

✓

# REMOÇÃO DO FÓSFORO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS POR MEIO DA PRECIPITAÇÃO - INATIVAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO

ESPERANZA HERNÁNDEZ PIEDRAHÍTA

Dissertação apresentada à Escola de  
Engenharia de São Carlos, da  
Universidade de São Paulo, para a  
obtenção do título de Mestre em  
Ciências da Engenharia Ambiental

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Takako Matsumura Tundisi

DEDALUS - Acervo - EESC



31100035591

São Carlos

1997



Class.	TESE-EESC
Cutt.	2825
Tombo	T121/97

Área: Ciências da Eng. Ambiental.

31140035591

lt 0934398

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

H557r

Hernández Piedrahíta, Esperanza

Remoção do fósforo de águas eutrofizadas por meio da precipitação - inativação com sulfato de alumínio / Esperanza Hernández Piedrahíta. -- São Carlos, 1997.

Dissertação (Mestrado). -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1997.

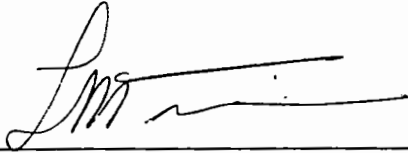
Área: Ciências da Engenharia Ambiental

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Takako Matsumura Tundisi

1. Controle de eutrofização. 2. Precipitação de fósforo. 3. Florações algais. 4. Sulfato de alumínio. I. Título

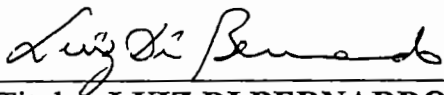
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Dissertação defendida e aprovada em 19-5-1997  
pela Comissão Julgadora:



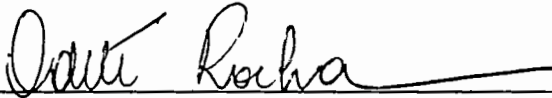
---

Profa. Titular **TOCAYA MATSUMURA TUNDISI (Orientadora)**  
(Universidade Federal de São Carlos)



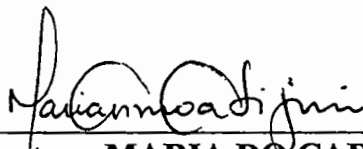
---

Prof. Titular **LUIZ DI BERNARDO**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



---

Profa. Titular **ODETE ROCHA**  
(Universidade Federal de São Carlos)



---

Profa. Douçora **MARIA DO CARMO CALIJURI**  
Coordenador da Área de Ciências da Engenharia Ambiental



---

**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*A minha mãe, pelos incentivos à  
minha formação profissional.*

*Ao meu pai, quem sem estar,  
estará para sempre*

*Ao Orlando, meu grande amor.*

*Eu dedico*

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Takako Matsumura Tundisi que me recebeu como orientada e pelo apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Di Bernardo, pela valiosa orientação, apoio e principalmente, confiança e incentivo concedidos em várias etapas da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Milan Straskraba, por ter sugerido o tema escolhido para minha pesquisa e pelo incentivo durante o desenvolvimento da mesma.

À Universidade de São Paulo e ao programa de pós - graduação em Ciências da Engenharia Ambiental, pelo apoio e facilidades concedidas.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado para o desenvolvimento do trabalho.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Elizabete Aidar, pelo auxílio e sugestões, no início do projeto.

A todos os funcionários do CRHEA, em especial Claudete e Regina, que me socorreram em mais de uma ocasião bem como aos técnicos do laboratório, América, Amandio, Luci Aparecida e Marcelo.

Aos técnicos do laboratório de Hidráulica, Paulo, Julio e José Miguel (In memoria), por facilitarem o uso de aparelhos e a realização das análises da primeira parte do trabalho.

A Orlando, pela companhia, apoio e dedicação, indispensáveis para a realização do trabalho

Aos companheiros e amigos da turma de 94 com os quais tive a satisfação do conviver netes últimos anos e que me ajudaram nos instantes difíceis, proporcionando-me momentos alegres durante o trabalho.

# SUMÁRIO

	Páginas
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	i
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>LISTA DE FOTOGRAFIAS</b> .....	v
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Importância do fósforo no meio aquático.....	3
<b>2. BASES CIENTÍFICAS</b> .....	10
2.1 Processos químicos de remoção de fósforo.....	10
2.2 Sulfato de alumínio.....	12
2.3 Considerações gerais sobre coagulação e floculação .....	15
2.4 Sulfato de cobre .....	15
2.5 Padrões de qualidade da água para consumo humano referentes ao alumínio e cobre.....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	17
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	18
4.1 Considerações gerais.....	18
4.2 Primeira fase - Ensaio experimental em reatores estáticos .....	19
4.2.1 Etapas do trabalho experimental.....	21
4.3 Segunda fase - Ensaio em aquários com água eutrofizada .....	25
4.3.1 Etapas do trabalho experimental.....	25
<b>5. RESULTADOS</b> .....	30
5.1 Primeira fase - Ensaio experimental em laboratório.....	30
5.1.1 Remoção de fósforo variando-se a dosagem de sulfato de alumínio entre 5 e 35 mg/l, sem adição de alcalinizante.....	30

5.1.2 Remoção de fósforo utilizando-se diferentes dosagens de sulfato de alumínio (25, 26, 28, 30, 32, 35, 37,5 e 40 mg/l), com adição de alcalinizante .....	32
5.1.3 Diagramas de coagulação para remoção de fósforo em função do pH de coagulação e da alcalinidade remanescente.....	48
5.2 Segunda fase - Ensaio em microcosmos .....	50
5.2.1 Influência do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre nos parâmetros físicos, químicos e biológicos no microcosmos.....	50
5.2.2 Grupos do fitoplâncton presentes na água de estudo.....	62
5.2.3 Resultados das análises do alumínio e cobre remanescentes nos quários.....	63
<b>6. DISCUSSÃO</b> .....	64
6.1 Precipitação química para a remoção do fósforo .....	64
6.2 Remoção de fósforo com sulfato de alumínio nos ambientes naturais para o controle das florações algais .....	66
6.3 Papel do fósforo na eutrofização dos sistemas aquáticos .....	68
6.4 Toxicidade do alumínio nos organismos aquáticos.....	72
6.6 Controle das florações algais com sulfato de cobre.....	73
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	76
<b>8. RECOMENDAÇÕES</b> .....	78
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	79

## LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 01: Valores da remoção de fósforo, variação do pH, alcalinidade, turbidez e cor aparente utilizando dosagens de sulfato de alumínio entre 5 e 35 mg/l.....	31
Tabela 02: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 25 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 6 mg/l de cal.....	33
Tabela 03: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 26 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 3 mg/l de cal.....	35
Tabela 04: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 28 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 3 mg/l de cal.....	36
Tabela 05: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 30 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 6 mg/l de cal.....	38
Tabela 06: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 32 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 2 a 7 mg/l de cal.....	39
Tabela 07: Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 35 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 9 mg/l de cal.....	41



Tabela 08:	Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 9 mg/l de cal.....	43
Tabela 09:	Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando a dosagem fixa de 40 mg/l de sulfato de alumínio, variando o pH de coagulação com adição de 1 a 12 mg/l de cal.....	45
Tabela 10:	Valores da concentração da alcalinidade em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	51
Tabela 11:	Valores da concentração da condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$ encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	52
Tabela 12:	Valores da concentração do pH encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	53
Tabela 13:	Valores da concentração do oxigênio em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante os 34 dias de ensaio .....	54
Tabela 14:	Valores da concentração do C.O.T. em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio.....	55
Tabela 15:	Valores da concentração da clorofila em $\mu\text{g}/\text{l}$ encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio.....	57
Tabela 16:	Valores do conteúdo de fósforo total em $\mu\text{g}/\text{l}$ encontrados no aquários 1 durante 34 dias de ensaio.....	58

## LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 01: Remoção de fósforo e variação do pH para concentrações entre 5 e 35 mg/l de sulfato de alumínio.....	32
Figura 02: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio.....	34
Figura 03: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 26 mg/l de sulfato de alumínio.....	35
Figura 04: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 28 mg/l de sulfato de alumínio.....	37
Figura 05: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 30 mg/l de sulfato de alumínio.....	38
Figura 06: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 32 mg/l de sulfato de alumínio.....	40
Figura 07: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 35 mg/l de sulfato de alumínio.....	42
Figura 08: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio.....	44
Figura 09: Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 40 mg/l de sulfato de alumínio.....	46
Figura 10: Diagrama de coagulação para remoção de fósforo em função da alcalinidade remanescente .....	48

Figura 11:	Diagrama de coagulação para remoção de fósforo em função do pH de coagulação.....	49
Figura 12:	Representação gráfica da variação da alcalinidade nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio.....	51
Figura 13:	Representação gráfica da variação da condutividade nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio.....	52
Figura 14:	Representação gráfica da variação do pH nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	53
Figura 15:	Representação gráfica da variação da concentração de oxigênio nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio.....	55
Figura 16:	Representação gráfica da variação do carbono orgânico total nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	56
Figura 17:	Representação gráfica da variação da clorofila nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio .....	57
Figura 18:	Representação gráfica da variação do fósforo total no aquário 1 durante 34 dias de ensaio .....	58

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

	Paginas
Foto 01: Aparelho de jar-test, no qual pode-se visualizar: dosadores do alcalinizante, reatores estáticos, mangueira para coleta das amostras, agitadores .....	20
Foto 02: Aparelho de jar-test, no qual pode-se visualizar: frascos coletores e suporte dos frascos coletores .....	20
Foto 03: Aquários 1 e 2, no dia de instalação, antes da aplicação de sulfato de alumínio e sulfato de cobre .....	59
Foto 04: Aquários 1 e 2, três horas após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre.....	59
Foto 05: Aquários 1 e 2, dois dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre.....	60
Foto 06 Aquários 1 e 2, cinco dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre.....	60
Foto 07 Aquários 1 e 2, doze dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre.....	61
Foto 08 Aquário 1 e 2, trinta e quatro dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre .....	61

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

Al .....	alumínio
Al (OH) <sub>3</sub> .....	hidróxido de alumínio
ANC .....	capacidade neutralizante dos ácidos
°C .....	graus Celsius
Cu.....	cobre
C .....	carbono
C.O.T.....	carbono orgânico total
cm .....	centímetro
d.....	dia
h.....	hora
Fe .....	ferro
L .....	litro
m .....	metro
mg.....	miligrama
mg/l.....	miligrama por litro
ml.....	mililitro
min.....	minuto
OH <sup>-</sup> .....	íon hidroxila
pH.....	potencial hidrogênico
PO <sub>4</sub> .....	fosfato
POP .....	fósforo orgânico particulado
POD .....	fósforo orgânico dissolvido
P. total .....	fósforo total
µg .....	micrograma
µg/l .....	micrograma por litro
s .....	segundo
T° .....	temperatura

## RESUMO

**HERNÁNDEZ, E.P.** *Remoção do fósforo de águas eutrofizadas por meio da precipitação - inativação com sulfato de alumínio.* São Carlos, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

A técnica de precipitação - inativação do fósforo, utilizando sais de alumínio, é uma metodologia que está sendo usada no combate às florações algais de lagos eutrofizados, em muitos países. Esta técnica consiste na remoção do fósforo da coluna de água e no controle da sua liberação do sedimento, conforme observado na presente pesquisa.

Os ensaios de precipitação, para a remoção do fósforo, foram realizados através de testes em laboratório utilizando-se reatores estáticos, comparando-se diferentes dosagens de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) a diferentes valores do pH, para obter a relação dessa variável com a eficiência da precipitação do fósforo. O subsequente comportamento deste sal em um meio com alta biomassa algal foi estudado em aquários eutrofizados de 50 litros de capacidade.

Desta forma, foi possível obter um melhor conhecimento sobre os processos de precipitação-inativação do fósforo e procurar diretrizes para futuros cálculos das dosagens adequadas a serem aplicadas na recuperação de lagos e reservatórios eutrofizados.

Palavras-chave: Controle da eutrofização, precipitação de fósforo, florações algais, sulfato de alumínio

525  
15  
260  
52  
80

## **ABSTRACT**

**HERNÁNDEZ, P.E.** *Phosphorus removal from eutrophied waters by means of precipitation - inactivation with aluminum sulfate (alum)*. São Carlos, 1997. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

The technique of phosphorus precipitation-inactivation by using aluminum salts is a methodology which is being employed in the processes of phytoplankton blooms control of eutrophied lakes, in many countries. This technique consists in the phosphorus removal from the water column and in its release control from the sediments, in accordance of as verified in this research.

The precipitation essays, for phosphorus removal, has been done through tests in the laboratory by using the equipment Jar-Test, comparing different quantities of alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) in different pH values for obtaining the relation of this variable with the efficiency of phosphorus precipitation. The subsequent application of this salt in an environment with high phytoplankton biomass has been studied in a eutrophied aquarium with 50 liters capacity.

In this way, it has been possible to get a better knowledge about the processes of phosphorus precipitation-inactivation and to search guidelines for future calculations of the appropriate quantities to be employed in the restoration of eutrophied lakes and reservoirs.

key-words: Eutrophication control, phosphorus precipitation, phytoplankton blooms, aluminum sulfate

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações gerais

#### *Problemas dos lagos e reservatórios*

Os problemas que se apresentam nos lagos e reservatórios devem-se ao uso antropogênico destes ecossistemas. A maioria destes corpos de água tem usos múltiplos e os problemas gerados relacionam-se com o conflito de usos, como , por exemplo, o caso de um lago utilizado para descarga de efluentes e atividades recreativas. As soluções a propor devem levar em conta, obviamente, todos os usos e tentar resolver os conflitos entre os mesmos. Não é muito fácil encontrar uma solução ótima para cada tipo de uso, mas em uma gestão prática de lagos, faz-se necessário chegar a uma solução de compromisso entre dois ou mais usos, o que torna mais complexo o problema de gestão (JORGENSEN & VOLLENWEIDER, 1989).

O homem utiliza os lagos e reservatórios para diversas finalidades: abastecimento público, geração de energia, recreação, pesca, piscicultura e descarga de efluentes.

Para poder encontrar uma solução adequada ao problema de um lago, é necessária a obtenção de informações sobre as causas do mesmo e, para determinar as causas, é muito importante, neste caso, a aplicação de balanço de massa (JORGENSEN & VOLLENWEIDER, 1989).

As fontes ou as causas dos problemas que ocorrem nos lagos podem ser resumidas da seguinte maneira:

- Descarga de despejos orgânicos biodegradáveis
- Descarga de nutrientes a partir dos despejos



- Poluição não pontual por nutrientes, principalmente a partir da agricultura
- Chuvas ácidas (poluição por contaminantes atmosféricos: SO<sub>2</sub> e No<sub>x</sub>)
- Descarga de substâncias tóxicas a partir da indústria ou agricultura
- Descargas de despejos térmicos
- Descargas de sedimentos inorgânicos

Os lagos tem uma capacidade tampão ou reguladora, o que significa que são capazes de resistir à presença de certo nível de contaminantes; contudo, esta capacidade tampão é limitada e o aparecimento de um problema pode acontecer em um período de tempo relativamente curto, enquanto que a entrada de contaminantes no lago efetuou-se por períodos consideravelmente maiores.

Segundo JORGENSEN & VOLLENWEIDER (1989), a propriedade tampão pode ser explicada pela capacidade dos sedimentos para acumular poluentes. A um certo nível de acumulação, esta capacidade dos sedimentos se extingue e um ingresso posterior de contaminantes incrementará significativamente sua concentração.

Segundo STRASKRABA (1986), as estratégias de manejo dos lagos incluem a aplicação de métodos de restauração - chamados por isto de ecotecnologia - que tentam levar o lago de volta ao "equilíbrio" o mais rapidamente possível. Para resolver a grande maioria dos problemas práticos de manejo de lagos, deve-se utilizar conjuntamente vários métodos moderadores ou corretivos. Os lagos tem múltiplos problemas que são gerados por múltiplas causas, cujas soluções requerem a utilização de múltiplas técnicas moderadoras ou corretivas.

