorar mudanças nas estruturas das SH de diferentes ambientes e também auxiliar na descoberta da estrutura das SH (STEELINK, 1985). A razão O/C pode ser um indicador de carboidratos e ácidos carboxílicos presentes nas SH e pode ser também usada para comparar SH de diferentes localidades. O valor da razão H/C mostra o grau de maturidade das SH (GONZALEZ- VILA et al. 1992). A razão C/N pode indicar de qual material são originadas as SH. As plantas aquáticas não vasculares possuem valores de C/N entre 2 e 10 enquanto que plantas terrestres vasculares possui valores acima de 20 (MEYERS & ISHIWATARI, 1993). Devido à complexidade química das SH, a análise elementar pode apenas dar informações gerais a respeito da estrutura e da origem das SH, sendo necessário o uso de outras técnicas quando se procura informações mais detalhadas a respeito dessas substâncias.

3.6.2-Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A RMN é uma técnica que tem sido bastante utilizada nos últimos anos na caracterização de SH. A RMN é uma técnica semelhante às técnicas de IV e UV, onde sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf), em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra, sendo a absorção uma função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de

RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.

Todos os núcleos possuem carga e em alguns casos a carga gira em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético ao longo do eixo.

O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em função do número de spin e é dado por:

$$L = \frac{h}{2\pi} [I(I+1)]^{1/2} \quad (19)$$

Onde:

L= momento angular total de um núcleo;

h= constante de Planck;

I= número quântico de spin nuclear (podendo ser 0, 1/2, 1, 3/2 etc).

Para RMN de ^1H e para RMN de ^{13}C $I=1/2$, enquanto para RMN ^{12}C $I=0$, sendo que todos os núcleos carregados criam um campo magnético quando estão em rotação.

A equação fundamental da RMN relaciona a frequência eletromagnética com a força do campo.

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (20)$$

ou

$$\omega = \gamma H \quad (21)$$

sendo:

ν =frequência da radiação eletromagnética;

γ = razão giromagnética;

B_0 = campo magnético de uma dada força;

ω = frequência angular, chamada de frequência de Larmor.

Para o hidrogênio, por exemplo, apenas um pico deveria ser obtido com a interação da energia da radiofrequência e do campo magnético intenso com o átomo de acordo com a equação 19, na qual a razão giromagnética, γ , é uma propriedade intrínseca do núcleo. A área do pico é proporcional ao número de hidrogênios que ela representa. Os núcleos encontram-se blindados fracamente pelas nuvens eletrônicas que os cercam, cuja densidade varia com o ambiente químico, isto é, depende da posição do hidrogênio na molécula, dando origem a absorção em posições diferentes. No caso do H^1 varia na região de 3.750 Hz em um campo de radiofrequência de 300 MHz e para o ^{13}C varia em uma região de 5.000 Hz em um campo de radiofrequência de 25,2 Hz (SILVERSTEIN et al, 1994).

Quando se utiliza RMN de ^{13}C em estado sólido existem três problemas práticos que impedem os espectros por técnica de transformada de Fourier:

- As linhas são extremamente alargadas pelas interações dipolares magnéticas (homo e heteronucleares) e quadrupolares levando a largura da linha em dezenas de Hz.
- O deslocamento químico anisotrópico leva a um complexo alargamento de linha (KHz).
- Em sólidos os núcleos atômicos apresentam tempos de relaxação spin-rede muito longos, particularmente núcleos raros, como o ^{13}C , onde γ é pequeno e a abundância natural é muito baixa.

Desta forma os experimentos exigem longos tempos de repetições, de modo a não saturar os núcleos, resultando em baixa intensidade, já que o processo de promediação dos dados estende-se demasiadamente (BONAGAMBA, 1991)

Para resolver esses problemas de detecção dos sinais em estado sólido foram desenvolvidas as técnicas de desacoplamento (DEC), rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP).

Na literatura encontram-se mais referências, na caracterização de SH por RMN de ^{13}C em estado sólido, devido à concentração das amostras serem pequenas, quando estão em solução.

LU et al.(2000) estudaram SH de turfa, áreas de alagamento (pântano) e solo através de RMN CP/MAS (polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico) de ^{13}C em estado sólido, análise elementar e por pirólise-cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (Py-CG/MS). Os autores encontraram informações estruturais importantes das amostras através dos espectros de RMN ^{13}C concluindo que cadeias de carbonos alifáticos, carbonos aromáticos e grupamentos carboxílicos estavam presentes em todas as amostras estudadas.

MALCOM (1990) estudou AH de diferentes origens por RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido e verificou que os espectros obtidos eram similares com exceção de três picos (C fenólicos, C metoxílicos e C aromáticos). Os resultados mostraram que os picos C aromáticos e C metoxílicos são mais intensos nos AH de solo do que no de rio. O pico de C fenólicos foi de baixa intensidade para a amostra de AH de solo.

Muitos trabalhos na literatura podem ser encontrados a respeito das principais regiões de absorção por RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido de grupamentos químicos para as SH (WILSON & HATCHER, 1988; WILSON, 1987; VAN BERGER, 1997; LIANG et al., 1996). Estas principais regiões são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Principais grupos funcionais detectados por RMN ^{13}C em estado sólido

Máximo do pico	Origem do sinal
32- 33 ppm	C associado a grupos metileno em longas cadeias alifáticas e C parafínicos.
57-59 ppm	C alifáticos em grupos metoxílicos (OCH_3) e nitrogenados (aminoácidos, peptídeos e proteínas)
73-75 ppm	C alifáticos ligados a grupos éter e OH (carboidratos)
131-133 ppm	C de anéis aromáticos ligados a grupos alquila e não a elementos eletronegativos como O e N
156 ppm	C fenólicos ou O-aromáticos, podendo ter também contribuição de C aromáticos contendo N ou grupos éteres
176 ppm	C grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$)
210 ppm	C de grupos carboxílicos de ésteres e amidas

3.6.3- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

EPR é o fenômeno de absorção de energia pelos elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon, por interação com radiação eletromagnética quando estes se encontram sujeitos a aplicação de um campo magnético B_0 . Sendo assim, podem ser analisados por essa técnica, amostras que apresentem elétrons não emparelhados tais como metais (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , entre outros) e radicais livres (semiquinonas).

O fenômeno básico da EPR é o efeito Zeeman, que na presença de um campo B_0 possui a seguinte relação:

$$E = -g\beta M_z H_0$$

(22).

Sendo:

E = energia do elétron desemparelhado;

g = fator giromagnético do elétron, que é 2,0023 para o elétron livre;

β =magnéton de Bohr;

M_z = componente do momento angular de spin na direção do campo magnético aplicado B_0 (direção z).

Para qualquer valor de B_0 a diferença de energia ΔE entre os dois estados de spin será:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (23)$$

Assim a transição de energia será possível quando uma energia $g\beta B_0$ for fornecida ao sistema. Essa energia faz com que o momento magnético transicione de uma posição paralela ao campo magnético B_0 a uma posição antiparalela a este. A energia ΔE normalmente é fornecida ao sistema através da exposição de um campo de frequência fixa perpendicular ao campo B_0 , que varia até que ocorra a transição. Se o sistema está em equilíbrio térmico, antes da irradiação, haverá um número maior de elétrons no estado fundamental do que no estado excitado, e assim um conjunto de absorção de energia do campo de radiação é observado. A detecção dessa absorção forma a base do espectrômetro de EPR (POOLE & FARACH, 1972).

A EPR é utilizada para obter informações a respeito do grau de humificação em SH. O grau de humificação está associado à estabilidade e complexidade das SH e pode ser medido pelo nível de radicais livres semiquinona (MARTIN-NETO et al., 1998). Esses radicais são sensíveis em relação ao pH, força iônica, propriedades redox e interações com íons metálicos e estão envolvidos nos processos de polimerização e despolimerização no solo e outras matrizes (JERZYKIEWICZ, 1999).

Espectros de EPR de AF e AH possuem característica comum e apresentam sinal de radical livre em $g=2,00$. Uma segunda característica é a linha assimétrica que surge em $g= 4,2 - 4,3$ que é atribuída ao íon Fe^{+3} (alto spin) ligado ao AF e AH em sítio tetraédrico ou octaédrico em um campo cristalino de simetria cúbica (SENESI, 1990).

A EPR é uma das poucas técnicas que pode fornecer informações estruturais, sem artefatos ou condições experimentais restritivas para amostras como SH.

3.6.4- Espectroscopia no infravermelho (IV)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A radiação de infravermelho em frequência menor do que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Quando a radiação está na faixa de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas. A intensidade de absorção é uma função da variação do momento de dipolo envolvido na vibração. São conhecidas duas categorias de vibrações moleculares: vibrações de deformações axiais e as de deformações angulares. Uma vibração de deformação axial (estiramento) envolve mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos e as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações (SILVERSTEIN et al., 1994).

A técnica de IV tem sido amplamente utilizada na investigação de SH (MARLEY et al., 1993; LOBARTINI & TAN, 1988; LOBARTINI et al., 1991; MIKKI, 1997; DAVIS, 1999). Os espectros de IV resultantes de amostras de SH contém uma variedade de bandas que são indicativo de diferentes grupos funcionais. A Tabela 2 apresenta os principais grupos de absorção no IV para SH.

Tabela 2- Principais grupos de absorção no IV para SH

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3.395-3.400	estiramento OH ligado e estiramento N-H
2.930	estiramento CH alifático
1.705-1.716	estiramento C=O de acetona e de ácidos COOH
1.630-1.650	estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato COO ⁻ , estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias
1.510	deformação N-H de amida secundária e estiramento C=C dos aminoácidos
1.450	deformação C-H dos -CH ₂ e -CH ₃
1.420	estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos COOH e estiramento simétrico dos íons COO ⁻
1.230	estiramento simétrico C-O e deformação OH dos COOH
1.125	estiramento C-O de álcoois, éteres, esteres e COOH
1.035	estiramento C-O de polissacarídeos

3.6.5- Espectroscopia no ultravioleta visível (UV/ Vis)

A espectrometria de UV/ Vis é uma técnica relativamente simples, mas que há algumas décadas vem sendo utilizada para um melhor entendimento das SH. Esta técnica permite identificar transições eletrônicas de elétrons π em ligações duplas conjugadas e reações de transferência de elétrons de grupos adjacentes. Estes elétrons absorvem energia na faixa do UV/ Vis e os grupos que os tem são chamados cromóforos. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. No UV/ Vis grupos característicos podem ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável, sendo um espectro de grande parte de uma molécula relativamente complicada semelhante ao de uma molécula mais simples (SILVERTEIN et al., 1994). O espectro eletrônico é usualmente representado

como um gráfico de absorvância em função do comprimento de onda da irradiação, onde os parâmetros usados para caracterizar uma ligação são a energia dada pelo comprimento de onda λ no máximo de sua absorção e sua intensidade.

A intensidade de luz é medida usando a lei de Beer-Lambert para um certo comprimento de onda:

(24)

$$\log_{10} \frac{(I_0)}{(I)} = \epsilon c L$$

sendo:

I_0 = radiação incidente na amostra;

I = radiação transmitida pela amostra;

c = concentração da amostra;

ϵ = coeficiente de extinção molar;

L = caminho ótico que a radiação percorre pela cela.

Para as SH, obtidas de matrizes de solo, têm sido usadas às medidas de UV/ Vis da razão E_4/E_6 (absorvância em 465 nm/ absorvância em 665 nm) para obter-se informações a respeito do grau de condensação da cadeia carbônica e assim dando resultados do grau de humificação das SH (CHEN et al., 1977; STEVENSON, 1994). O decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado ao aumento da massa molar, condensação dos carbonos aromáticos e a aromaticidade, e inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos. Além das razões E_4/E_6 se pode também medir as razões E_2/E_3 (absorvância em 250 nm/ absorvância em 365 nm) para as SH. Essa razão é mais comumente empregada para substâncias húmicas aquáticas (SHA), devido estas absorverem muito pouco na região onde se mede as razões E_4/E_6 , provavelmente devido sua estrutura ser menos condensada. Assim o uso da razão E_2/E_3 pode também dar uma indicação da aromaticidade (número de anéis aromáticos presentes) da molécula, quando se faz uso da equação sugerida por PEURAVUORI & PIHLAJA (1997) onde:

$$\text{Aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3 \quad (25)$$

3.7- Considerações a respeito da revisão bibliográfica

Para se ter um avanço tecnológico em uma determinada área de conhecimento é necessário um estudo cada vez mais aprofundado de todas as características desse conhecimento. Assim, no tratamento de água, para que uma determinada técnica seja eficiente para ser usada na remoção de substâncias indesejáveis, não basta apenas mais saber se a técnica funciona ou não, mais sim entender por que essa substância foi ou não removida e quais são suas principais características físicas e químicas que influenciaram na remoção. Para que isso ocorra torna-se imprescindível o inter-relacionamento entre áreas distintas como, a engenharia, que detém o conhecimento em relação às técnicas de tratamento de água, e a química, que pode contribuir com conceitos e ferramentas analíticas que ajudam a entender melhor os processos envolvidos. No caso deste trabalho, este inter-relacionamento foi realizado procurando-se entender de forma mais completa como algumas etapas (coagulação, floculação e sedimentação) do tratamento de água são influenciadas por frações de SH. As SH são as principais responsáveis pela coloração de águas naturais e também causadoras de diversos problemas, como mencionados na revisão bibliográfica, nas estações de tratamento de água. Para isso foram utilizadas diversas técnicas analíticas (IV, UV/Vis, RMN de C^{13} , EPR, COD, análise elementar e UF) que possibilitaram uma melhor compreensão dos resultados em relação às espécies que mais influenciaram na remoção da cor, sendo cada água de estudo preparada com SH de solo turfoso de diferentes massas molares e conseqüentemente diferentes características estruturais. Apesar das águas de estudo terem sido preparadas com SH de turfa, o entendimento de suas principais características estruturais possibilita uma comparação com qualquer estudo de tratabilidade de água por meio de coagulação química que utilizem SH para causar a cor. Desde que esses estudos também tenham informações a respeito das principais características dessas SH utilizadas. Desta forma, acredita-se que este trabalho foi importante por que relacionou os resultados de remoção da cor com as características das SH, o que até o momento é inédito.

4- METODOLOGIA

4.1- Etapas a serem realizadas na investigação experimental

A Figura 5 apresenta um organograma com todas as etapas envolvidas na investigação experimental

Figura 5- Organograma com todas as etapas da investigação experimental.

4.2- Coleta e secagem da turfa

As amostras de turfa utilizadas foram coletadas de uma turfeira localizada às margens do rio Mogi- Guaçu, no Km 40 da rodovia SP-255, no município de Luís Antônio. A coleta foi feita a uma profundidade de 40 cm. Depois de coletada, a turfa foi seca ao ar livre, para posterior trituração e extração das substâncias húmicas (SH).

4.3- Extração das SH

Na extração das SH decidiu-se utilizar solução de hidróxido de potássio (KOH) ao invés de solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução de KOH tem mostrado maior rendimento na extração de SH (GARCIA et al., 1986; ROSA et al., 2000), apesar da solução de NaOH ser a recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. Um maior rendimento é importantíssimo para o trabalho devido ao fato de a extração ter sido realizada em batelada com procedimentos simples, sem qualquer método mais específico de purificação (colunas de troca iônica, membranas específicas de diálise, entre outras) e sem fracionamento das SH em ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), procedimentos geralmente utilizados quando se trabalha com SH.

Assim secou-se as amostras de turfa com luz solar, triturou-se em um equipamento triturador tipo mandíbula e peneirou-se a 2mm.

Para a extração das SH foram utilizados os seguintes parâmetros:

- extração em solução 0,5 mol/L de KOH;
- tempo de agitação de 4 horas;
- razão turfa/extrator 1:20 (m/v);
- temperatura ambiente (22- 27 °C);
- decantação pôr 48 horas.

Depois da decantação, foi coletado o sobrenadante e adicionado em embalagens de papel celofane. Essas embalagens foram colocadas em

solução de ácido clorídrico (HCl) 1%, para redução do pH. As embalagens permaneceram nesse banho por 2 dias, havendo a troca da solução 3 vezes ao dia. As amostras passaram pelo processo de diálise para a retirada do excesso de sais. Para isto as embalagens foram colocadas em recipientes, onde foram lavadas com água, sem cloro, por pelo menos 10 dias até teste negativo de cloretos empregando-se nitrato de prata (AgNO_3). Depois desse procedimento as embalagens foram abertas e a solução armazenada em congelador. Esse procedimento foi repetido diversas vezes com a intenção de se ter material suficiente para execução de todo o projeto. Desta forma extraiu-se cerca de 100 L de SH. O fluxograma da Figura 6 ilustra todo o procedimento de extração das SH.

Figura 6- Fluxograma das etapas envolvidas na extração das SH.

4.4- Fracionamento das SH em diferentes massas molares

As SH, depois de extraídas, foram diluídas para concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e posteriormente filtradas. Inicialmente foi usado papel de filtro grosseiro

(3 μm) e depois membranas de 0,45 μm da marca Millipore com diâmetro de 90 mm. A amostra foi fracionada nas faixas de massa molar > 100 kDa, 30- 100 kDa, <30 kDa, no equipamento de Ultrafiltração (Vivaflow 50, Fig. 6), equipado com bomba peristáltica e duas membranas em paralelo de *polyethersulfone*, o que aumenta a capacidade de filtração (Fig.7). Para o fracionamento em diferentes massas molares foi adotado o método de concentração da amostra, já que se consegue um maior volume de amostra fracionada (DUARTE et al., 2001). Por este método a amostra que não é filtrada pelas membranas é concentrada no frasco 1 (Fig.7), por recirculação do material. No frasco 2 (Fig.6) obtém-se o material filtrado pelas membranas de 100 ou 30 kDa. Posteriormente, após concentrar 90 % de seu volume inicial (recomendado por BUFLE et al. 1978), foi desconectada a recirculação e a fração não filtrada foi coletada no frasco 3 (Fig.7) (>100 kDa e 30-100 kDa). A vazão máxima utilizada foi de até 300 mL min⁻¹ com 1,5 bar de pressão. Uma alta vazão é importante por que promove o deslocamento de compostos acumulados sobre a superfície das membranas devido ao fluxo tangencial do filtrado e evita possível obstrução dos poros (ROCHA & ROSA, 2003).

Figura 7- Foto ilustrativa do fracionamento das SH no equipamento de ultrafiltração vivaflow 50.

Para a limpeza das membranas utilizou-se o seguinte procedimento:

- Antes de iniciar a filtração, fez-se a lavagem das membranas com 1L de água destilada;
- Após a filtração de 1L de amostra, fez-se a lavagem com solução de NaOH 0,1 M, em sistema de recirculação por cerca de 5 minutos;
- Novamente fez-se a lavagem com cerca de 1 L de água destilada;
- No final da filtração, fez-se a lavagem com solução de NaOH 0,5 M em sistema de recirculação por cerca de 20 minutos;
- Lavagem com cerca de 2 L de água deionizada;
- Finalmente, fez-se lavagem com solução 10% de álcool etílico por cerca de 2 minutos, para que o volume interno de cada membrana fique completo com a solução;
- Acondicionamento das membranas em geladeira a 4°C.

Este procedimento foi utilizado para as membranas de 100 e 30 kDa. As membranas de 0,45 μm foram lavadas com 100 mL de água destilada, antes de seu uso e após filtrar cerca de 500 mL de amostra foram descartadas.

Para a filtração da amostra em membrana de 0,45 μm foram utilizados um suporte de cloreto de polivinila (PVC), um kitassato e uma bomba a vácuo (Fig.8). O pH da amostra filtrada ficou em 6,5.

Figura 8- Foto ilustrativa do sistema de filtração nas membranas de 0,45 μm .

4.5- Caracterização das frações das SH de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material filtrado pelas membranas de ultrafiltração

Com o intuito de verificar a influência do volume de amostra filtrada pelas membranas, em relação as principais características estruturais das frações das SH obtidas, foram realizadas medidas de análise elementar, ultravioleta- visível (UV/Vis) e infravermelho (IV) para cada fração (> 100 kDa, 30 - 100 kDa e < 30 Kda), após 1 e 12 L de volume filtrado no equipamento de ultrafiltração (UF), seguindo-se o procedimento descrito na seção 4.4.

4.6- Liofilização das frações

Para a realização das caracterizações foram liofilizados cerca de 200 mL de cada fração em um liofilizador da marca Edwards, modelo F101-02-000. Por meio da liofilização pode-se também determinar a concentração das SH extraídas. Para isso, foram adicionados 2 mL desta solução em dois tubos de ensaio e em seguida pesados. Os tubos foram liofilizados e novamente pesados até obter-se massa constante do material. Encontrou-se uma concentração de 4,05 mg/ mL de SH, na solução extraída.

4.7- Análises de Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} em estado sólido (RMN de C^{13})

As análises de RMN de C^{13} foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos-USP. As medidas foram realizadas em um espectrômetro VARIAN Unit INOVA operando a uma frequência de 100 e 400 MHz para ^{13}C e ^1H , respectivamente. A velocidade de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) utilizada foi de 6 kHz e o tempo de contato para polarização cruzada foi de 1 ms. Usualmente, a técnica de Polarização Cruzada (CP/MAS) com desacoplamento de ^1H é utilizada na obtenção dos espectros de SH. Entretanto, existem duas desvantagens intrínsecas desta metodologia, que a torna menos quantitativa. A primeira delas está relacionada ao princípio físico do método, que utiliza o acoplamento dipolar entre os núcleos de carbono e ^1H para magnificar o sinal de ^{13}C . Isto faz com que a intensidade do sinal de ^{13}C dependa deste acoplamento e como consequência as intensidades não refletirão exatamente as quantidades das espécies químicas presentes na amostra, isto é, há uma significativa perda de quantificação. Além disso, para velocidades usuais de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (5-10 kHz) a alta anisotropia do deslocamento químico de grupos aromáticos e carboxílicos, faz com que o sinal proveniente desses grupos seja constituído por uma linha central e um conjunto de réplicas dessa linha (denominadas bandas laterais) separadas pela frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Deste modo, as bandas laterais podem se superpor às linhas de outros grupos químicos (como por exemplo os grupos alifáticos), o que

também implica em perda de quantificação, já que a região do espectro correspondente aos grupos alifáticos não poderá ser atribuída somente aos mesmos. Para compensar os efeitos indesejáveis da aquisição CP/MAS tradicional, um experimento mais complexo pode ser realizado. O mesmo consiste primeiramente na realização da polarização cruzada com a amplitude da radiofrequência (RF) no canal de carbono modulada por uma função linear, isto é, em forma de rampa (técnica de CP com rampa). Isto faz com que a polarização cruzada seja mais uniforme ao longo da amostra, aumentando assim o grau de quantificação dos resultados. Além disso, após a polarização cruzada, uma sequência de pulsos de RF de 180° espaçados por intervalos de tempo específicos, permite que as bandas laterais dos grupos com grande anisotropia de deslocamento químico sejam suprimidas (técnicas denominada Supressão Total de Bandas Laterais ou em inglês (*Total Supression of Spinning Sidebands-TOSS*). A combinação dos métodos de CP com rampa e TOSS permite adquirir um espectro de RMN onde as intensidades espectrais refletem com um maior grau de precisão a quantidade de cada espécie química na amostra.

4.8- Análise elementar

A análise química elementar do material foi feita utilizando-se um aparelho CHNS-O da marca Fisons, EA 1108 do Instituto de Química de São Carlos- USP . As porcentagens dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram obtidas diretamente e o elemento oxigênio (O) foi obtido por diferença.

4.9- Análises no infravermelho (IV)

O espectrômetro de IV por transformada de Fourier utilizado foi o da marca Bomem MB-102 do Instituto de Química de São Carlos. Para análise foram feitas pastilhas do material liofilizado na proporção de 1 - 100 (1mg de amostra e 100 mg de KBr). Foram realizadas 16 varreduras com 4 cm⁻¹ de resolução nos espectros obtidos.

4.10- Análises no ultravioleta/ visível (UV /Vis)

Para análise de UV/ Vis do material foi utilizado um equipamento Hitachi modelo U3501 do Instituto de Química de São Carlos- USP . Para análise dissolveu-se 0,02 g de SH em 10 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,05 mol/L e determinou-se as razões entre as absorbâncias lidas 465 nm e 665 nm (E_4/E_6) e 250 nm e 365 nm (E_2/E_3).

4.11- Análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As análises feitas por EPR para quantificar os radicais livres semiquinonas foram realizadas na Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA), em São Carlos, usando o espectrômetro de EPR da Bruker- EMX cavidade retangular, banda X ($\approx 9,0$ GHz) em temperatura ambiente. A quantificação do número de radicais livres semiquinona foi obtida pela área dos sinais do radical livre através da integral dupla do espectro de EPR, usando o rubi sintético como padrão secundário. Foram colocados cerca de 20 mg de amostra em tubos de quartzo. As quantidades de radicais livres foram determinadas normalizando-as pela massa. A potência de microondas (P) utilizada foi de 0,08 mW e a amplitude de modulação de 2 G_{pp} (Gauss pico a pico). Foram utilizadas 9 varreduras para as medidas de radicais livres. Foi feita uma curva de saturação (Fig. 9) para obter-se as condições ótimas de análise dos radicais livres. Para isto foram realizadas 6 medidas em potência baixa com passo de 2dB variando a potência de 3,173 nW a 50,29 μ W, 3 medidas em potência média com passo de 2dB variando a potência de 79,7 μ W a 0,797 mW e 1 medida em potência alta com passo de 6 dB variando a potência de 3,181 mW a 50,41 mW. Foi feita uma varredura de 5000 Gauss para verificar íons paramagnéticos nas amostras, utilizando uma potência de 1 mW e amplitude de modulação de 10 G_{pp} . Calculou-se o fator g para verificar se o radical encontrado é do tipo semiquinona. Para este cálculo foi utilizado o padrão de DPPH (α α' difenil β picril hidrozil) com valor conhecido de g (2,0036) e o software Winer Sinfonia para simulação de espectros. O valor foi obtido através da seguinte equação:

sendo:

$$g_A = g_{DPPH} - \frac{(H_x - H_s)}{H_s} \times g_{DPPH} \quad (26)$$

g_A = fator g da amostra;

g_{DPPH} = fator g do DPPH;

H_x = número de linha para DPPH;

H_s = número de linha para amostra.

Figura 9- Curva completa de saturação de potência para a amostra de SH.

4.12-Teor em cinzas

Após a liofilização de uma alíquota das frações das SH, foram determinados os teores em cinzas, por calcinação, em cadinho de platina, pela queima de 10 mg do material livre de umidade a 800 °C em forno mufla, marca EDG, modelo 1800-3P, por 4 horas. O teor em cinzas foi determinado por meio da seguinte equação:

$$\%Cinzas = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (27)$$

em que:

m_1 = massa das SH após calcinação ;

m_2 = massa das SH antes da calcinação.

4.13- Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação às diferentes massas molares e a percentagem de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) presentes em cada fração

Para verificar a distribuição das diferentes massas molares na amostra de SH foi determinada a concentração de COD em cada fração após o fracionamento. Para isso, inicialmente filtrou-se 500 mL da amostra de SH extraída e diluída (1 mg mL^{-1}) na membrana com tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$ e mediu-se a concentração de COD. Fracionou-se, no equipamento de ultrafiltração, uma alíquota de 400 mL dessa amostra filtrada em membrana de $0,45 \mu\text{m}$, nas diferentes massas molares ($>100 \text{ kDa}$, $30\text{-}100 \text{ kDa}$ e $<30 \text{ kDa}$) e mediu-se o COD em cada fração. Para o fracionamento em diferentes massas molares foi utilizado o procedimento descrito na seção 4.4. A medida do COD foi feita em um equipamento de carbono orgânico total TOC- V CPH/CPN/P da Shimadzu. Assim, por meio dos valores de COD foi possível estimar a percentagem de cada fração ($>100 \text{ kDa}$, $30\text{-}100 \text{ kDa}$ e $<30 \text{ kDa}$) de diferente massa molar na amostra de SH.

Para estimar a percentagem de AH e AF em cada fração de diferente massa molar foi utilizada a teoria que dividiu as SH segundo sua solubilidade, sendo:

- AH: solúvel em meio alcalino, mas insolúvel em meio ácido;
- AF: solúvel tanto em meio ácido como em meio alcalino (CHOUDHRY, 1984; HAYES et al., 1989).