As fontes de contaminação podem ser pontuais ou não pontuais, o que requer abordagens completamente distintas do problema. Em princípio, há duas técnicas moderadoras disponíveis: a tecnologia ambiental e a ecotecnologia. A primeira tenta eliminar ou reduzir os componentes indesejáveis das águas residuais que ingressam no lago, mediante o uso de tecnologias adequadas de tratamento, enquanto que a segunda tenta

modificar o ecossistema ou seu entorno para acelerar o processo de restauração ou reduzir as concentrações de componentes indesejáveis tanto no lago como na água natural que ingressa no mesmo. A primeira é uma medida de controle externa, enquanto que a segunda pode ser considerada tanto uma medida de controle externa como interna (JORGENSEN & VOLLENWEIDER, 1989).

Segundo OVERBECK (1989), a carga externa de nutrientes é decisiva para a produtividade de um lago, dentro dos limites que lhe impõem as condições climáticas, o tempo de residência, etc., para distintas áreas em diferentes latitudes. Um incremento da produção implica numa diminuição de oxigênio no hipólímnio, o que, por sua vez, gerará uma liberação de nutrientes a partir dos sedimentos.

### **1.2 Importância do fósforo no meio aquático**

O interesse ecológico do fósforo provém do seu importante papel no metabolismo biológico e sua relativa escassez na hidrosfera. Em comparação com a abundância natural do carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, o fósforo é o mais escasso e, normalmente, atua como limitante da produtividade biológica. Entretanto, a entrada de fósforo nos meios aquáticos, não por procesos naturais, mas por processos artificiais, tem causado sérios problemas, afetando a qualidade da água usada para abastecimento doméstico.

As taxas de produtividade biológica da grande maioria dos lagos estão regidas, em grande parte, pela taxa de reciclagem do fósforo do sedimento em relação ao fósforo de origem externo. A entrada de fósforo nos lagos tem aumentado de uma maneira notável nos últimos tempos, como consequência do uso crescente pelo homem do fósforo em adubos agrícolas, para fins industriais ou em detergentes e produtos de uso doméstico. (FURNAS, 1992).

### ***Formas de fósforo presentes em águas naturais***

O fósforo presente em águas naturais, quer na forma iônica, quer na forma complexada, encontra-se sob a forma de fosfatos que se agrupam em três tipos: fosfato particulado (**P-particulado**), fosfato orgânico dissolvido (**P-orgânico dissolvido**) e fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato (**P-orto**).

Uma porção muito importante, mais do 90% do fósforo da água dos lagos, está em forma de fosfatos orgânicos e como constituinte celular da matéria viva particulada do seston, ou associado de diversas formas a partículas orgânicas e materiais inorgânicos (WETZEL, 1981).

O mais importante, do ponto de vista das características metabólicas de um lago, é o conteúdo total do fósforo da água, que consiste do fósforo em suspensão, da matéria particulada e o fósforo em forma dissolvida.

*O fósforo particulado inclui:*

- fósforo nos organismos na forma de ácidos nucleicos relativamente estáveis (ADN e ARN) e fosfoproteínas; ésteres de baixo peso molecular de enzimas, vitaminas, etc.; e fosfatos de nucleótidos, tais como difosfato de adenosina (ADP) e 5-trifosfato de adenosina (ATP) que são empregados na respiração e assimilação do CO<sub>2</sub>.

- As fases minerais de rochas e solos, tais como hidroxiapatita, que estão misturadas. O fósforo se encontra absorvido em complexos inorgânicos, como argilas, carbonatos e hidróxidos férricos.

- Fósforo absorvido em matéria orgânica particulada morta ou em agregações macroorgânicas.

*O fósforo inorgânico dissolvido é composto de:*

- ortofosfatos (PO<sub>4</sub><sup>=</sup>)
- polifosfatos procedentes principalmente de detergentes sintéticos
- coloides orgânicos
- fósforo combinado com coloides adsorventes (WETZEL, 1981)

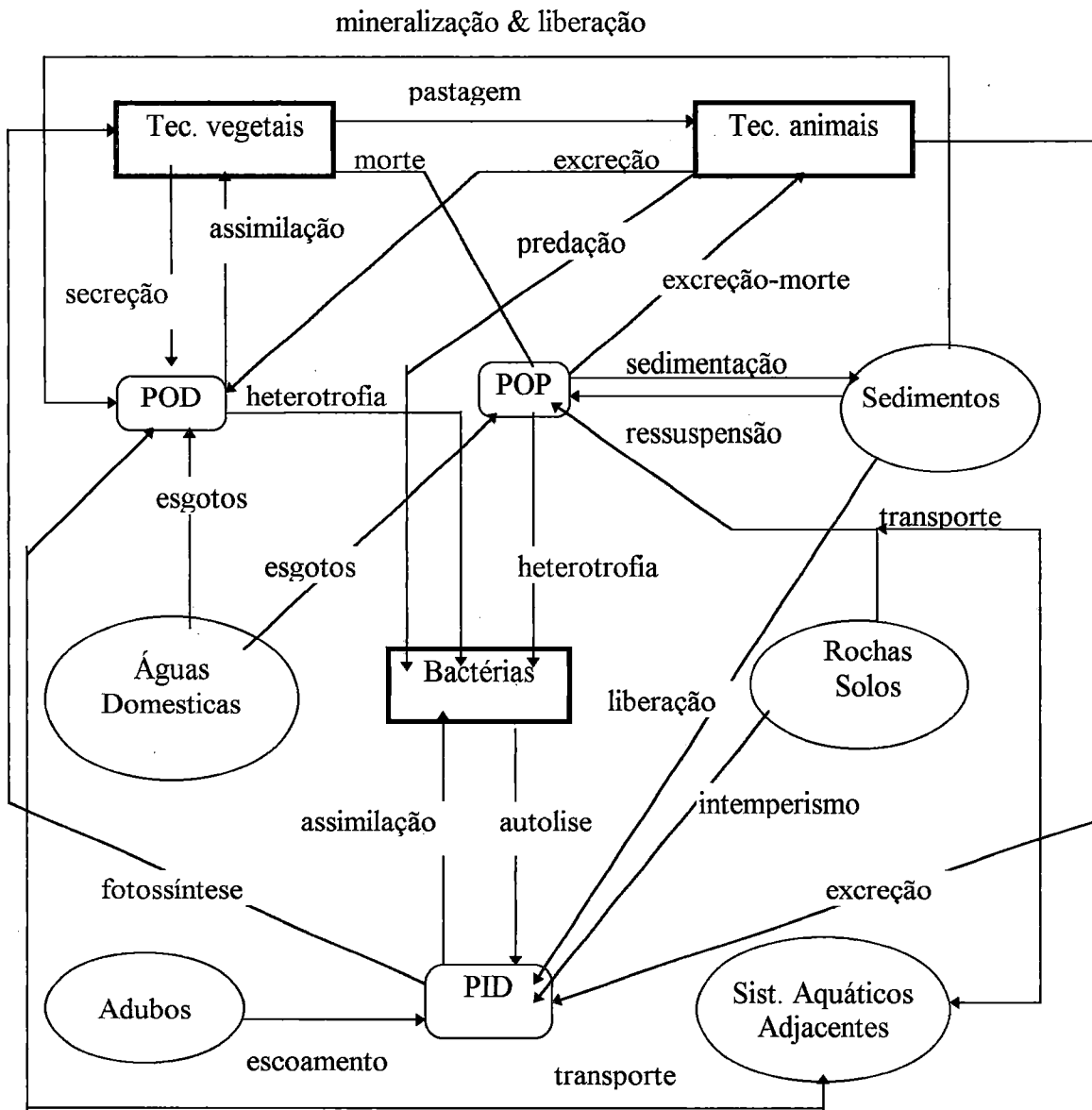
### ***Requerimento de fósforo pelas algas***

O fósforo é um elemento essencial na estrutura e metabolismo energético dos organismos vivos. Nas algas, como em muitos outros organismos, o fósforo pode ser armazenado na forma de polifosfato granulado. Os compostos que contêm fósforo desempenham um papel muito importante em quase todas as fases do metabolismo das algas, em particular na transformação energética associada com as reações de fosforilação no processo da fotossíntese. O fósforo é requerido para a síntese de nucleotídeos, fosfatídeos, fosfoglicídeos e outros compostos fosforilados intermediários. Além disso, normalmente o fosfato se encontra combinado na forma de éster, formando enzimas de baixo peso molecular e vitaminas essenciais para o metabolismo algal. A forma de fósforo mais importante para a nutrição vegetal é o  $\text{PO}_4^{=}$  inorgânico ionizado (BOLIER, et al. 1992).