Desta forma, baseando-se nesta teoria, realizou-se o seguinte procedimento:

- Foram coletados 50 mL de cada fração de diferentes massas molares de SH (filtrado a $0,45 \mu\text{m}$, $>100 \text{ kDa}$, $30\text{-}100 \text{ kDa}$ e $<30 \text{ kDa}$);
- Foram realizadas medidas de COD para cada fração;
- Acidificação com ácido clorídrico PA (HCl) até $\text{pH} \leq 2$;
- Precipitação do AH e decantação por 24 h;

- Centrifugação das amostras em 4000 rpm por 30 minutos;

-Coletou-se o sobrenadante para medidas de COD.

Assim, pela concentração de COD na amostra sem divisão em AH e AF e depois de acidificada e precipitação dos AH, tem –se no sobrenadante a concentração do COD que é devido à presença dos AF. A concentração do COD correspondente à presença dos AH seria, desta forma, obtida por diferença (GARCIA, et al. 1986):

$$\text{COD total} - \text{COD dos AF} = \text{COD dos AH} \quad (28)$$

4.14- Concentração do alumínio residual

Nos últimos anos tem havido grande preocupação por parte dos responsáveis pelo tratamento de água em relação ao alumínio (Al) residual, sendo o valor máximo permitido estabelecido pela portaria nº 518 de março de 2004 do Ministério da Saúde igual a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Desta forma, foram determinadas as concentrações de Al residual nos ensaios realizados com os filtros de laboratório, seguindo-se procedimento do “Standards Methods for the examination of water and wastewater “ (1998), descrito a seguir:

- Após 20 minutos de filtração, foram coletados 25 mL de cada amostra e adicionados em um balão volumétrico de 50 mL;
- A este balão adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,01 M;
- 1 mL de ácido ascórbico 1% ;
- 10 mL de solução tampão de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)- ácido acético (CH_3COOH);
- 5 mL de indicador eriocromo cyanine;
- O volume do balão foi preenchido com água destilada;
- Após 10 minutos de reação a leitura da amostra foi realizada na curva padrão no comprimento de onda de 535 nm.

Para realização da curva padrão no espectrofotômetro foi utilizado como padrão de Al, sulfato potássio de alumínio ($\text{Al K (SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$) e seguido o mesmo procedimento anteriormente descrito. A Figura 10 apresenta a curva de calibração obtida.

Figura 10- Curva de calibração obtida para o Al.

Todas as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro DR/4000U da marca Hach.

4.15- Curvas de calibração de cor em relação ao pH

Para a realização das curvas de calibração foi utilizado um espectrofotômetro DR/4000U da Hach. Estas curvas foram feitas utilizando-se as SH extraídas. Os valores da cor foram obtidos por meio de uma curva padrão seguindo-se o procedimento descrito no "Standards Methods for the examination of water and wastewater" (1998) e que está apresentado a seguir:

- Foram dissolvidos 1,246g de cloroplatinato de potássio, K_2PtCl_6 (equivalente para 500 mg de potássio metálico) e 1,00g de cloreto de cobalto cristalizado, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (equivalente para 250 mg de cobalto metálico) em água destilada com 100 mL de HCl concentrado e diluiu-se para 1000 mL com água destilada. A solução padrão preparada possui cor de 500 unidades $mg\ Pt\ Co\ L^{-1}$.

- Determinou-se no espectrofotômetro DR/4000U da Hach em qual comprimento de onda ocorria a maior absorção. Observou-se um pico com maior intensidade no comprimento de onda de 455 nm.

- Com essa solução padrão foram realizadas diluições sucessivas, e com os valores da absorbância plotou-se uma curva padrão no equipamento DR/4000 U da Hach para ser utilizada nas medidas de cor.

Assim com a curva padrão de cor pode-se fazer curvas para as SH nos pH de 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0. O procedimento utilizado foi e de diluições sucessivas. Esta faixa de pH foi selecionada por envolver todos os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação que serão realizados no jarrest. Para correção do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH 1%. As Figuras 11 a 17 apresentam as curvas de calibração para as SH em relação ao pH.

Figura 11- Curva de calibração de cor das SH para pH = 4,0.

Figura 12- Curva de calibração de cor das SH para pH= 4,5.

Figura 13- Curva de calibração de cor das SH para pH= 5,0.

Figura 14- Curva de calibração de cor das SH para pH= 5,5.

Figura 15- Curva de calibração de cor das SH para pH= 6,0.

Figura 16- Curva de calibração de cor das SH para pH= 6,5.

Figura 17- Curva de calibração de cor das SH para pH= 7,0.

Observa-se nas Figuras de 10 a 16 um bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99$), o que comprova que as diluições mostraram boa linearidade.

4.16- Preparo das águas de estudo

Devido o principal interesse do projeto ser o de verificar a influência de diferentes massas molares das SH nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação, foram preparadas as águas de estudo apenas com as frações das SH, sem adicionar qualquer outro interferente como por exemplo caulinita, para aumentar a turbidez.

Assim, as águas de estudo foram preparadas com água do poço artesiano da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), sendo suas principais características físicas e químicas apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Principais características físicas e químicas da água do poço artesiano da EESC.

Parâmetros	Valor
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)	24
Número de partículas (µm)	<1
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	0,451
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
Cádmio (mg L ⁻¹)	ND
Níquel (mg L ⁻¹)	ND
Chumbo (mg L ⁻¹)	ND
Cobre (mg L ⁻¹)	ND
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND

Foram preparadas 4 águas de estudo, uma para cada fração (>100kDa, 30 - 100 kDa e <30kDa) e uma com todas as frações juntas, filtrada apenas na

membrana com tamanho de poro de 0,45 μm . Quando foram preparadas às águas com as frações ($>100\text{kDa}$, $30-100\text{ kDa}$ e $<30\text{kDa}$) realizaram-se os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação com no máximo 24 horas após o preparo. 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 Tabelas 4 a 7 apresentam as principais características físicas e químicas de cada água preparada com as diferentes frações de SH.

Tabela 4- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH filtrada em membrana de 0,45 μm .

Parâmetros	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor aparente (uH)	100 ± 5
pH	6,48-6,90
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	$29,55 \pm 0,58$
Dureza ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	14
Número de partículas (μm)	<1
Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})	1,850
Condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	$46,76 \pm 0,3$
Ferro (mg L^{-1})	0,14
Manganês (mg L^{-1})	ND
Zinco (mg L^{-1})	0,97
Cromo (mg L^{-1})	ND
Cádmio (mg L^{-1})	ND
Níquel (mg L^{-1})	ND
Chumbo (mg L^{-1})	ND
Cobre (mg L^{-1})	ND
Alumínio (mg L^{-1})	ND

Tabela 5- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH > 100 kDa.

Parâmetros	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor aparente (uH)	100 ± 5
pH	6,32-6,65
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	23,32 ± 1,45
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	14
Número de partículas (µm)	<1
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	1,716
Condutividade elétrica (µs cm ⁻¹)	43,52 ± 0,52
Ferro (mg L ⁻¹)	0,25
Manganês (mg L ⁻¹)	ND
Zinco (mg L ⁻¹)	1,17
Cromo (mg L ⁻¹)	ND
Cádmio (mg L ⁻¹)	ND
Níquel (mg L ⁻¹)	ND
Chumbo (mg L ⁻¹)	ND
Cobre (mg L ⁻¹)	ND
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND

Tabela 6- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH de 30-100 kDa.

Parâmetros	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor aparente (uH)	100 ± 5
pH	6,39-6,68
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	24,12 ± 0,85
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	14
Número de partículas (µm)	<1
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	4,075
Condutividade elétrica (µs cm ⁻¹)	48,76 ± 1,28
Ferro (mg L ⁻¹)	0,03
Manganês (mg L ⁻¹)	ND
Zinco (mg L ⁻¹)	1,02
Cromo (mg L ⁻¹)	ND
Cádmio (mg L ⁻¹)	ND
Níquel (mg L ⁻¹)	ND
Chumbo (mg L ⁻¹)	ND
Cobre (mg L ⁻¹)	ND
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND

Tabela 7- Principais características físicas e químicas da água preparada com a fração de SH < 30 kDa.

Parâmetros	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor aparente (uH)	100 ± 5
pH	6,47-6,75
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	25,75 ± 1,18
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	11
Número de partículas (μm)	<1
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	4,453
Condutividade elétrica (μs cm ⁻¹)	61,41 ± 2,69
Ferro (mg L ⁻¹)	0,17
Manganês (mg L ⁻¹)	ND
Zinco (mg L ⁻¹)	0,47
Cromo (mg L ⁻¹)	ND
Cádmio (mg L ⁻¹)	ND
Níquel (mg L ⁻¹)	ND
Chumbo (mg L ⁻¹)	ND
Cobre (mg L ⁻¹)	ND
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND

4.17-Parâmetros físicos da mistura rápida, floculação e sedimentação

Para a realização dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram adotadas algumas das condições físicas dos ensaios, baseando-se em parâmetros de outros estudos. Um desses trabalhos foi o desenvolvido por COSTA (1992) que trabalhou com uma água que apresentava as seguintes características, turbidez 5uT, cor verdadeira 100 uH e alcalinidade de 30 mg L⁻¹ de CaCO₃ e adotou os seguintes parâmetros físicos:

- Gradiente de mistura rápida (Gmr) = 700 s⁻¹ ;
- Tempo de mistura rápida (Tmr)= 5 s;
- Gradiente de floculação (Gf)= 10 s⁻¹;
- Tempo de floculação (Tf)= 40 minutos.

Outro trabalho que foi consultado para a escolha dos melhores parâmetros físicos foi o de MENDES (1989). O autor preparou uma água em laboratório com turbidez de 5uT, cor verdadeira de 100 uH e alcalinidade de 40 mg L⁻¹ de CaCO₃ e adotou os seguintes parâmetros físicos.

- Gradiente de mistura rápida (Gmr) = 500 s⁻¹ ;
- Tempo de mistura rápida (Tmr)= 5 s;
- Gradiente de floculação (Gf)= 12 s⁻¹;
- Tempo de floculação (Tf)= 30 minutos.

Assim considerando-se os valores dos trabalhos realizados por COSTA e MENDES e as Vs de projeto, foram adotados os parâmetros apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Parâmetros físicos adotados para os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.

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
Velocidades de sedimentação (Vs)	Vs ₁ = 3,0 cm min ⁻¹ Vs ₂ = 1,5 cm min ⁻¹ Vs ₃ = 0,5 cm min ⁻¹

Estes parâmetros foram também adotados por PAVANELLI (2001) em seu trabalho com água que possuía turbidez de 6,2 uT, cor verdadeira de 102 uH e alcalinidade de 30 mg L⁻¹. Em todos os trabalhos os autores utilizaram a água do poço artesiano da EESC, caulinita e ácido húmico comercial (AH) para obter-ser a turbidez e cor respectivamente.

4.18-Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação

Na realização dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foi utilizado sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃ . 14,3 H₂O), produto comercial líquido com 7,28 % de Al₂O₃ e massa específica igual a 1,304 g L⁻¹, como coagulante.

Para corrigir o pH nos ensaios foram utilizadas soluções 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,1 M de ácido clorídrico (HCl). Inicialmente foram realizados 8 ensaios comparativos, com valores de dosagem de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ iguais para todas as frações. Para cada dosagem escolheu-se três faixas de pH de coagulação para fins comparativos, sendo: 6,20 - 6,50; 6,51 - 6,80; 6,81 - 7,20. Esses valores foram selecionados baseando-se nas melhores regiões de coagulação, observadas nos ensaios com a água preparada apenas com a fração filtrada em 0,45 μm , sem divisão em massas molares.

Depois de analisados os 8 ensaios comparativos, foram feitos outros com a finalidade de confeccionar os diagramas de coagulação para essas frações. Estes ensaios foram cessados quando foram conseguidos valores de cor aparente remanescente menores ou iguais a 20 uH. Desta forma variou-se à dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ em relação a diferentes valores de pH nos reatores estáticos jarrest (Fig.18), composto de 6 recipientes construídos em acrílico com capacidade de 2,0 L cada, com agitadores independentes tipo pá, agitação controlada por tacógrafo, quadrados em planta, com lado de 115 mm e altura útil de 151 mm. A coleta foi feita a 70 mm abaixo do nível de água e este equipamento é provido de um dispositivo que possibilita a coleta do sobrenadante dos 6 recipientes simultaneamente. A rotação é mostrada em um painel digital e a relação entre esta e o gradiente de velocidade média é observado segundo uma curva obtida experimentalmente para o equipamento de agitação descrito. Em todos os ensaios, com diferentes dosagens de coagulante, foram feitas coletas de amostras, em cada jarro, para a medida do pH de coagulação. Após a mistura rápida e floculação foram feitas coletas de amostras para cada V_s (3,0; 1,5 e 0,5 cm min^{-1}) e após as coletas foram realizadas as medidas de cor aparente remanescente. Para a medida da cor aparente remanescente foram utilizadas as curvas de calibração de cor em relação ao pH (seção 4.15), plotadas no espectrofotômetro DR/4000 U da marca Hach. Para a medida da cor, após saber-se o valor do pH da amostra, utilizava-se à curva de calibração $\pm 0,25$ do valor do pH da amostra. Por exemplo: se o valor do pH fosse de 6,25 media-se a cor na curva de 6,0, se o valor do pH da amostra fosse de 6,26 utilizava-se à curva de calibração com valor de pH 6,5 e assim para todas as amostras e curvas.

Figura 18- Foto ilustrativa do equipamento de reatores estático jarrest.

4.19- Ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração

Foram realizados ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em filtros de laboratório com águas preparadas com SH de diferentes massas molares (>100 kDa, $30-100$ kDa e <30 kDa). Os parâmetros físicos dos ensaios foram os mesmos apresentados na Tabela 4. Esses ensaios foram escolhidos depois de analisados os melhores pontos, pH de coagulação e dosagem de coagulante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ para a maior eficiência de remoção da cor aparente, observados nos diagramas de coagulação obtidos para cada fração de SH ($0,45 \mu m$, >100 kDa, $30-100$ kDa e <30 kDa). Os ensaios em relação à dosagem de coagulante e o pH de coagulação para as frações de diferentes massas molares são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Valores de dosagem de coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$) e pH de coagulação dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

	Frações			
	0,45 μm	> 100 kDa	30- 100 kDa	<30 kDa
Dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ (mg L ⁻¹)	28, 30,32	30, 32	40, 44	60, 64
pH de coagulação	6,5- 6,81	6,81- 7,20	6,5-6,81	6,2- 6,81

A escolha da granulometria da areia utilizada nos filtros de laboratório foi feita com base no trabalho de BENINI & DI BERNARDO (2003). Os autores realizaram ensaios para verificar qual a melhor granulometria da areia (0,30 - 0,59; 0,42 - 0,84; 0,59 - 1,41 mm) na remoção de cor (90 - 110 uH) obtida pela adição de SH extraídas de turfa, da mesma localidade na qual foram extraídas as SH utilizadas neste trabalho (margens do rio Mogi - Guaçu, município de Luiz Antonio). Foi observado que a melhor granulometria para a remoção da cor foi a de 0,30 a 0,59 mm, com tempo de filtração de 20 minutos.

O procedimento de utilização dos filtros de laboratório, o preparo da areia, limpeza, compactação, controle da vazão de filtração é descrito detalhadamente por DI BERNARDO et al. (2002).

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização das frações de substâncias húmicas (SH) de diferentes massas molares

As caracterizações das frações das SH filtradas, em membranas com tamanho de poro de 0,45 μm e em membranas de ultrafiltração (UF) (30 e 100kDa), foram realizadas para a verificação das principais características dessas frações como também, para verificar se com o tempo de uso, as membranas de UF, causariam modificações nas frações obtidas. Assim, por meio do uso da análise elementar, espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de ultravioleta/ visível (Uv /Vis), foram analisadas as frações de SH obtidas após 1 e 12 litros de filtração nas membranas de UF. Essas análises foram realizadas também com o intuito de verificar o quanto alguns problemas (efeito de carga, sorção das moléculas das SH na superfície polimérica da membrana, entre outros), encontrados na literatura, a respeito do uso de membranas no fracionamento das SH, poderiam influenciar nas características das frações obtidas.

As caracterizações de ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13}), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), teor em cinzas e carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas sem a preocupação do volume que havia sido passado pelas membranas.

5.1.1-Análise elementar

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados de análise elementar e a razão atômica dos elementos (carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O)) das frações de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material filtrado. A Tabela 8 apresenta os valores do desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) das medidas.

Tabela 10- Composição elementar das frações de SH de diferentes massas molares, filtrado na membrana de 0,45 μm e após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF.

Frações	Volume filtrado (L)	Massa %			
		C	H	N	O*
0,45 μm	0,5	41,4	4,13	1,63	25,25
>100 kDa	1	44,40	4,41	1,98	22,37
	12	42,72	4,31	1,91	24,22
30-100 kDa	1	36,07	4,15	1,71	30,17
	12	32,94	3,93	1,63	33,60
<30 kDa	1	26,53	3,74	1,11	39,85
	12	23,39	3,87	0,94	43,03

*A porcentagem de O foi calculada por diferença, subtraindo-se o teor em cinzas de cada fração. O valor do teor em cinzas para cada fração de SH de diferente massa molar é apresentado na Tabela da página

Tabela 11- Razões atômicas das frações de SH de diferentes massas molares, filtrado na membrana de 0,45 μm e após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF.

Frações	Volume filtrado (L)	Razões atômicas		
		H/C	O/C	C/N
0,45 μm	0,5	1,19	0,455	29,74
100 kDa- 0,45 μm	1	1,19	0,375	26,43
	12	1,21	0,424	26,17
30-100 kDa	1	1,38	0,626	25,00
	12	1,35	0,765	25,08
<30 kDa	1	1,69	1,12	27,62
	12	1,99	1,38	28,91

Tabela 12- Desvios (DP e DPR) dos valores da composição elementar das frações de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material fracionado nas membranas de UF.

Frações	Desvios	Composição elementar			
		C	H	N	O*
>100 kDa	DP ($\pm$)	1,19	0,07	0,05	1,30
	DPR (%)	2,73	1,60	2,52	2,60
30-100 kDa	DP ($\pm$)	2,21	0,15	0,05	2,42
	DPR (%)	6,40	3,71	3,41	4,05
<30 kDa	DP ($\pm$)	2,22	0,09	0,12	0,91
	DPR (%)	8,89	2,41	11,70	3,22

Observa-se nas Tabelas 10 e 11 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 e H da maior fração (> 100 kDa), para a menor (<30 kDa), enquanto que para a porcentagem de O ocorreu o inverso. BUTLER & LADD (1969) sugeriram que com o aumento da massa molar das SH, ocorre um aumento da porcentagem de N. Isto é claramente observado na Tabela 10.

FRANCIOSO et al. (1996a, 1996b) fracionaram por meio da UF, os ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) extraídos de turfa 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 maiores (>300 e 100-300 Kda) observou-se o contrário.

A razão O/C apresentou um aumento com a diminuição da massa molar. Isto pode indicar que as frações de menor massa molar (100- 30 kDa e <30 kDa) possuem uma concentração relativamente alta de O ligados a grupamentos alquílicos e de ácidos carboxílicos (BELZIRE et al. 1997). Nesse trabalho os autores verificaram também que AH de diferentes localidades possuíam uma razão menor de O/C do que os AF. 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 as frações com maior massa molar (0,45µm e >100 kDa) possuem uma maior quantidade desses anéis, como já verificado pelos valores da razão O/C.

A razão C/N é um indicativo 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 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 à predominância de plantas vasculares (MEYERS et al., 1993). Assim, por meio dos resultados apresentados na Tabela 6, acredita-se as SH empregadas neste estudo sejam provenientes da decomposição de plantas vasculares.

Verifica-se na Tabela 12 que os valores do DPR foram, em sua grande maioria, sempre inferiores a 10%, exceto a porcentagem de N contida na amostra de menor massa molar (<30 kDa). Isto demonstra que houve uma boa reprodutibilidade nos valores da composição elementar, em relação ao volume de amostra filtrada nas membranas de UF.

5.1.2- Infravermelho (IV)

As Figuras 19 a 22 apresentam os espectros de IV para as frações de diferentes massas molares das SH após filtração em membrana de tamanho de poro de 0,45µm e após 1 e 12 litros de fracionamento nas membranas de UF.

Figura 19- Espectro de IV para a fração filtrada na membrana de 0,45 μm .

Figura 20- Espectro de IV para a fração $> 100 \text{ kDa}$, após 1 e 12 litros de material fracionado nas membranas de UF.

Figura 21 - Espectro de IV para a fração de 30- 100 kDa, após 1 e 12 litros de material fracionado nas membranas de UF.

Figura 22-Espectro de IV para a fração <30 kDa, após 1 e 12 litros de material fracionado nas membranas de UF.

Observa-se nos espectros de todas as frações (Figs. 19 a 22) que grande parte das bandas encontram-se na mesma região de absorção. Todas as frações apresentam uma banda larga na região de 3.400 cm^{-1} devido ao estiramento OH (MARCCARTHY & RICE, 1985; STEVENSON, 1982). As bandas na região de aproximadamente 2.900 cm^{-1} também aparecem em todos os espectros. Essas bandas são atribuídas ao estiramento simétrico de C-H (-CH, -CH₂, -CH₃) dos grupos metil e/ou metileno alifáticos (MARCCARTHY & RICE, 1985; STEVENSON, 1982). Na região entre 2.400 a 2.700 aparecem bandas características de estiramento O-H de H ligado fortemente a grupos carboxílicos (COOH) (PICCOLO & STEVENSON, 1994; PICCOLO et al, 1992).

Na região de aproximadamente 1.600 cm^{-1} observa-se nos espectros, uma banda característica de aromáticos. Essas bandas são atribuídas ao estiramento C=C do anel, isto é, as vibrações de anel aromático conjugado com C=O e/ou COO⁻. Também podem ser devido ao estiramento anti-simétrico do grupo carboxilato e ao estiramento C=O do grupo COOH, devido ao hidrogênio ligado a grupo OH em posição orto, como no ácido salicílico (MARCCARTHY & RICE, 1985; STEVENSON, 1982).

Entre 1.370 e 1.440 cm^{-1} notam-se bandas provenientes de grupos C-H alifáticos, deformação O-H e/ou estiramento simétrico do COO⁻ de ácidos carboxílicos. Na região entre 1.100 e 950 cm^{-1} observa-se bandas que podem ser atribuídas a estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos ou também podem estar relacionadas a impurezas provenientes de silicatos (Si-O) (MARCCARTHY & RICE, 1985; STEVENSON, 1982).

A Tabela 13 lista as bandas de absorção na região do IV observadas nos espectros das frações das SH.

Tabela 13- Bandas de absorção na região do IV observadas nos espectros das frações das SH de diferentes massas molares.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3.400	estiramento OH de COOH e COH
2.920-2.850	C-H alifáticos
2400-2700	estiramento OH fortemente ligado a COOH
1.600	C=C, aromáticos
1.370-1.440	C-H alifáticos, OH álcoois e ácidos
1.100-950	C-O de álcoois e/ou fenóis e /ou carboidratos, Si-O

Apesar de a magnitude das absorções dos espectros de IV não poderem ser comparados diretamente (CHRISTENSEN et al.1998), eles podem dar uma indicação de mudanças no material, para as diferentes frações estudadas, como também ser útil para comparações com as outras técnicas de caracterização empregadas. Assim pode-se observar nos espectros que as bandas absorvem nos mesmos comprimentos de onda, para cada fração, e após 1 e 12 litros de material filtrado pelas membranas de UF. Acredita-se desta forma, que a técnica de IV foi útil para mostrar que as frações mantiveram suas principais características estruturais, mesmo depois de um longo período de uso da membrana de UF.

5.1.3- Ultravioleta / visível (UV/ Vis)

Apesar de que os espectros de UV/Vis de SH não apresentarem nenhuma banda específica que possa ser atribuída a um determinado grupo cromóforo e desta forma um grupo funcional, esta técnica vem sendo utilizada largamente na avaliação da aromaticidade e grau de humificação. Outro parâmetro que também pode ser avaliado é o grau de condensação de anéis aromáticos já que, no espectro de UV/Vis verifica-se que com o aumento no comprimento de onda ocorre um aumento no número de anéis condensados (Fig. 23).

Figura 23- Espectro de UV/Vis para alguns compostos apresentando a relação entre o comprimento de onda e o número de anéis condensados. (Adaptado de SILVERSTEIN et al. 1994).

A Figura 24 apresenta espectros de UV/Vis para todas as frações estudadas e a Tabela 14 apresenta os valores das razões E_4/E_6 (absorbâncias 465 nm/ 665 nm), após 1 e 12 litros de filtração e os desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR) dos valores. Na obtenção dos espectros não se utilizou uma mesma concentração para todas as frações já que, a razão E_4/E_6 não é influenciada pela concentração (CHEN et al 1977).

Figura 24- Espectro de UV/Vis para as frações de SH de diferentes massas molares e após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm .

Tabela 14- Valores das absorbâncias, para cada fração das SH, após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF e após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , no comprimento de onda 465 e 665 nm e os valores das razões E_4/E_6 para cada fração.

Frações	Volume filtrado (L)	Absorbâncias (nm)		Razão E_4/E_6
		465	665	
0,45 μm	0, 5	0,310	0,095	3,26
>100 kDa	1	0,059	0,019	3,10
	12	0,162	0,051	3,17
30- 100kDa	1	0,108	0,020	5,40
	12	0,330	0,051	6,47
< 30kDa	1	0,124	0,014	8,86
	12	0,81	0,09	9,00

Verifica-se por meio dos resultados da Tabela 14 que os valores das razões E_4/E_6 aumentaram para as frações de menor massa molar, sendo o maior valor encontrado para a fração de <30 KDa. Esses valores demonstram que nessa fração a quantidade de anéis condensados é menor do que nas outras frações e assim apresenta valores altos nas razões E_4/E_6 ou seja, alta absorbância no comprimento de onda 465 nm em relação ao de 665 nm.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por outros autores que investigaram SH de diferentes localidades e concluíram que a razão E_4/E_6 decresce com o aumento da massa molar e do grau de condensação (TOMBÁ CZ, 1999; SUMMERS et al., 1987).

CHRISTL et al (2000). verificaram que a razão E_4/E_6 foi maior para o ácido fúlvico (AF) (14,3) do que para o ácido húmico (AH) (6,6). As frações de AH obtidas através da UF, apresentaram valores da razão E_4/E_6 que aumentaram de 6,1, na fração de maior massa molar (>300 kDa), para 8,6 para as de menor (10-30 kDa).

A Tabela 15 apresenta os valores de DP e DPR, para cada fração das SH em relação ao volume filtrado.

Tabela 15- DP e DPR dos valores das razões E_4/E_6 para as frações das SH de diferentes massas molares.

Frações	DP ($\pm$)	DPR (%)
>100 kDa	0,05	1,6
30- 100kDa	0,76	12,0
< 30kDa	0,10	1,12

Observa-se na Tabela 15 que os valores dos DP e DPR foram baixos para a fração < 30KDa e >100kDa e relativamente alto para a 30- 100kDa. Entretanto, mesmo este valor sendo alto em relação aos das outras frações, é ainda relativamente baixo e mostra que os dados tiveram cerca de 90 % de reprodutibilidade.

Além das razões E_4/E_6 se mediu também as razões E_2/E_3 (absorbância em 265/ 365nm) para as frações das SH. Essa razão é mais comumente empregada para substâncias húmicas aquáticas (SHA), por estas absorverem

muito pouco na região onde se mede as razões E_4/E_6 . Provavelmente por que sua estrutura é menos condensada. Assim utilizou-se a razão E_2/E_3 principalmente por que esta pode dar uma indicação da aromaticidade da molécula, quando se faz uso da equação sugerida por PEURAVUORI & PIHLAJA (1997) onde:

$$\text{Aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3 \quad (25)$$

A Tabela 16 apresenta os valores das absorbâncias, razões E_2/E_3 e os valores da aromaticidade com o uso da equação 23. A Tabela 17 apresenta os valores do DP e DPR para as razões E_2/E_3 e aromaticidade.

Tabela 16- Valores das absorbâncias, razões E_2/E_3 e da aromaticidade para as frações das SH de diferentes massas molares após 1 e 12 litros de material fracionado pelas membranas de UF e após filtração em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm .

Frações	Volume filtrado (L)	Absorbâncias (nm)		Razão E_2/E_3	Aromaticidade
		250	365		
0,45 μm	0,5	1,553	0,631	2,46	35,82
> 100 kDa	1	0,286	0,117	2,39	36,29
	12	0,743	0,320	2,32	36,77
30- 100kDa	1	0,941	0,300	3,13	31,27
	12	0,830	0,277	2,99	32,22
< 30kDa	1	0,830	0,210	3,95	25,72
	12	0,550	0,135	4,07	24,90

Tabela 17- DP e DPR dos valores das razões E_2/E_3 e da aromaticidade para as frações das SH de diferentes massas molares.