O fosfato inorgânico solúvel presente na água é reciclado rapidamente durante o crescimento ativo das algas. Durante a lise e a decomposição, a maior parte do fósforo algal se encontra na forma orgânica e é degradado pelas bactérias (WETZEL, 1981).

Para se entender a importância do fósforo no meio aquático é necessário seu conhecimento sobre o ciclo desse elemento, envolvendo a água e o sedimento. Como pode ser visto no esquema ( CARMUZE, 1994), distinguem-se três tipos de compartimentos: o primeiro, representando a biota (bactérias, tecidos vegetais e animais); o segundo, o fósforo do material orgânico não vivo, particulado e dissolvido (POP e POD), junto a inorgânico (ortofosfato); e o terceiro, os ambientes vizinhos interagindo no ciclo do fósforo de determinados ecossistemas (rochas e solos, águas domésticas e sistemas aquáticos adjacentes).

As setas especificam os processos de transferência do fósforo de um compartimento para outro (CARMUZE, 1994).



O ciclo do fósforo num ecossistema aquático.

Fonte: CARMOUZE (1994)

O intercâmbio do fósforo entre o sedimento e a água imediatamente superior a ele é um fator importante no ciclo do fósforo das águas naturais. Sua importância baseia-se em um aparente movimento do fósforo em direção aos sedimentos, na maioria dos lagos. A eficiência da imobilização do fósforo nos sedimentos e a rapidez dos processos que regeneram o

fósforo da água estão relacionados com uma série de fatores físicos, químicos e metabólicos. Os fatores determinantes são a capacidade do sedimento para reter o fósforo, as condições da água situada sobre eles e os seres vivos dos sedimentos que alteram o equilíbrio de intercâmbio, retornando o fósforo à água (DIEDERIK & BOERS, 1994).

Segundo AUER, et al. (1993), o processo de adsorção e liberação do fósforo na interface do sedimento/água é regulado por mecanismos associados com o equilíbrio minerais-água, troca de íons, interações do potencial redox (que dependem da quantidade de oxigênio) e as atividades das bactérias, fungos, plâncton e invertebrados. As taxas de intercâmbio dependem dos coeficientes de difusão locais e das reações inorgânicas e orgânicas, como por exemplo reações enzimáticas.

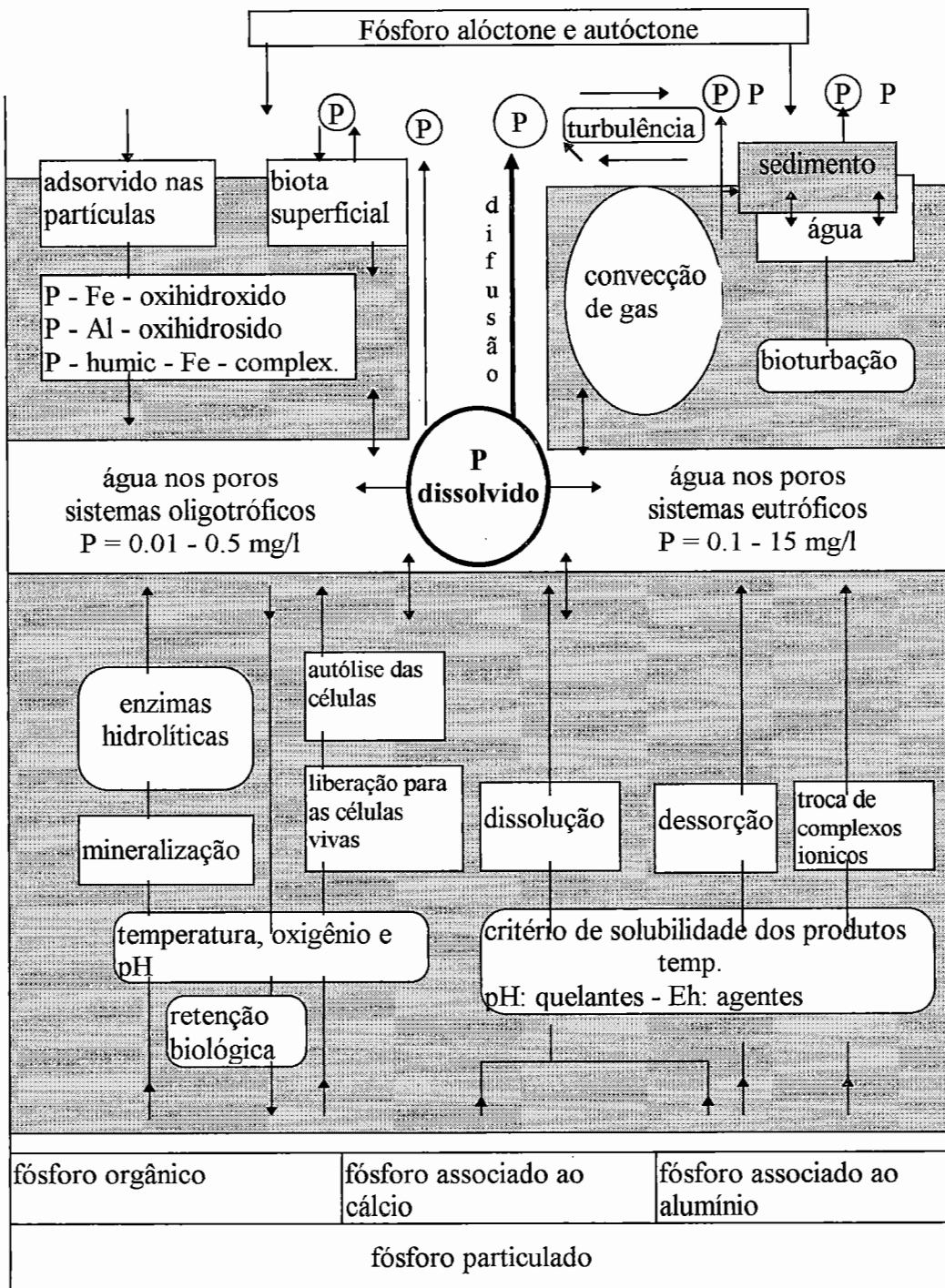
Sob condições aeróbias, os equilíbrios de intercâmbio são principalmente unidirecionais, isto é, em direção ao sedimento. Sob condições anaeróbias, o mecanismo inorgânico de intercâmbio da interface está fortemente influenciado pelos valores do potencial redox e a liberação do fósforo para água ocorre em uma profundidade considerável do sedimento. A taxa de liberação de fósforo dos sedimentos aumenta notavelmente se os sedimentos são perturbados por turbulência. Em condições aeróbias, o sedimento apresenta uma camada de oxidação, geralmente de alguns milímetros, sobre uma camada reduzida (sem oxigênio). A camada oxidada funciona como uma barreira que impede a liberação do fosfato para a coluna da água. No entanto, a medida que o hipolimnio se torna anaeróbio, em geral, quando o lago está estratificado termicamente, esta camada de oxidação torna-se menos espessa, podendo mesmo desaparecer. O sedimento apresenta-se, então, totalmente reduzido, condição favorável para a liberação de fosfato para a coluna da água (WELCH, 1988).