Frações	Desvios	Razão E_2/E_3	Aromaticidade
>100 kDa	DP ($\pm$)	0,05	0,34
	DPR (%)	2,12	0,93
30- 100kDa	DP ($\pm$)	0,09	0,67
	DPR (%)	2,94	2,11
< 30kDa	DP ($\pm$)	0,085	0,58
	DPR (%)	2,11	2,29

Observa-se na Tabela 17 que os valores das razões E_2/E_3 aumentaram com a diminuição da massa molar enquanto que, para a aromaticidade, ocorreu o contrário. Estes valores concordam com a sugestão de PEURAVUORI & PIHLAJA (1997) de que a razão E_2/E_3 é inversamente proporcional à aromaticidade e ao tamanho da molécula. Quando se compara os valores das razões E_2/E_3 e E_4/E_6 observa-se a mesma tendência, ou seja, quanto maior a massa da molécula maior o seu grau de condensação e ainda, maior será sua aromaticidade. Comparando-se os valores da razão E_2/E_3 da fração <30 kDa (3,95 e 4,07) com alguns valores desta razão observados na literatura (3,51; 4,08; 4,16 entre outros) para SHA extraídas de águas superficiais (PEURAVUORI & PIHLAJA, 1997), observa-se que estes estão próximos. Isto pode indicar que nesta fração há uma proporção maior de AF do que de AH, como ocorre com SHA.. Para a fração de maior massa molar (>100 kDa) acredita-se que ocorra o contrário. A Tabela 17, demonstra que os valores das absorbâncias no UV/Vis são muito próximos após 1 e 12 litros de material fracionado, com valores baixos de DP e DPR.

5.1.4- Resultados de EPR

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica utilizada para medir a quantidade de radicais livres em uma amostra de SH. Um parâmetro que pode influenciar altamente as propriedades e reatividades redox, com muitos substratos orgânicos e inorgânicos em diferentes ambientes (SCOTT et al., 1998; CHEN, et al., 2002).

As Figuras 25 a 32 apresentam os espectros de EPR das frações de SH e a Tabela 18 os valores da quantidade de radicais livres por g de amostra.

Figura 25- Espectro de EPR para a amostra de SH filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm .

Figura 26- Espectro de EPR do radical livre semiquinona para a amostra de SH filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm .

Figura 27- Espectro de EPR para a fração de SH > 100 kDa.

Figura 28- Espectro de EPR do radical livre semiquinona para a fração de SH >100 kDa.

Figura 29- Espectro de EPR para a fração de SH de 30-100 kDa.

Figura 30- Espectro de EPR para o radical livre semiquinona da fração de SH de 30-100 kDa.

Figura 31- Espectro de EPR para a fração de SH <30kDa.

Figura 32- Espectro de EPR para o radical livre semiquinona da fração de SH <30 kDa.

Tabela 18- Valor da quantidade de radicais livres semiquinonas por massa (g) de cada fração de SH de diferentes massas molares e para a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μ m.

Fração	Quantidade de radicais livres spins/g	Fator g
0,45 μ m	$2,61 \times 10^{18}$	2,0033
>100 kDa	$2,87 \times 10^{18}$	2,0033
30-100 kDa	$1,40 \times 10^{18}$	2,0042
<30 kDa	$1,29 \times 10^{18}$	2,0043

Observou-se por meio dos espectros de EPR e pelos valores da Tabela 18 que a forma do sinal e os valores do fator g encontrados são devido a presença dos radicais livres semiquinonas (Fig.33). Essas características estão relacionadas com a presença de radicais livres semiquinonas naturais conjugados em um extenso sistema aromático (SENESI, 1990b).

Figura 33- Radical livre semiquinona.

Em todas as frações aparecem os sinais característicos das espécies Fe^{+3} com spin alto 5/2 e $g = 4,3$ e do VO^{+2} com spin 7/2, ligados a grupos funcionais das SH. A quantidade de radicais livres encontrados diminui das frações de maior massa molar (>100 kDa) para a de menor (<30 kDa). Isso pode ser uma indicação de que a fração de menor massa molar possui um menor número de anéis aromáticos conjugados do que as de maior massa molar. Outra indicação do nível de condensação do material e assim a sua maior maturidade, é o número do fator g (JEZIERSKI et al., 2000). Em SH com maior grau de humificação e desta forma com maior número de grupos condensados, os valores de g são menores, como os valores encontrados para as frações de $0,45 \mu\text{m}$ e >100 kDa. O número de radicais livres também está diretamente relacionado com a quantidade de grupos fenólicos contidos, ou seja, quanto maior o número de spins maior o número de grupos fenólicos (HAYES et al., 1989). O conhecimento e a quantificação dos radicais livres semiquinonas é importante em pesquisas com SH, sendo estes radicais um dos responsáveis pela coloração de águas provocada pela presença de SH (SCHWARZENBACH et al., 1993).

5.1.5- Resultados de RMN de C^{13}

Os espectros de RMN de C^{13} CP/MAS -TOSS obtidos das frações de diferentes massas molares foram divididos em 5 regiões químicas diferentes, sendo elas:

- 0-45 ppm- carbonos de grupos alifáticos simples (CH_2 , CH_3);
- 45-90 ppm- carbonos de grupos alifáticos com oxigênio ligado (CHOH , CH_2OH , $\text{CH}_2\text{-O-}$);
- 90-162 ppm- carbonos de grupos aromáticos (CH , C);
- 162- 190 ppm- carbonos de grupos carboxílicos e ésteres (COOH , COO-R);
- 190-250 ppm- carbonos de cetonas, quinonas e aldeídos (C=O , CH=O).
(CHRISTL et al. 2000, CHEN et al. 2002, FRANCIOSO et al. 1996a e 1996b, MAO, et al. 2000).

Para cada espectro de RMN das frações de diferentes massas molares foi feita a integração de cada região para o cálculo da porcentagem relativa desses grupamentos em cada fração.

A Tabela 19 apresenta os valores obtidos e a Figura 34 apresenta os espectros correspondentes a cada fração.

Tabela 19- Resultados das porcentagens relativas em relação à região 90-162 ppm, obtidas por integração dos espectros de RMN C^{13} CP/MAS-TOSS em cada região química, para as frações de diferentes massas molares.

Frações	% relativa para cada região química (ppm)				
	0-45	45-90	90-162	162- 190	190-250
0,45 μm	24,0	22,0	37,0	12,5	3,72
>100 kDa	23,0	12,5	50,0	9,5	2,0
30-100 kDa	15,0	23,5	38,0	15,0	8,36
<30 kDa	8,47	37,3	34,0	16,6	3,72

Figura 34- Espectros de RMN de C^{13} CP/MAS-TOSS para as frações de SH de diferentes massas molares e para a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de $0,45\ \mu\text{m}$.

Observa-se nos resultados da Tabela 19 que na região correspondente a grupos alifáticos (0-45 ppm) simples ocorreu uma diminuição na porcentagem relativa da fração de maior massa molar (>100 kDa) em relação à de menor (<30 kDa). A maior concentração de grupos alifáticos simples na fração de maior massa molar, pode ser em decorrência do tamanho dessas moléculas, com agregados que possuem grande concentração de cadeias aromáticas ligadas com carbonos lineares. Esse fato está de acordo com a proposta da estrutura do AH feita por SCHULTEN & SCHNITZER (1993). Os autores verificaram por meio dos espectros de RMN que os AH eram formados por grupos aromáticos com longas cadeias alifáticas ligadas. Este fato foi contrário às propostas anteriormente feitas, nas quais foi suposto que os AH eram formados apenas por grupos aromáticos. Na seção 5.1.6 será relatado que na fração de maior massa molar (>100 kDa) existe uma porcentagem maior de AH (cerca de 90 %) do que de AF.

Na segunda região (45-90 ppm) relacionada a grupos alifáticos ligados a oxigênio, observa-se um comportamento contrário ao da região anterior. As frações de menor massa molar (30-100 kDa, <30 kDa) apresentaram uma maior porcentagem relativa nessa região. Estes resultados estão de acordo com a proposta feita por PICCOLO (2001) que acredita que os AF são formados com maior concentração de grupos com oxigênio ligados, o que lhes proporcionaria um caráter repulsivo com a formação de agregados menores do que os dos AH. Na seção 5.1.6 observa-se que nessas frações de menor massa molar ocorreu maior presença de AF do que AH. Esse comportamento é confirmado com os resultados observados na região dos grupos carboxílicos e ésteres (162-190 ppm). Quanto menor a massa molar maior foi a porcentagem relativa desses grupos. Na região onde são encontrados os grupamentos aromáticos (90-162 ppm) observa-se que a amostra de maior massa molar (> 100 kDa) apresentou metade de sua porcentagem relativa nesta região. Uma diminuição na porcentagem relativa da região correspondente de carbonos alifáticos oxigenados, e um aumento da porcentagem relativa na região dos carbonos aromáticos, indicam um avançado estágio de humificação, característico de AH, como é verificado na fração de maior massa molar. Na região característica de carbonos ligados a cetonas, aldeídos e quinonas (190-250 ppm), verifica-se novamente que a menor porcentagem relativa foi encontrada para a fração >100 kDa, o que confirma que nesta fração a porcentagem de grupos contendo oxigênio é menor do que nas outras frações.

5.1.6- Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação as diferentes massas molares e a porcentagem de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) presentes em cada fração

Apesar de ainda não se ter uma teoria, que seja consenso entre os pesquisadores que estudam SH, a respeito do que seriam os AH e AF e a separação dos mesmos, a mais aceita e empregada é a que considera as diferentes solubilidades. Pelo emprego dessa teoria as frações de diferentes massas molares e a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 µm foram separadas em AH e AF.

A Tabela 20 apresenta os valores de COD de cada fração de diferente massa molar obtida após o ultrafracionamento e os valores de COD após a separação em AH e AF. As Figuras 35 e 36 apresentam os valores em porcentagem.

Tabela 20- Concentração de COD nas frações de SH de diferentes massas molares e na fração filtrada em membrana de 0,45 μm , sem separação (total) e após separação em AH e AF.

Frações	COD (mg C L ⁻¹)		
	Total	AF	AH*
0,45 μm	320,7	44,9	275,8
> 100kDa	245,3	19,6	225,7
30- 100kDa	38,22	27,87	10,35
< 30kDa	18,97	16,71	2,26

- obtido por diferença (Total- AF)

Figura 35- Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferente massa molar das SH.

Figura 36- Porcentagem de COD nas frações de diferentes massas molares e na fração filtrada em membrana de 0,45 μ m, em relação à AH e AF.

Verifica-se na Figura 35 que a maior porcentagem do COD, após a amostra de SH ter sido filtrada em membrana de 0,45 μ m e fracionada em diferentes massas molares encontra-se em >100 kDa, com cerca de 75 %. Este fato demonstra que as SH extraídas de turfa são formadas principalmente por AH, o qual, possui estrutura mais condensada, com maior número de agregados moleculares ligados e assim com massas molares que podem atingir centenas de milhares de Daltons (SWIFT, 1985; WERSHAW & AIKEN, 1985).

Na Figura 36 pode ser observado que há uma relação inversa da porcentagem de AH e AF com a diminuição da massa molar. Segundo a nova teoria proposta por PICCOLO (2001) os AF seriam agregados formados por pequenas moléculas constituídos em maior concentração por grupos oxigenados do que os AH. Assim essas moléculas menores permaneceriam estáveis em solução pela repulsão de cargas negativas, devido à dissociação desses compostos oxigenados. Já os AH, por apresentarem uma menor concentração de grupos oxigenados teriam maior força de atração entre as moléculas formando desta forma agregados maiores.

BURBA et al. (1995) e ROCHA et al. (1999) estudaram substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas do rio Rhur na Alemanha e do Rio Negro no Brasil, respectivamente. Após separação das SHA em diferentes massas molares, utilizando um sistema seqüencial de ultrafiltração, os autores verificaram que a distribuição do carbono das SHA encontrava-se

preferencialmente nas frações de massa molar entre 10-100 kDa. Na literatura encontra-se que geralmente cerca de 90 % das SHA dissolvidas em águas são constituídas de ácidos fúlvicos aquáticos (AFA) e apenas 10% correspondem aos ácidos húmicos aquáticos (AHA) (MALCOLM, 1985). Relacionando esses dados com os apresentados na Figura 36 observa-se que como nas SHA, as frações com massa molar menor do que 100 kDa apresentaram maior concentração de AF do que AH.

5.1.7- Teor em cinzas

Devido as SH possuírem uma maior quantidade de material orgânico do que inorgânico, o conteúdo em cinzas será função do processo de extração. Desta forma a escolha do solvente que irá solubilizar e conseqüentemente separar as SH do material não húmico é de suma importância. Apesar da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) recomendarem a extração das SH de solo utilizando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH), alguns autores (ROSA et al., 2000; GARCIA et al., 1986) tem mostrado que a utilização de hidróxido de potássio (KOH) ao invés de NaOH, aumenta a eficiência da extração.

No caso de materiais heterogêneos como as SH, o teor em cinzas é geralmente utilizado como um parâmetro do grau de compostos inorgânicos presentes na amostra. Entretanto, existem vários fatores que influenciam nos valores obtidos como, a presença de complexos de cálcio, magnésio e sílica que podem aumentar os teores em cinzas. Este fato pode ser um dos fatores que explicaria os valores apresentados na Tabela 21 serem altos.

Tabela 21-Valores do teor em cinzas das frações de diferentes massas molares das SH.

Frações	Teor de cinzas (%)
0,45 μ m	27,27
100 kDa- 0,45 μ m	26,84
30- 100kDa	27,90
< 30kDa	28,77

Um outro fato que pode explicar os valores altos dos teores em cinza encontrados é que, a maioria dos valores expressos na literatura são para SH fracionadas em AH e AF e depois de processos de purificação com colunas preenchidas com resinas de troca aniônica (IR-400) e catiônica (IR-120) (ROSA et al., 2000; GARCIA et al., 1986; CAMPANELLA et al. 1994). Este procedimento não foi realizado para as SH usadas neste trabalho. Assim teve-se a intenção de se ter um material que não tenha sido submetido a procedimentos que possa alterar suas principais características. Ainda, em relação ao alto teor em cinzas, a presença de compostos de fósforo que não são volatilizados na queima podem estar incluídos nas cinzas e aumentarem seus valores (HUFFMAN & STUBER, 1985).