A capacidade dos sedimentos de reter o fósforo por baixo de uma microzona oxidada situada na interface, está relacionada com vários fatores de interação. Grande parte do fósforo orgânico que chega aos sedimentos por sedimentação é decomposto e hidrolizado. A maior parte do fósforo

consiste de compostos inorgânicos das vertentes, tais como apatita, e de fosfatos adsorvidos a argilas e hidróxidos férricos. Além disso, tem-se o fosfato precipitado com ferro, manganês e carbonatos (BRANCO, 1986).

\* Para FORSBERG (1989), a interação do fósforo entre o sedimento e a água dos lagos está frequentemente associada com a sua liberação ou retenção acoplada a formas reduzidas e oxidadas do ferro. Esta interação entre sedimento e água pode ocorrer de várias formas, dependendo do tipo de lago e das condições do fundo. A morfologia do lago, o regime de temperatura, e o tipo de sedimento também influenciam fortemente na quantidade e proporção da troca do fósforo. A troca do fósforo entre o sedimento e a água está regulada por grande número de complexos fatores biológicos, químicos e físicos, os quais estão ilustrados no esquema elaborado por FORSBERG (1989).

O propósito desta pesquisa foi procurar diretrizes para estimar as dosagens de sulfato de alumínio a serem aplicadas de maneira eficiente no processo de remoção do fósforo de águas eutrofizadas, para combater as florações algais.



Perfil do ciclo do fósforo dentro dos sedimentos e entre os sedimentos e a água

Fonte: FORSBERG (1989)



## 2. BASES CIENTÍFICAS

### 2.1 Processos químicos de remoção de fósforo

Os compostos utilizados para a precipitação do fósforo são: cal  $\text{Ca(OH)}_2$ , sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , aluminato de sódio  $\text{NaAlO}_2$ , cloreto férrico  $(\text{FeCl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sulfato férrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  e cloreto ferroso  $\text{FeCl}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ .

O conhecimento da natureza dos precipitados de fósforo formados por adição destes produtos químicos na água, de sua solubilidade e a variação da solubilidade com as condições da solução são essenciais para prever e controlar os resultados da remoção química de fosfatos (JENKIS & HERMANOWICZ, 1991)

### Precipitação e inativação do fósforo

A remoção do fósforo da coluna da água (precipitação) pode ocorrer por coagulação, captura de partículas contendo fósforo, precipitação de  $\text{AlPO}_4$  ou por sorção do fósforo nos flocos de hidróxido de alumínio. Uma remoção bem sucedida de partículas depende da qualidade do floco produzido, que, por sua vez, depende do pH e da dosagem de alumínio. O controle interno do fósforo dos lagos se dá pela capacidade dos flocos de hidróxido de alumínio de reter o fósforo na interface sedimento - água (inativação) (EISENREICH, ET AL. 1977) apud (KENNEDY & COOKE, 1982)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> EISENRICH, S.J. ARMSTRONG, D.E & HARRIS, R.F 1977. A chemical Investigation of phosphorus removal in lakes by aluminum hydroxide Tech. Rept. Wisc. **Water Resources Center** 77-02, Univ. of Wisconsin. apud KENNEDY, R.H & COOKE, G.D 1982. Control of lake phosphorus with aluminum sulfate, dose, determination and application, techniques. **Water Resouces** Bulletin 18. p.389-395

Em águas com altas concentrações de fósforo (águas residuais) , e baixo pH, quando adicionado o sulfato de alumínio,  $AlPO_4$  é o produto predominante da reação.

Os lagos eutróficos são caracteristicamente alcalinos, alto pH, e não obstante tendo biologicamente altas concentrações de fósforo, são relativamente pobres em fósforo dissolvido. O íon hidroxila ( $OH^-$ ), então, reage mais facilmente com alumínio que com fosfato e, assim, o produto resultante é o hidróxido de alumínio, portanto, a remoção do fósforo da coluna de água dará-se principalmente por captura e sorção. Fatores físicos influenciam a sorção de fosfatos, incluindo tamanho do floco e velocidade de sedimentação. À medida que o tamanho do floco incrementa, a área superficial específica decresce. Com o incremento de tamanho do floco, também aumenta a velocidade de sedimentação e, assim, diminui o tempo de contato entre o floco e a água do lago circundante (JAMES et al., 1991).

Os flocos de hidróxido de alumínio depositados nos sedimentos anaeróbios do lago tratado estarão expostos a altas concentrações de fósforo intersticial e relativamente baixo pH. A remoção de fósforo continuará por sorção/precipitação e pela relação molar Al/P dos flocos depositados nos sedimentos, podendo crescer com exposições prolongadas a altas concentrações de fósforo (KENNEDY & COOKE , 1982).

Segundo COOKE et al. (1993)<sup>2</sup>, o controle das florações algais pela precipitação-inativação do fósforo não é o mesmo que um tratamento algicida e esta classificação, como tal, é errônea. A inativação do fósforo, em conjunção com a redução da carga externa, melhora o estado trófico através do conceito de nutrientes limitantes e pode ser efetivo por anos, enquanto que os efeitos de um algicida são breves, devido a sua toxicidade só para a célula.

## 2.2 Sulfato de Alumínio

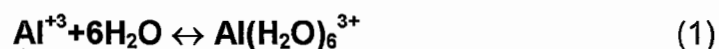
O sulfato de alumínio é obtido pela reação do ácido sulfúrico com a bauxita, resultando um produto cuja fórmula é  $Al_2(SO_4)_3 \cdot n(H_2O)$ .

Dependendo do método de fabricação e da qualidade da bauxita utilizada, o produto apresenta maior ou menor grau de pureza. Para determinação de grau de pureza, o teor do sulfato de alumínio é avaliado em termos de alumina ( $Al_2O_3$ ), solúvel em água. Ainda dependendo do método de fabricação, poderá resultar sulfato de alumínio sólido ou em solução.

O sulfato de alumínio sólido, usado em tratamento de água, é obtido nesse estado pela secagem da solução resultante após o ataque da bauxita pelo ácido sulfúrico, aproveitando-se para isso o calor desenvolvido pela própria reação. O sulfato de alumínio se cristaliza com 18 moléculas de água, porém o sulfato comercial apresentar a fórmula aproximada de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ . Um produto puro apresenta 17,0 a 17,2 % de alumina e cerca de 42,4 % de água de cristalização. (AZEVEDO, 1987)

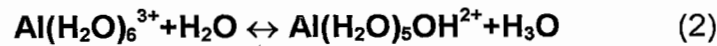
### ***Química aquática do Sulfato de Alumínio ( $Al_2(SO_4)_3 + nH_2O$ )***

A química aquática do alumínio é essencialmente a química do hidróxido de alumínio que é necessária na tomada de decisões na determinação das dosagens. A adição de sais de alumínio ( sulfato de alumínio) na água resulta inicialmente na hidratação de íons de alumínio.



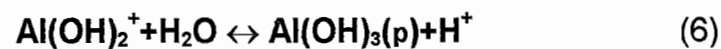
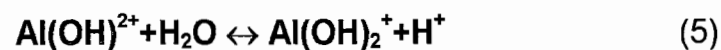
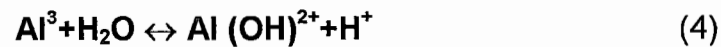
Esta é seguida por uma série de reações de hidrólise, resultando em um decréscimo do pH e, finalmente, na formação de um precipitado insolúvel de hidróxido de alumínio,  $Al(OH)_3$ . Em águas naturais uma consequência secundária é uma diminuição da alcalinidade ao carbonato. (DRISCOLL & SCHENER, 1990)

Ocorre uma progressiva série de reações de hidrólises (liberação de íons de hidrogênio) para a formação do hidróxido de alumínio.



etc.

Omitindo a interação das moléculas da água nas equações, ocorre o seguinte:

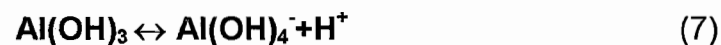


Em que (p) = precipitado

O hidróxido de alumínio,  $\text{Al(OH)}_3$ , forma um floco, com altas propriedades de coagulação e adsorção do fósforo; que atua através da coluna d'água removendo partículas e crescendo de tamanho e peso e vai-se depositar na superfície do sedimento. A transparência da água incrementa drasticamente em poucas horas (COOKE et al., 1993)<sup>1</sup>.