5.2- Resultados de coagulação, floculação e sedimentação

Depois de analisados os resultados dos ensaios preliminares realizados para a água preparada com a fração de SH filtrada apenas na membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , escolheu-se realizar os ensaios comparativos entre as frações de SH de diferentes massas molares com as seguintes dosagens de coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$): 16, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32 mg L^{-1} . As Tabelas 22 a 24 apresentam os resultados comparativos de remoção de cor aparente, para cada dosagem de coagulante em relação à faixa de pH de coagulação, para cada fração e para cada velocidade de sedimentação (V_s). Os valores da cor aparente remanescente são uma média dos valores obtidos nos ensaios, dentro de cada faixa de pH estipulado. Essas faixas de pH (6,2 a 6,5; 6,5 a 6,8 e 6,8 a 7,2) foram escolhidas, por que, observou-se que nestas a coagulação para a água preparada com a fração de SH filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , ocorreu em todos os ensaios. Para melhor visualização dos ensaios, montou-se um gráfico utilizando-se os dados da Tabela 24, para a $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$. Essa Tabela foi escolhida como exemplo do que ocorreu em todos os ensaios. Assim as Figuras 37 a 39 apresentam os valores da porcentagem de remoção em relação às dosagens de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ para todas as frações de SH de diferentes massas molares e para cada faixa de pH.

Tabela 22- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de diferentes massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s=3,0\text{cm}.\text{min}^{-1}$.

Fração	Faixa de pH de coagulação	Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O} (\text{mg L}^{-1})$							
		16	20	22	24	26	28	30	32
> 100 kDa	6,20- 6,50	48,00±0,00	32,67±8,08	45,00±2,82	38,00±9,90	48,00±0,00	41,00±1,41	55,00±0,70	61,00±1,41
	6,51- 6,80	42,67±3,05	47,00±1,41	49,00±0,00	50,00±5,65	45,50±0,70	49,00±2,83	64,67±3,05	63,00±4,36
	6,81- 7,20	48,33±2,08	43,50±4,95	43,00±2,00	49,00±1,41	51,50±0,70	62,00±0,00	62,50±3,53	63,50±3,53
30 kDa	6,20- 6,50	0,00±0,00	15,50±0,70	15,50±6,36	24,50±3,55	26,00±2,00	31,50±0,70	32,00±1,41	31,00±0,00
-	6,51- 6,80	0,00±0,00	14,33±2,08	14,00±7,07	27,00±4,24	25,00±7,07	31,67±4,24	30,66±4,04	35,33±3,51
100 kDa	6,81- 7,20	0,00±0,00	10,00±0,00	-	17,00±0,00	5,00±0,00	18,00±0,00	30,00±0,00	21,50±12,0
<30 kDa	6,20- 6,50	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00
	6,51- 6,80	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,58±0,33	2,00±1,00
	6,81- 7,20	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00

Tabela 23- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s = 1,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fração	Faixa de pH de coagulação	Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$							
		16	20	22	24	26	28	30	32
> 100 kDa	6,20- 6,50	51,00±0,00	55,00±1,00	49,05±4,95	50,00±0,00	56,00±0,00	54,00±2,83	66,00±5,66	72,50±10,6
	6,51- 6,80	47,67±2,51	57,00±4,24	54,50±0,70	67,50±3,53	63,50±2,12	63,50±2,12	53,67±2,51	75,67±3,51
	6,81- 7,20	51,00±1,00	55,50±4,24	54,00±4,36	60,50±0,70	58,50±4,95	72,00±0,00	70,50±0,70	74,00±0,00
30 kDa	6,20- 6,50	0,00±0,00	17,50±0,70	24,00±7,07	39,00±1,41	43,67±3,78	44,00±0,00	51,50±0,70	36,50±12,0
-	6,51- 6,80	0,00±0,00	23,33±7,23	16,00±5,65	33,00±2,83	29,05±7,77	40,33±8,50	54,67±4,17	53,00±1,00
100 kDa	6,81- 7,20	0,00±0,00	13,00±0,00	-	20,00±0,00	8,00±0,00	32,00±0,00	60,00±0,00	56,00±0,00
<30 kDa	6,20- 6,50	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	5,33±3,21	2,00±1,41
	6,51- 6,80	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	3,00±0,00	8,67±3,78
	6,81- 7,20	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00

Tabela 24- Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente, para cada fração de SH de diferentes massas molares, em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, e nas diferentes faixas de pH de coagulação, para $V_s=0,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fração	Faixa de pH de coagulação	Porcentagem de remoção da cor aparente remanescente em relação a cada dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$							
		16	20	22	24	26	28	30	32
> 100 kDa	6,20- 6,50	60,00±0,00	62,00±2,00	74,00±5,65	55,00±7,07	70,00±0,00	80,00±0,00	77,50±4,95	80,00±14,1
	6,51- 6,80	62,33±2,51	81,00±1,41	81,00±1,41	80,50±0,70	83,50±0,70	81,50±0,70	89,67±2,51	86,67±5,13
	6,81- 7,20	64,33±5,13	67,50±4,95	74,00±6,25	86,00±2,83	80,50±0,70	83,00±0,70	89,50±0,70	90,00±2,83
30 kDa	6,20- 6,50	23,50±2,12	56,00±2,83	54,50±6,36	55,00±6,37	60,67±1,15	66,00±2,83	61,00±1,41	60,00±0,00
-	6,51- 6,80	26,00±1,41	51,67±2,08	51,50±0,70	63,00±1,41	60,50±0,70	61,00±1,00	62,57±2,51	64,33±3,78
100 kDa	6,81- 7,20	0,00±0,00	46,00±0,00	-	51,00±0,00	-	64,00±0,00	61,00±0,00	62,00±0,00
<30 kDa	6,20- 6,50	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	25,50±4,95	28,00±4,24
	6,51- 6,80	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	25,33±4,16	29,00±1,41
	6,81- 7,20	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	23,00±0,00	-

Figura 37- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,2 e 6,5 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$.

Figura 38- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,5 e 6,8 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$.

Figura 39- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH entre 6,8 e 7,2 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$.

Quando são comparados os resultados das Tabelas 22 a 24, encontra-se que quanto menor a V_s maior é a eficiência de remoção da cor aparente. Cabe lembrar que as águas de estudo foram preparadas sem a adição de compostos que pudessem causar turbidez, o que se estivesse ocorrido, provavelmente facilitaria a sedimentação.

Observa-se nas Figuras 37 a 39, que para todas as dosagens e para todas as faixas de pH, a massa molar teve uma influência significativa nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação. A porcentagem de remoção da cor aparente teve um comportamento decrescente em relação à massa molar. Porcentagem de remoção da cor aparente: $> 100 \text{ kDa} > 30 - 100 \text{ kDa} > < 30 \text{ kDa}$. Isto deve ter ocorrido pelas diferentes características das frações de SH de diferentes massas molares observadas nos resultados de análise elementar, RMN C^{13} , EPR, IV, UV/Vis e as diferentes porcentagens de AH e AF em cada fração.

Foi verificado que, quanto maior a massa molar, maior a facilidade de coagulação, floculação e conseqüentemente sedimentação. Observa-se também que enquanto as frações $> 100 \text{ kDa}$ e $30 - 100 \text{ kDa}$ apresentaram valores de remoção em todas as dosagens estudadas, a fração $< 30 \text{ kDa}$ somente começa a mostrar valores de remoção a partir da dosagem de 30 mg .

L^{-1} . Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que quanto menor a massa molar das SH maior é a concentração de grupos ácidos tais como, carboxílicos (PICCOLO, et al. 1996a,b; COLLINS, et al. 1986, OWEN, 1995). Este fato é confirmado quando se observa os resultados das caracterizações (seções 5.1.1 a 5.1.7) sendo a fração de menor massa molar (<30 kDa) a apresentar as maiores proporções de grupos ácidos. Outra característica importante verificada nas caracterizações foi a concentração de grupamentos contendo oxigênios ligados tais como, cetonas, ésteres, éteres e álcoois. Quanto maior foi a concentração desses grupos nas frações, como verificado nos resultados de RMN ^{13}C e análise elementar para a fração de SH < 30 kDa, maior foi a dificuldade de remoção da cor aparente. Essas moléculas menores são compostas principalmente por pequenas micelas estáveis que permaneceriam dispersas pela repulsão das cargas negativas originadas da dissociação da grande quantidade desses grupamentos ácidos e oxigenados presentes na estrutura (PICCOLO, et al. 1996 a, b). Desta forma haveria a necessidade de aumentar a quantidade de cargas positivas, obtidas pela hidrólise do sal empregado como coagulante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$, para que ocorresse uma desestabilização dessas estruturas e pudesse desta forma ocorrer a coagulação. Por fim, observa-se nos resultados das porcentagens de AH e AF (seção 5.1.6), presente em cada fração de SH de diferentes massas molares, que as porcentagens foram inversas (> 100 kDa: AH= 92% e AF= 8%; < 30 kDa: AH= 12% e AF = 88%) conforme a diminuição da massa molar. Isto significa que quanto maior a porcentagem de AF presente em uma determinada água para tratamento, maior será a concentração de coagulante necessária para uma remoção eficiente da cor.

5.3- Diagramas de coagulação

As Figuras de 40 a 51 apresentam os diagramas de coagulação para as águas de estudo preparadas com as frações de SH de diferentes massas molares (0,45 μm , >100 kDa, 30 – 100 kDa e <30 kDa). Cabe lembrar que a água preparada com a fração filtrada em membrana com tamanho de poro de 0,45 μm possui todas as frações de SH de diferentes massas molares juntas, ou seja, depois de extraídas as SH foram apenas filtradas nessas membranas e essa solução utilizada para o preparo da água de estudo.

Como já mencionado na seção 4.18, os ensaios de coagulação, sedimentação e floculação, necessários para a confecção dos diagramas de coagulação, foram cessados após conseguir valores de cor aparente remanescente menores ou iguais a 20 uH, para Vs igual a 0,5 cm min^{-1} .

Figura 40 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de 0,45 µm ($V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 41 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ ($V_s = 1,5 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 42 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em membrana de 0,45 μm ($V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 43- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração > 100 kDa (Vs = 3,0 cm min⁻¹).

Figura 44- Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração > 100 kDa (Vs=1,5 cm min⁻¹).

Figura 45 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração $>100\text{ kDa}$ ($V_s = 0,5\text{ cm min}^{-1}$).

Figura 46-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 47-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 1,5 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 48-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30-100 kDa ($V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$).

Figura 49-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa (Vs = 3,0 cm /min).

Figura 50-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa (Vs = 1,5 cm /min).

Figura 51-Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa (Vs = 0,5 cm /min).

Como as SH são moléculas com cargas negativas podem ser removidas por dois mecanismos utilizando-se alumínio como coagulante. Em uma região de baixo pH (4 a 5,5) as SH podem interagir com as cargas positivas do coagulante e formar um precipitado alumínio-humato. Em regiões de pH mais alto (6 a 8) as moléculas podem ser adsorvidas pelo hidróxido de alumínio formado em excesso e precipitarem. Empiricamente é bem conhecido que quando se trabalha com uma água que possua cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor (6,0 a 7,0) do que quando se tem uma água com turbidez alta (7,0 a 8,2), utilizando-se alumínio como coagulante (AMIRTHARAJAH, 1989).

Por meio dos resultados apresentados nas Figuras de 40 a 51 observa-se que independente da Vs e da dosagem de coagulante, a melhor faixa de pH de remoção da cor aparente ficou entre 6,0 e 7,0. Verifica-se que nesta região o mecanismo que impera é o de varredura, como proposto por AMIRTHARAJAH (1989). Nota-se também nos diagramas que, com a diminuição da Vs, maior foi a eficiência de remoção da cor aparente e maior foi a região de abrangência da curva com a mesma cor aparente remanescente, sendo a melhor região de remoção na mesma faixa de pH para todas as Vs, independente da massa molar.

Para a água de estudo preparada com a fração de maior massa molar (>100 kDa) observou-se que as dosagens de coagulante utilizadas foram iguais às empregadas para a água preparada contendo todas as frações juntas (filtrada em 0,45 μm). Este fato está de acordo com os resultados obtidos de COD (seção 5.1.6), o qual mostrou que cerca de 75 % do material filtrado pela membrana com tamanho de poro de 0,45 μm é formado por moléculas maiores que 100 kDa. Entretanto, apesar dos valores das dosagens de coagulante utilizado terem sido iguais para essas duas águas, pode ser observado nos seus respectivos diagramas de coagulação (Figs. 40 a 45) que a massa molar teve influência nas curvas de cor aparente remanescente. Para a água preparada com moléculas maiores que 100 kDa, foram obtidas curvas de cor aparente remanescente menores para todas as Vs. Comparando-se os valores das dosagens de coagulante necessário para a obtenção das curvas de cor aparente remanescente menor ou igual a 20 uH (Figs. 42, 45, 48 e 51), com Vs igual a 0,5 cm min^{-1} , para as águas preparadas com as diferentes frações de

SH, verifica-se novamente a influência da massa molar. Enquanto que para água preparada com a fração de maior massa molar (>100 kDa) foi necessária uma dosagem de 20 mg L^{-1} para a obtenção de valores de cor remanescente igual a 20 uH (Fig.42), para a água preparada com a fração de menor massa molar (< 30 kDa) foi utilizada uma dosagem de coagulante igual a 60 mg L^{-1} (Fig.51).

5.4-Ensaio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com as frações de SH de diferentes massas molares

No tratamento de água, uma das etapas mais importantes na remoção da cor é a filtração. Desta forma, verificar como diferentes massas molares de SH, podem influenciar na etapa de filtração é de grande importância, sendo que os resultados encontrados poderão estar relacionados com as características singulares de cada fração de diferente massa molar.

Além de verificar a influência da massa molar frente à filtração, estes ensaios foram importantes para demonstrar a reprodutibilidade dos resultados de coagulação, floculação e sedimentação obtidos nos ensaios utilizados para a confecção dos diagramas de coagulação.

A Tabela 25 apresenta os valores comparativos da porcentagem de remoção da cor aparente, para cada Vs e para cada fração de diferente massa molar. Para os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação realizados para a confecção dos diagramas de coagulação e dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração realizados com os filtros pilotos de areia. Foram comparados valores iguais da dosagem de coagulante e na mesma faixa de pH de coagulação. Os valores foram obtidos em duplicatas ou triplicatas .

Tabela 25- Valores comparativos da porcentagem de remoção da cor aparente, obtidos com as águas preparadas com as frações de SH de diferentes massas molares. Para a confecção dos diagramas de coagulação (1) e nos ensaios com a utilização dos filtros pilotos de areia (2), com dosagens de coagulante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ e faixa de pH de coagulação iguais, para as três Vs. São também apresentados os valores do desvio padrão relativo (DPR).