As propriedades importantes do  $\text{Al(OH)}_3$  para o tratamento de inativação do fósforo nos lagos são: sua baixa toxicidade para a biota aquática quando o  $\text{pH} \geq 6,0$ ; sua habilidade para adsorver grande quantidade de fósforo inorgânico; e essencialmente, pelo irreversível desencadeamento do fósforo do floco (exceto para alto pH)

O hidróxido de alumínio é anfotérico e, assim, é convertido para o íon aluminato solúvel em solução básica.

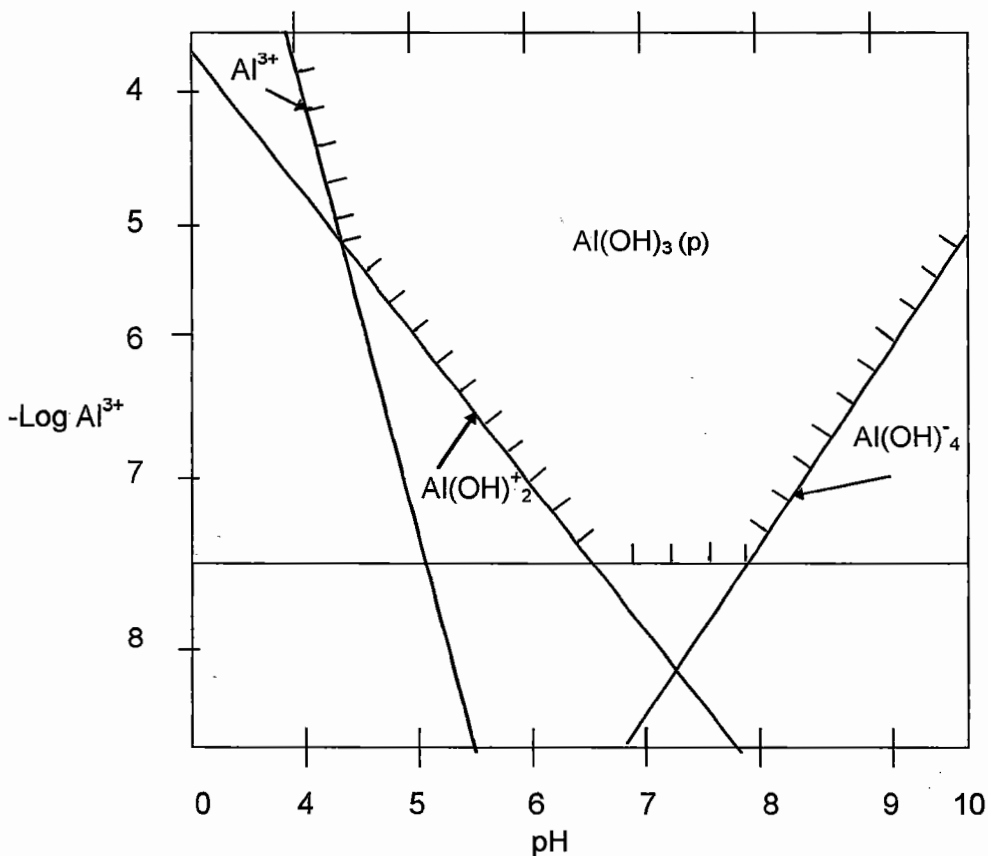


Importante para a determinação da dosagem de sulfato de alumínio é o fato de que a distribuição das espécies de alumínio são dependentes do pH. O pH da água determina qual produto da hidrólise do alumínio predominará e sua solubilidade. Para valores de pH entre 6 e 8,

predominarão as espécies insolúveis de alumínio, hidróxido de alumínio  $\text{Al(OH)}_3(\text{p})$  e se dá a sorção e inativação do fósforo.

Para pH entre 4 e 6, ocorrem várias formas solúveis intermediárias como  $\text{Al(OH)}_2^+$ . Para  $\text{pH} < 4$ , domina o íon alumínio solúvel e hidratado  $\text{Al}^{3+}$ , altamente tóxico. Para  $\text{pH} > 8$ , a natureza anfoterica (tendo ambas propriedades ácida e básica) do hidróxido de alumínio, resulta na formação do íon aluminate, como pode ser visto no esquema (KENNEDY & COOKE 1982).

As mudanças do pH tem, deste modo, importância direta na determinação da dosagem, ou seja, nas consequências óbvias para a biota exposta ao alumínio. O pH das águas do lago tratado ditará a concentração das espécies de alumínio solúvel e da qualidade e quantidade dos flocos de hidróxido de alumínio produzido.



Distribuição das espécies de alumínio dependentes do pH

Fonte: KENNEDY & COOKE (1982)

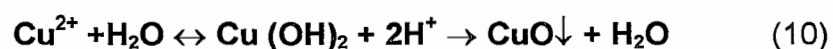
### 2.3 Considerações gerais sobre Coagulação e Floculação

A coagulação, geralmente realizada com sais de alumínio e ferro, resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva e depende da concentração do metal e pH final da mistura. O segundo, físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água. O processo é muito rápido, dependendo das demais características ( pH, temperatura, quantidade de impurezas, alcalinidade, turbidez, força iônica, sólidos totais dissolvidos, tamanhos e distribuição das partículas em estado coloidal e em suspensão, etc.). É realizado com mistura rápida. Daí em diante, há necessidade de agitação relativamente lenta, para que ocorram choques entre as impurezas que se aglomeram formando flocos (floculação) (DI BERNARDO, 1993).

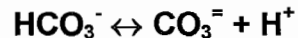
A alcalinidade influi consideravelmente na coagulação química. O coagulante sulfato de alumínio é doador de prótons em solução. Assim, se a alcalinidade da água for baixa, a coagulação eficiente poderá acontecer com a adição de um alcalinizante para ajuste do pH.

### 2.4 Sulfato de Cobre

No ambiente aquático, o cobre pode ocorrer em diferentes formas. Diferentes sistemas aquáticos irão apresentar diferentes “capacidades de complexação”. Tal capacidade de complexação irá depender do metal em estudo bem como das características físicas e químicas da amostra. O pH é a variável de maior importância na distribuição das formas do cobre no ambiente aquático, porque irá controlar a hidrólise e a precipitação do hidróxido



com também regular o equilíbrio carbonato - bicarbonato:



favorecendo assim a precipitação de compostos tais como malaquita e azurita.

### **2.5 Padrões de qualidade da água para consumo humano no que se refere ao alumínio e cobre**

Segundo BATALHA (1986), os padrões de qualidade da água referidos pela USEPA estabelecem níveis factíveis para o cobre e o alumínio na água para consumo humano, objetivando proteger a saúde pública. Eles são denominados *padrões provisórios*, devido ao fato de as pesquisas sobre contaminantes na água para consumo serem contínuas e sujeitas a variação em função dos estudos que, normalmente, estão sendo realizados.

**COBRE.** O limite estabelecido para o cobre presente na água para consumo humano, segundo o disposto pelo Ministério da Saúde, portaria 36/GM de 1990 é 1 mg/l Cu (DI BERNARDO, 1993).

**ALUMÍNIO.** O limite estabelecido para o alumínio presente na água para consumo humano, segundo o disposto pelo Ministério da Saúde, portaria 36/GM de 1990 é 0,2 mg/l Al (DI BERNARDO, 1993).

### **3. OBJETIVOS**

A presente pesquisa foi realizada com os seguintes objetivos:

- Estudar em equipamento de reatores estáticos a precipitação do fósforo, para diferentes dosagens de sulfato de alumínio e diferentes valores de pH de coagulação;
- Verificar a eficiência do sulfato de alumínio na precipitação e inativação do fósforo, no controle da biomassa algal, em meio eutrofizado.
- Obter um melhor conhecimento sobre a precipitação do fósforo, procurando diretrizes para estimar dosagens e aplicações do sulfato de alumínio eficientes na recuperação de lagos e reservatórios eutrofizados.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Considerações gerais

A investigação experimental foi efetuada em equipamento de seis reatores estáticos de 2 litros e, posteriormente, em aquários de 50 litros, objetivando aferir a viabilidade da metodologia do processo para remoção do fósforo de águas eutrofizadas, por meio da precipitação química com sulfato de alumínio. Neste capítulo, serão detalhadas todas as etapas da investigação experimental.

A metodologia usada no processo de remoção do fósforo por precipitação química com sulfato de alumínio foi dividida em duas fases:

**a) Primeira fase:** foi realizada no Laboratório de Hidráulica e Saneamento. Construiu-se um diagrama de coagulação do alumínio para remoção do fósforo.

**b) Segunda fase:** foi realizada no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada CRHEA-USP, utilizando-se aquários de 50 litros de capacidade “com água previamente eutrofizada”, nos quais se testou e comparou a eficiência do tratamento com sulfato de alumínio e sulfato de cobre no combate às florações algais.

#### 4.2 Primeira fase. Ensaio experimental em reatores estáticos

Esta fase foi realizada no Laboratório de Hidráulica e Saneamento. Objetivou-se a construção de dois diagramas de coagulação, considerando a eficiência de remoção de fósforo em função do pH de coagulação e da alcalinidade remanescente. A metodologia adotada baseou-se na técnica descrita por Di BERNARDO (1993), adaptando-a para a medição da coagulação / floculação / precipitação, na remoção do fósforo.

Durante os ensaios, as variáveis da água em estudo, aferidas rotineiramente, foram: pH, turbidez, alcalinidade, cor aparente e fósforo, sob temperatura controlada de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ .

Para tal fim, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Aparelho jar- test, modelo Turb - Floc / 2C da Policontrol
- Termômetro de mercúrio
- Turbidímetro da Micronal, modelo B-250 com faixa de variação de leitura entre 0 e 1000 uT.
- Espectrofotômetro DR/2000, para leituras diretas de fósforo
- Potenciômetro modelo PBL
- Balança analítica eletrônica, para pesagem do material
- Ebulidor, termômetro, cronômetro e vidrarias comuns de laboratório
- Autoclave.

O fósforo total foi determinado através do método de digestão por Persulfato de Potássio e Ácido Ascórbico (APHA - 1985).

Os ensaios, para esta parte da pesquisa, foram realizados em equipamento denominado "**jar-test**", contendo seis reatores estáticos de dois litros de capacidade cada, construídos em acrílico transparente de 6 mm de espessura, dotados de agitadores ligados em série e de uma mangueira de látex com 2,5 mm de diâmetro, para a coleta simultânea das amostras da água decantada, bem como tubos de ensaio colocados na parte superior para a dosagem simultânea do alcalinizante.

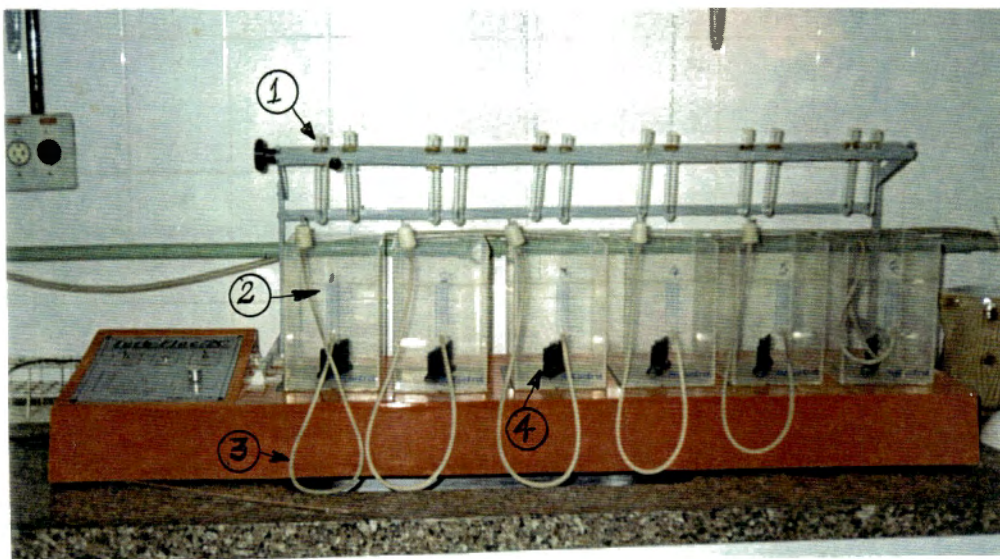


FOTO 01      Aparelho de jar - test, no qual pode-se visualizar: 1. dosadores do alcalinizante, 2. reatores estáticos, 3. mangueira para coleta das amostras, 4. agitadores.

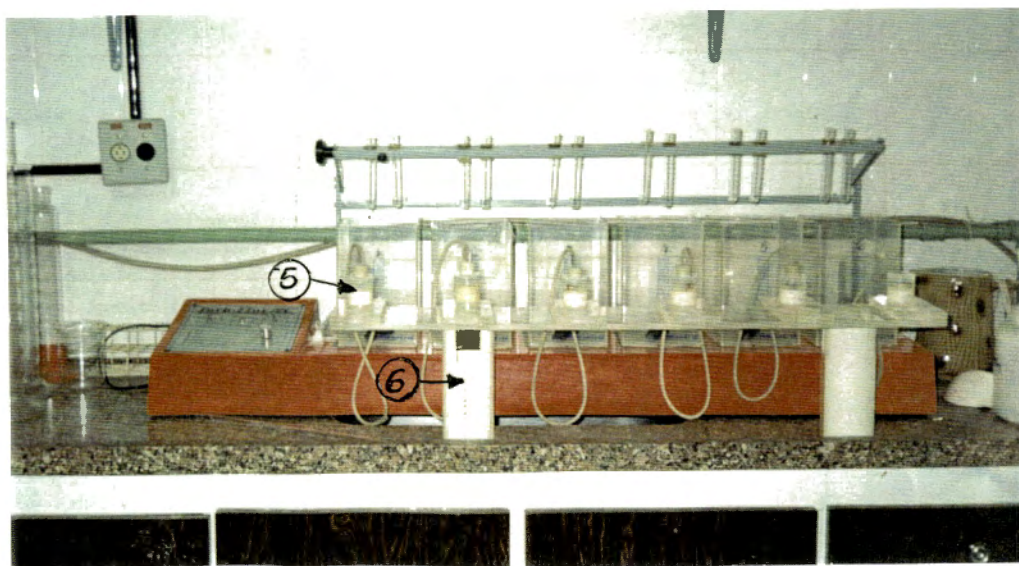


FOTO 02      Aparelho de jar- test no qual pode-se visualizar: 5. frascos coletores das amostras, 6. suporte dos frascos coletores

### 4.2.1 Etapas do trabalho experimental

O trabalho experimental consistiu de três etapas:

- *Preparação da água em estudo*
- *Investigação experimental da água no equipamento de reatores*

*estáticos*

- *Construção do diagrama de coagulação*

#### **Preparação da água de estudo**

Foram preparados 800 litros de água que permaneceram armazenados em reservatório sempre coberto com plástico preto, para evitar o desenvolvimento de microorganismos, mantendo-se, assim, as condições iniciais da mesma durante o experimento.

A água de estudo foi proveniente da Represa do Lobo (Broa), situada no Centro de Ecologia e Recursos Hídricos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. Foram analisados, previamente, o fósforo total, carbono total, alcalinidade, pH, temperatura, cor e turbidez. Esta água foi enriquecida com nutrientes, adicionando-se  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , até obter-se uma concentração de fósforo total superior a 700  $\mu\text{g/l}$ , assegurando uma condição hipereutrófica.