Dosagem de		pH de coagulação	Remoção da cor aparente (%) e DPR (%)											
			Vs				Vs				Vs			
			3,0 cm min ⁻¹		1,5 cm min ⁻¹		1,5 cm min ⁻¹		0,5 cm min ⁻¹		0,5 cm min ⁻¹		0,5 cm min ⁻¹	
Fração	coagulante (mg L ⁻¹)	coagulação	1	2	DPR	1	2	DPR	1	2	DPR	1	2	DPR
0,45 µm	28	6,5-6,81	44,0	47,0	4,66	62,5	60,0	2,87	82,3	81,5	0,69			
	30	6,5-6,81	48,0	41,0	11,1	56,0	53,5	3,21	82,0	80,0	1,74			
	32	6,5-6,81	43,0	46,0	4,76	53,0	51,0	2,71	80,0	80,0	0,0			
>100 kDa	30	6,81-7,20	62,0	63,5	1,69	72,0	65,0	7,22	89,0	81,0	6,65			
	32	6,81-7,20	64,0	52,3	14,2	74,0	61,0	13,6	90,2	81,3	6,65			
30-100 kDa	40	6,5-6,81	35,0	36,0	1,99	58,3	53,7	7,67	81,0	80,0	0,88			
	44	6,5-6,81	41,0	35,0	11,2	52,0	52,3	0,41	81,7	81,0	0,61			
<30 kDa	60	6,2-6,5	23,0	20,0	9,87	51,2	45,0	9,16	79,0	72,0	6,56			
	64	6,5-6,81	24,5	25,0	1,43	42,5	35,0	13,7	79,5	74,7	4,40			

Observa-se na Tabela 25 que os resultados de remoção da cor aparente, para as diferentes Vs, apresentaram boa reprodutibilidade com grande parte dos DPR menores que 10 % . Isto demonstra que os resultados obtidos em ensaios com reatores estáticos jarrest são confiáveis, sendo uma importante ferramenta em estudos de tratamento de água.

A Tabela 26 apresenta os valores dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em relação ao alumínio residual e a cor aparente após a filtração.

Tabela 26- Valores de alumínio residual e cor aparente remanescente após coagulação, floculação, sedimentação e filtração em filtros de laboratório . Tempo de filtração igual há 20 minutos e granulometria da areia 0,30- 0,59 mm.

Fração	Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	pH de coagulação	Alumínio Residual (mg L ⁻¹)	Cor aparente remanescente (uH)
0,45µm	28	6,5- 6,81	0,07±0,010	ND*
	30	6,5- 6,81	0,055±0,007	ND*
	32	6,5- 6,81	0,065±0,007	ND*
>100 kDa	30	6,81-7,20	0,04±0,000	ND*
	32	6,81-7,20	0,045±0,007	ND*
30-100 kDa	40	6,5-6,81	0,097±0,011	ND*
	44	6,5-6,81	0,07±0,010	ND*
<30 kDa	60	6,2- 6,5	0,03±0,000	4,5±0,70
	64	6,5- 6,81	0,035±0,005	3±0,81

*Não detectado

Observa-se por meio dos resultados apresentados na Tabela 26 que os valores de alumínio residual estão abaixo do valor máximo permitido (VMP igual a 0,2 mg L⁻¹) pelo padrão de potabilidade de água (portaria nº 518 de 03/2004 do Ministério da Saúde). Os valores da cor aparente, após filtração, nos ensaios com as águas preparadas com as frações de 0,45 µm, > 100 kDa e 30 -100 kDa, foram muito baixos e não detectáveis pelo método utilizado. Observa-se que a massa molar teve influência também nos resultados de

filtração. Nos ensaios realizados com a água preparada com a fração de menor massa molar (<30 kDa) foi observado que, diferentemente as outras águas de estudo, observou-se a presença de cor em todos os ensaios. Isto provavelmente ocorreu devido à massa molar das substâncias responsáveis pela cor presentes nesta água, as quais não foram eficientemente aderidas na areia utilizada. Entretanto, mesmo com valores de cor aparente remanescente, observa-se que estes estiveram abaixo do VMP (15 uH) pelo padrão de potabilidade de água (portaria nº 518 de 03/2004 do Ministério da Saúde). Assim, pode ser verificado que os parâmetros utilizados na coagulação, floculação, sedimentação e filtração para a remoção da cor, independente da massa molar, foram eficientes para um sistema em escala laboratorial, que reproduz as etapas de tratamento de ciclo completo.

6- CONCLUSÕES

De acordo com os resultados encontrados, concluiu-se que:

- As caracterizações realizadas por ressonância magnética nuclear (RMN de C^{13} CP/MAS-TOSS), análise elementar, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), infravermelho (IV), ultravioleta/ visível (UV/ Vis) demonstraram que na amostra de substância húmica que possui todas as frações (filtrada a $0,45 \mu m$) e na fração de maior massa molar (>100 kDa) a porcentagem relativa de grupos aromáticos e alifáticos em ligações de hidrocarbonetos simples foram as que predominaram. Nas amostras das frações de menor massa molar ($30 - 100$ kDa e <30 kDa) a maior porcentagem relativa encontrada foi de grupos com oxigênio ligado, tais como ésteres, cetonas, álcoois, éteres, carboxílicos e oxigênios ligados em cadeias alifáticas (grupos metoxi).
- As caracterizações realizadas de análise elementar, infravermelho e ultravioleta/ visível, para amostras de substâncias húmicas de diferentes massas molares (> 100 kDa, $30 - 100$ kDa e <30 kDa), mostraram que não houve grandes mudanças nas principais características estruturais das substâncias húmicas, mesmo após longo período de utilização das membranas.
- Os valores de carbono orgânico dissolvido mostraram que a maior porcentagem em carbono das substâncias húmicas extraídas encontra-se na fração de maior massa molar (> 100 kDa), sendo responsável com cerca de 75 % da amostra.
- Os ensaios comparativos de coagulação, floculação e sedimentação realizados com as frações de diferentes massas molares demonstraram grandes diferenças nos valores de remoção da cor aparente remanescente, com a utilização de mesma dosagem de coagulante e faixas de pH de coagulação. A água de estudo preparada com a fração de menor massa molar (<30 kDa) apresentou os menores valores de remoção da cor aparente remanescente. Isto provavelmente ocorreu por que nesta fração há uma maior concentração de grupamentos ácidos e com oxigênio ligados, o que torna sua solução mais estável, com uma maior proporção de

cargas negativas, que se repelem, tornando necessário uma maior dosagem de coagulante (maior proporção de cargas positivas) para ocorrer uma coagulação eficiente.

- Os ensaios comparativos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração realizados com as frações de diferentes massas molares das substâncias húmicas demonstraram boa reprodutibilidade dos ensaios realizados para a obtenção dos diagramas de coagulação (> 90 %). Os valores da cor remanescente, após filtração, encontrados para as águas preparadas com a fração filtrada em membrana de 0,45 μm , >100 kDa e 30-100 kDa, foram menores que o limite de detecção da curva de cor utilizada. Para a água preparada com a menor fração (< 30 kDa) os valores da cor aparente, após a filtração, foram de 3 a 4,5 uH, o que demonstra a influência da massa molar na eficiência de remoção da cor. Os valores de alumínio residual encontrados estiveram todos abaixo do limite máximo permitido pelo padrão de potabilidade, o que demonstra boa eficiência do processo de tratamento.
- A porcentagem de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos estimadas nas frações de diferentes massas molares das substâncias húmicas mostrou valores contrários com a diminuição da massa molar. Enquanto que nas frações filtradas em membrana de 0,45 μm e > 100 kDa a porcentagem dos ácidos húmicos foi maior (acima de 80%) nas frações 30- 100 kDa e < 30 kDa a maior porcentagem verificada foi a dos ácidos fúlvicos (acima de 80 %).
- Os diagramas de coagulação confeccionados para as águas de estudo, preparadas com as diferentes frações de substâncias húmicas de diferentes massas molares mostraram que a melhor faixa de pH de coagulação, onde ocorre a maior remoção da cor aparente, está entre 6,0 e 7,2. A dosagem de coagulante necessária para se obter cor aparente remanescente ≤ 20 uH foi diferente para as águas preparadas com as diferentes frações. Enquanto que, para a água preparada com a fração de maior tamanho (> 100 kDa) foi necessário uma dosagem de 32 mg L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ para se ter cor aparente remanescente ≤ 10 uH. Para a água preparada com a fração <30 kDa foi necessário adicionar-se uma concentração de 64 mg L^{-1} para se obter cor aparente remanescente ≤ 20 uH, para os estudos

com velocidade de sedimentação de $0,5 \text{ cm min}^{-1}$. Relacionando-se esses resultados com os das caracterizações feitas com as diferentes técnicas analíticas e os resultados da porcentagem de ácidos húmicos e fúlvicos nas frações das substâncias húmicas de diferentes massas molares, conclui-se que, quanto maior a concentração de ácidos fúlvicos e compostos que possuam grupos com oxigênio ligados, em uma determinada água a ser tratada, maior será a necessidade de coagulante utilizado para se conseguir uma eficiência no tratamento.

7- RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com frações de diferentes massas molares de substâncias húmicas aquáticas.

8- 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.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). (1990). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4. ed. p.270.
- AMIRTHARAJAH, A. (1989). Tecnologias para tratamento de águas de abastecimento- *Te mechanisms of coagulation*. 20 p.
- AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. (1990). *Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation*. Water quality and treatment. Toronto, McGraw-Hill.
- BARANCIKOVA, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. (1997). Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*. v. 78, p.251- 266.
- BAUER, M.; BUCHANAN, B.; COLBOURNE, J.; FOSTER, D.; GOODMAN, N.; KAY, A.; SANDERS, T (1995). The GAC/slow sand filter sandwich-from concept to commissioning. *Wat. Supp.*, v.13, p.137-142.
- 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.
- BENINI, B. D. S.; DI BERNARDO, L. (2003) Remoção de substâncias húmicas em sistemas de dupla filtração utilizando pré-filtro de pedregulho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22, 2003, Joinville. CD- ROM.
- BRATTEBO, H.; ODEGAARD, H.; HALLE, O. (1987). Ion exchange for the removal of humic acids in water treatment. *Wat. Res.* v.21, p.1045-1052.
- BLACK, A. P.; WILLENS, D. G. (1961). Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color. *J. Am. Wat. Works Assoc.* v.53, p.589-605.
- BONAGAMBA, T. J. (1991). *Espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear*. São Carlos. Tese (Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos.
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B, Ya. (1995) On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential- stage ultra filtration. *Fresenius J. Anal. Chem.* v. 351, p.72-82.

- BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B, Ya. (1998). Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultra filtration. *Talanta*. v.45, p.977-988.
- BURBA, P.; FEDOROVA, O.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B, Ya. (2001). Ultra filtration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants. *Talanta*. v.53, p.1127-1131.
- BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; HAERDI, W. (1978). The use of ultra filtration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Anal. Chim. Acta*. v. 101, p. 339-357.
- 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.
- CAMPANELLA, L.; PETRONIO, B. M.; BRAGUGLIA, C.(1994). Study of humic fraction from water of an Antarctic lake. *Intern. J. Anal. Chem.* v. 60, p. 49-60.
- CELI, L.; SCHNITZER, M.; NEGRE, M. (1997) Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method. Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance: A comparative study. *Soil Sci.* v. 162, p. 189- 197.
- CEPPI, S. B.; VELASCO, M. I.; DE PAULI, C. P. (1999) Different scanning potentiometry : Surface charge development and apparent dissociation constants of natural humic acids. *Talanta*. v.50. p. 1057- 1063.
- CHANG, Y. C.; HSIEH, H. Y.; SHIH, I. C.; HSU, S. S.; WANG, H. K;. (2000). The formation and control of disinfection by- products using chlorine dioxide. *Chemosphere*, v.41, p.1181-1186.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M.(1977). Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, v.41, p.352-358.
- CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAÍ, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. v.48, p.59-68.
- CHOUDHRY, G. G (1984). *Humic substances: structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. New York: Gordon and Breach Science.
- CHRISTL, I.; KNICKER, H.; KOGEL-KNABNER, I.; KRETZSCHMAR, R. (2000) Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by hollow-fiber ultrafiltration. *Europ. J. Soil Sci.* v.51, p.617-625.

- CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. H. (1998). Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.* v.32, p.152-135.
- FREDDY, C.; VAITSMAN, D. *Análise instrumental*. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, p. 563-564.
- COLLINS, M. R.; AMY, G.L.; STEELINK, C.(1986). Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter. Implications for removal during water treatment. *Envir. Sci. Technol.* v.20, p. 1028- 1032.
- COSTA, C. A. C. (1992) *Estudo de adsorção e remoção de substâncias húmicas por sulfato de alumínio em águas de abastecimento*. São Carlos, 1992. 118p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do Estado de São Paulo.
- DAVIS, W. M.; ERICKSON, C. L.; JOHNSTON, C. T.; DELFINO, J. J.; PORTER, J. E. (1999). Quantitative Fourier transforms infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition. *Chemosphere*, v. 38, p.2913-2928.
- DI BERNARDO, L. (1983). Tratamento de águas para abastecimento de cor elevada. *Revista Dae*, nº 133, p.61-65.
- DI BERNARDO, L.(1993). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, vol.II, p.281-401.
- DI BERNARDO, L. DI BERNARDO, A. CENTURIONE FILHO, P. L. (2002) *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: Rima. 237p.
- DUARTE, M. B. O.; SANTOS, E. P. H.; DUARTE, A. P. (2001). Comparison between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes. *Anal. Chim. Acta.* v.442, p.155-164.
- EDZWALD, J. K.; HALF, J. D.; BOAK, J. W. (1977). Polimer coagulation of humic acid waters. *J. Environ. Eng. Div.* p.979-1000.
- EDWARDS, A.; AMIRTHARAJAH, A. (1985). Removing color caused by humic acids. *Jour. AWWA*, v.77, p.50-57.
- EDZWALD, J. K. (1993). Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Sci. & Technol.* v.27, p.11-21.
- EXALL, K. N.; VANLOON, G. W. (2000). Using coagulants to remove organic matter. *Journal AWWA.* v.1, p.93-102.

FLAIG, W.; BEUTELSPACHER, E. R. (1975). Chemical composition and physical properties of humic substances. In: GIESEKING, J. E. Ed. *Soil components* New York, Springer, v.1, p. 35-57.

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.

FU, P. L. K.; SYMONS, J. M. (1990). Removing aquatic organic substances by anion exchange resins. *J. Am. Wat. Works Assoc.* v.82, p.70-77.

GARCIA, D.; CEGARRA, J. ABAD, M. (1986). A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals. *Fuel Proc. Technol.* v.48, p.51-60.

GONZALEZ- VILA, F.J.; DEL RIO, J.C.; FRÜND, R. (1992). Structure relationship and geochemical significance of humic acids isolated from three Spanish lignite deposits. *Sci. Total Environ.*, v.117/118, p.335-343.

GRASSI, M. T (2001). As águas do planeta. *Quím. Nova na Escola*. Caderno temático, nº1, p.31-40.

HAHN, H. H.; STUMM, W.(1968). Kinetics of coagulation with hydrolyzed Al (III): The rate-determining step. *Jour. Colloid & Interface Sci.* v.28, p.1-35.

HAND, D. W.; HERLEVICH, J. A.; PERRAM, D. L.; CRITTENDEN, J. C. (19994). Synthetic adsorbent versus GAC for TCE removal. *J. Am. Wat. Works Assoc.* v.82, p.70-77.

HAYES, M. H. B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, S. S. (1989) *Humic substances II: in search of structure*. Chichester: John Wiley.

HAMMER, M.J.; HAMMER JUNIOR, M.J. (1996). *Water and wastewater technology*. 3.ed. New Jersey, Prentice Hall, 216p.

HUANG, C.; SHIU, H. (1996). Interactions between alum and organics in coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, v.113, p.155-163.

HUFFMAN, E. W. D. JR.; STUBER, H. A. (1985). Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. IN AIKEN, J. R.; Mac NIGHT, M. D.; WERSHAW, R. L.; MacCarthy, P. Eds. *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*. John Wiley & Sons, New York. p. 433-451.

IBARRA, J.V.; JUAN, R.(1985). Structural changes in humic acids during the coalification process. *Fuel*. V. 64, p. 650-656.

INSAM, H.(1996). Humus and soil conservation. IN: PICCOLO, A. Eds. *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier, Amsterdam, p.265-292.

JAMES, K. E.; TOBIASON, E. J. (1999). Enhanced coagulation: us requirements and a broader view. *Wat. Sci. Tech.*, v.40, p.63-70.

JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.; JEZIERSKI, A. (1999). Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts an EPR and chemical study. *Chemosphere*. v. 39, p.253-268.

JEZIERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.(2000) EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake. *Appl. Magn. Reson*. v.18, p. 127-136.

JOHNSON, P.N.; AMIRTHARAJAH, A. (1983). Ferric chloride and alum as single and dual coagulant. *Jour. AWWA*. v.75, p.232-239.

YAMADA, E.; DOI, K.; OKANO, K.; FUSE, Y.(2000). Simultaneous determinations of the concentration and molecular weight of humic substances in environmental water by gel chromatography with a fluorescence detector. *Anal. Sci.*, v.16, p.125-129.

KIM, S. H.; MOON, B. H.; LEE, H. I. (2001). Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. *Microchem. Jour*. v. 68, p.197-203.

KLEINHEMPEL, D.(1970). Beziehungen einiger huminstoffkennzahlen zum ertrag auf schwarzerdestandorten. *Albrecht-Thaer-Archiv*. Bd. v.14, 1.

KONONOVA, M. M. (1961). *Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. New York, Pergamon press.

KRASNER, S.W.; AMY, G. (1995). Jar-test evaluations of enhance coagulation. *Jour. AWWA*, v.87, p.93-107.

LEENHEER, J.; CROUÉ, J-P.(2003). Aquatic organic matter: Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environ. Sci. Technol*. v.1, 19 A-26A.

LEE, M. C.; SNOEYINK, V. L.; CRITTENDEN, J. C. (1981). Activated carbon adsorption of humic substances. *J. Am. Wat. Works Assoc*. v.73, p.440-446.

LIANG, B. C.; GREGORICH, E. G.; SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H. R. (1996). Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.60, p.1758-1763.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H. (1988). Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and infrared analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.52, p.125-139.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H.; ASMUSSEN, L.E.; LEONARD, R. A.; HIMMELSBACH, D.; GINGLE, A. R. (1991). Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeaster United States. *Geoderma*, v.49, p. 241-254.

LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. (2000). Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MS NMR and Py-GC/MS study. *Appl. Geoche.*, v.15, p.1019-1033.

LUDWIG, U.; GRISCHEK, T.; NEITZEL, P.; NESTLER, W. (1997) Ultrafiltration: a technique for determining the molecular-mass distribution of group parameters of organic pollutants in natural waters. *J. Chromatogr. A*. v. 763, p.315-321.

MACCARTHY, P.; RICE, J. A. (1985). Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. IN; AIKEN, J. R.; MCKNEIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. Eds. *Humic substances in soil, sediment and water*. New York, Wiley and Sons, p. 527-559.

MAILLARD, L. C. (1912). Formation d'humus et de combustibles minéraux sans intervention de l'oxygène atmosphérique, des microorganismes des hautes températures ou des fortes pressions. *C. R. Acad. Sci. Paris*. v.154, p.66-72.

MAO, J-D.; HU, W-G.; SHMIDT-ROHR, K.; DAVIES, G.; GHABBOUR, E. A.; XING, B. (2000). Quantitative characterization of humic substances by solid-state carbon- 13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.64, p. 873-884.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. (1998) Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, v.81, p.305- 311.

MARTYN, C.N.; COGGAN, D. N.; INSKIP, H.; LACEY, R. F.; YONG, W. F. (1997). Aluminum concentrations in drinking water and risk of Alzheimer disease. *Epidemiology*, v.8, p.281-286.

MARTIN, D.; SRIVASTAVA, P. C.; GHOSH, D.; ZECH, W. (1998) Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim. *Geoderma*. v.84, p. 345-362.

MALCOLM, R. L. (1985). Geochemistry of stream fulvic and 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. 181-209.

MALCOM, R. L. (1990). The uniqueness of humic substances in each soil, stream, and marine environment. *Anal. Chim. Acta.* v.232, p.19-30.

MALCOM, R. L. (1990). Variations between humic substances isolated from soil, stream waters and groundwater's as revealed by ^{13}C NMR spectroscopy. IN: MACCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOLM, R. L.; BLOOM, P. R. eds. *Humic substances in soil and crop science: selected readings*. Madison, Wisconsin, USA, p. 13-35.

MARLEY, N. A.; GAFFNEY, J. S.; ORLANDINI, K. A.; CUNNINGHAM, M. M. (1993). Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, v. 27, p.2456-2461.

MENDES, C. G. N. (1989). *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. São Carlos, 144p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

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.

MIKKI, V.; SENESI, N.; HANNINEN, K. (1997). Characterization of humic materials formed by composting of domestic and industrial biowastes. *Chemosphere*, v.34, p.1639-1651.

MONTEIL- RIVERA, F.; BROUWER, E. B.; MASSET, S.; DESLANDES, Y.; DUMONCEAU, J. (2000) Combination of X-ray photoelectron and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy in the structural characterization of humic acids. *Anal. Chim. Acta.* v. 424, p. 243- 255.

NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICS, L.; GRANDI, F. Z. (1989). Organics isolation from fresh and drinking waters by macroporous anion-exchange resins. *Wat. Res.* v. 23, p.1593-1597.

NELSON, P.N.; DICTOR, M.C.; SOULAS, G. (1994). Availability of organic carbon in soluble and particle-size fractions from a soil profile. *Soil Biol. Biochem.* v.26, p. 1549- 1555.

NOVAK, J.; KOZLER, J.; JANOS, P.; CEZIKOVA, J.; VENCESLAVA, T.; MADRONOVA, L. (2001) Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field-I. Preparation and characterization. *Reactive & Functional Polymers*, v. 47, p. 101-109.

NOTHENBERG, M. (1994). Industrias adotam a ultrafiltração. *Química e Deriv.* março, p.30-32.

OWEN, D. M. (1995). Nom characterization and treatability. *Jour. AWWA.* v.87, p. 46-50.

PÁDUA, V.L.; DI BERNARDO, L..(1997) Emprego da mantas sintéticas no estudos de tratabilidade de água quimicamente coagulada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, Foz do Iguaçu, *Anais*. Rio de Janeiro, ABES.

PAVANELLI, G. (2001). *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação de água com cor ou turbidez elevada*. São Carlos. 91p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K.(1997). Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta*. v.337, p.133-149.

PICCOLO, A. STEVENSON, F. J.(1982). Stevenson, infrared spectra of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Ca^{+2} complexes of soil humic substances. *Geoderma*. v. 27, p.195-208.

PICCOLO, A.; ZACCHEO, P.; GENEVINI, P. G.(1992). Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils. *Bioresource Technol.* v.40, p.275-282.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; COZZOLINO, A. (2000a). Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. IN:GABBHOUR, E. A.; DAVIES, G. Eds. *Humic substances. Versatile components of plant, soils and water*. Cambridge. Royal Society of Chemistry, special publication nº 259, p. 111-124.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; COZZOLINO, A.; SPACCINI, R. (2000b). Polymerization of humic substances by an enzyme catalyzed oxidative coupling. *Naturwissenschaften*, v.87, p.391-394.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; COZZOLINO, A.; SPACCINI, R. (2001a). Molecular sizes and association forces of humic substances in solution. IN: CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B.; SENESI, N.; BLOOM, P.; JARDINE, P. M. Eds. *Humic substances and chemical contaminants*. Madison. Soil Science Society of America, p. 89-118.

PICCOLO, A. (2001b) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* v. 166, p. 810-832.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CANCHERI, G. (1996) Macromolecular changes of soil humic substances induced by interactions with organic acids. *Eur. J. Soil. Sci.* v. 47, p. 319-328.

POOLE, C. P.; FARACH, H. A. (1972). *The theory of magnetic resonance*. John Willey & Sons, Somerset, NJ, 452p.

PRADO, A. G. S.; REZENDE, M. O. O. (1999) Caracterização da turfa e dos ácidos húmicos das margens do rio Mogi- Guaçu. *Anais Assoc. Bras. Quím.* v. 48, p. 186- 191.

RANDTKE, S. J.; JEPSEM, C. P. (1982). Effects of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Wat. Works Assoc.* v.74, p.84-93.

RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. Influence of physical- chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources. *Wat. Sci. Tec.* v.40. p. 89-95.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. (2003). *Substâncias húmicas aquáticas interação com espécies metálicas*. São Paulo: Unesp. 120 p.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI Jr. É.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. (1999) Multi- method study on aquatic humic substances from the " Rio Negro" Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 10, p. 169-175.

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.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMODEN, D. M.(1993). *Environmental organic chemistry*. New York, p.445.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, v.80, p.29-30.

SCHNITZER, M.; GUPTA U. C. (1965) determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* V.29, p. 274-277.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (1978). *Soil organic matter*. Amsterdam, Elsevier.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. (1993). A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, v.80, p.29-30.

SCOTT, D. T.; McKNIGHT, D. M.; BLUNT-HARRIS, E. I.; KOLESAR, S. E.; LOVLEY, D.R. (1998) Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humic-reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* v.32, p.2984- 2989.

SENESE, N. (1990a). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. *Anal. Chem. Ac.*, v.232, p.51-75.

SENESE, N. (1990b). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chem. Ac.*, v.232, p.77- 106.

SHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P.; SCHNITZER, M. (1998). Analytical pyrolysis and computer modeling of humic and soil particles. IN:HUANG, P. M.;

SENESE, N.; BUFFLE, J. Eds. *Structure and surface reactions of soil particles*. New York, Wiley, p.281-324.

SHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P.(2000). New insights into organic-mineral particles: composition, properties, and models of molecular structure. *Biol. Fertil. Soils*. v.30, p.399-432.

SINGER, P. C. (1999). Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Wat. Sci. Tech.*, v.40, p.25-30.

SILVERSTEIN, R. M.; BONLER, G. C.; MORRIL, T. C. (1994). *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Editora Guanabara Koogan, S. A John Willey & Sons, 387p.

Standards Methods for the examination of water and wastewater (1998). 20 ed. New York, APHA, AWWA, APWCF. CD ROM.

STEVENSON, F. J. (1982). Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. IN: Humus chemistry. New York, John Wiley & Sons. P. 23-56.

STEVENSON, F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, John Wiley, 496p.

STEELINK, C. (1985). Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G.R.; MACKNIGHT, D.M. WERSHOW, R.L. MACCARTHY, P. *Humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley & Sons, New York, 1985, p.457-476.

STUMM, W.; MORGAN, J.J.(1981) *Aquatic chemistry*. New York, John Wiley, 767p.

STUMM, W.; O'MELIA, C.R. (1968). Stoichiometry of coagulation. *Jour. AWWA*. v.60, p.514-539.

SUMMERS, R. S.; CORNEL, P. K.; ROBERTS, P. V.(1987). Molecular distribution and spectroscopic characterization of humic substances. *Sci. Total Environ*. v.62, p. 27-37.

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.

THURMAN, E.M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. NIJHOFF, M. & JUNK, W. Publishers, Dordrecht, Netherlands, 489p.

THORSEN, T. (1999). Membrane filtration of humic substances- State of the art. *Wat. Sci. Tech.*, v.40, p. 105-112.

TOMBÁCZ, E. (1999). Colloidal properties of humic acids : spontaneous changes of their colloidal state under variations conditions. *Soil Sci.* v.164, p. 814-824.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.(1998). Disinfectants and disinfection by - products: final rule. *Federal register.*, 63 (241) 69478.

VAN BERGER, P. F.; HATCHER, P. G.; BOON, J. J.; COLLINSON, M. E.; LEEUW, J. W. (1997). Macromolecular composition of the propagule wall of *Nelumbo Nucifera*. *Phytochem.*, v.45, p. 601-610.

WATER SCINCE & TECHNOLOGY (1999). Oxford, v.40, n.9.

WERSHAW, R. L., AIKEN, G. R. (1985) 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. 363- 385.

WERSHAW, R. L. (1986). A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic chemicals in soil-water and sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* v.1, p.29-45.

WERSHAW, R. L.(1993). Model for humus in soil and sediments. *Environ. Sci. Technol.* v. 27, p.814-816.

WILSON, M. A.; HATCHER, P. G.(1988). Detection of tannis in modern and fossil barks and plant residues by high-resolution solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Org. Geochem.*, v.12, p.539-546.

WILSON, M. A. (1987)*NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry*. Pergamon , Oxford, 1987.