A alcalinidade da água preparada foi ajustada através da adição de 4ml/l de bicarbonato,  $\text{NaHCO}_3$  (resultado obtido no laboratório por titulação de 100 ml da água de estudo com uma solução de 1% de  $\text{NaHCO}_3$ ), até se conseguir aumentar a alcalinidade inicial da água de 5 mg/l para 30 mg/l, aproximadamente, já que alcalinidades maiores de 30 mg/l são próprias de águas eutrofizadas.

Para conseguir variar o pH de coagulação da água em estudo correspondente a uma determinada dosagem de sulfato de alumínio, foi usada solução de cal hidratada em concentração de 0,1% (DI BERNARDO, 1995)<sup>1</sup>. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio na forma  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , em solução 1%. A solução do coagulante foi preparada com água destilada a cada 72 horas.

---

<sup>1</sup> DI BERNARDO, L (USP, Escola Engenharia de São Carlos). **Comunicação pessoal**, 1995

Os ensaios foram iniciados, após decorrido um período superior a dez dias da preparação da água em estudo, necessário para a estabilização da mesma.

A água em estudo apresentou as seguintes características, antes do enriquecimento:

pH:	6,38
Temperatura:	21,1 °C
Turbidez:	1,0 uT
Alcalinidade total:	5,0 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Cor aparente:	7,5 uH
Fósforo total:	13,5 µg/l

As características da água em estudo, após o enriquecimento com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, foram:

pH:	7,5
Turbidez:	2 uT
Alcalinidade:	32,2 mg/l CaCO <sub>3</sub>
Cor aparente:	20 uH
Fósforo total:	763 µg/l

Para que todos os ensaios fossem realizados com a água de estudo na temperatura de 25 °C, foram preparados cubos de gelo com a própria água, os quais eram utilizados quando a temperatura apresentava-se superior a 26°C. Quando a temperatura da água de estudo era inferior a 25 °C, fazia-se uso de um ebulidor para o aquecimento da mesma.

#### ***Investigação experimental da água no equipamento de reatores estáticos***

Para a realização dos ensaios foi adotado o seguinte procedimento:

a) amostras de 2 litros da água preparada foram colocadas nos respectivos reatores;

**b)** dosagens simultâneas de sulfato de alumínio foram testadas (de 5 a 40mg/l), adicionadas em cada recipiente,

**c)** inicialmente, realizou-se a coagulação com sulfato de alumínio sem o uso de alcalinizante;

**d)** depois, foi realizada a coagulação adicionando-se alcalinizante (solução de cal) à água em diferentes dosagens, para variar o pH de coagulação. Essa variação do pH visava ampliar o espectro do diagrama, facilitando a determinação da(s) região(ões) de maior eficiência de remoção de fósforo.

A dosagem ótima de sulfato de alumínio, em conjunto com um pH de coagulação, será a menor dosagem possível de coagulante que forneça resultados satisfatórios na remoção do fósforo (dosagem econômica).

Os períodos de mistura testados para a coagulação na remoção do fósforo foram os sugeridos por (DI BERNARDO, 1995)<sup>2</sup> :

Mistura rápida: 3 minutos a 100 rpm;

Mistura lenta: 20 minutos a 20 rpm;

Coleta de amostra do sobrenadante, após 20 minutos de sedimentação, correspondente a uma velocidade de sedimentação igual a 0,35 cm/min.

Como a velocidade de sedimentação considerada é muito baixa, a porcentagem de remoção de fósforo será determinada a partir da diferença entre a concentração do fósforo total inicial e a concentração remanescente, ou seja  $(1 - C_{ro})$ , sendo  $C_{ro}$  a fração remanescente.

### ***Construção do diagrama de coagulação***

A função do diagrama de coagulação é a determinação da(s) dosagem(ns) ótima(s) do coagulante e o valor correspondente do pH de coagulação. O diagrama consiste em um gráfico, no qual, plota-se em ordenadas a dosagem de coagulante em mg/l ou a concentração molar de alumínio e, em abcissas, o pH de coagulação. Cada ponto do gráfico

---

<sup>2</sup>DI BERNARDO, L (USP, Escola Engenharia de São Carlos). **Comunicação pessoal**, 1995

corresponde à fração remanescente do parâmetro de interesse, associado ao par de valores “pH e dosagem de coagulante”.

A construção do diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio, relativo à remoção de fósforo, foi realizada com o maior número de pontos possíveis, caracterizados por três variáveis: dosagem do coagulante, pH de coagulação ou a alcalinidade remanescente e porcentagem de remoção de fósforo.

O levantamento de dados para construção do diagrama de coagulação foi realizado como segue:

- homogeneização do volume da amostra bruta, determinação dos valores de fósforo total, pH, alcalinidade e ajuste da temperatura para  $25 \pm 1$  °C
- acionamento dos agitadores de modo a obter-se o gradiente de velocidade escolhido para mistura rápida, após enchimento dos reatores;
- adição de alcalinizante.
- adição dos volumes desejados de solução estoque de sulfato de alumínio (na concentração 1 %), concomitantemente em todos os reatores, no menor tempo possível, variando a sua dosagem de reator para reator e colocando a solução em tubos instalados sobre os respectivos reatores;
- acionamento do cronômetro;
- realização da mistura rápida no período fixado;
- realização da mistura lenta no período fixado;
- realização da floculação pelo período fixado;
- desligamento dos agitadores e conexão das mangueiras coletoras de amostras aos recipientes de descarte, após o período de floculação;
- descarte de um volume aproximado de 10 ml/l, após o período de sedimentação desejado;
- transferência dos bocais das mangueiras dos frascos de descarte para os frascos coletores de amostras, após o descarte, de modo a coletar aproximadamente 150 ml em cada frasco, para a realização das análises;
- leituras de pH, alcalinidade, turbidez, cor e fósforo total.

### **4.3 Segunda fase. Ensaio em aquários com água eutrofizada**

Tendo sido testada nos reatores estáticos a eficiência do sulfato de alumínio em precipitar fósforo e tendo referência dos valores de pH de coagulação, alcalinidade remanescente e dosagem de sulfato de alumínio necessárias no processo de remoção de fósforo, procedeu-se à realização da segunda fase do experimento.

Esta fase foi desenvolvida no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada - CRHEA. Foram preparados dois aquários com água previamente eutrofizada, de 50 litros de capacidade cada um, para a realização dos testes com sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ).

#### **4.3.1 Etapas do trabalho experimental**

O trabalho experimental no microcosmos consistiu de três etapas

- *Preparação da água de estudo*
- *Execução do ensaio nos aquários*
- *Determinação das características físicas, químicas e biológicas*

#### **Preparação da água de estudo**

Os ensaios foram realizados em dois aquários preenchidos com água da Represa do Lobo, previamente eutrofizada em um tanque matriz de 10.000 litros de capacidade, enriquecida com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em proporção N:P de 7:1, e adubo orgânico (esterco de boi) (CALIJURI, 1988).

Após uma visível eutrofização do tanque, (coloração verde intenso, producto da abundância algal) realizaram-se análises dos parâmetros físicos, químicos e biológicos, para verificação das condições do sistema e preenchimento dos aquários, e dar continuação à pesquisa.

Inicialmente, foram preparados 3 aquários com água eutrofizada para a realização dos ensaios. O aquário 1, foi utilizado para o experimento com sulfato de alumínio. O aquário 2 foi utilizado para testar a eficiência do sulfato de cobre no controle algal, e poder comparar com a eficiência no aquário 1. No aquário 3 não se adicionou nenhum produto químico, o



objetivo era comparar o comportamento das características da água nele contida com a dos outros dois aquários tratados quimicamente.

Infelizmente, o aquário 3 apresentou vazamento e apesar dos esforços para recuperá-lo, não se obteve sucesso na primeira semana de ensaio. Depois disso, não havia mais condições de se repor a água perdida no vazamento com as mesmas características dos demais aquários.

Tendo conhecimento da importância de se fazer as comparações planejadas; contudo, a escassez do tempo não permitia a repetição dos ensaios, razão pela qual decidi registrar os resultados apenas dos aquários 1 e 2.

Características físicas, químicas e biológicas da água do tanque matriz.

Alcalinidade:	42,33 mg/l (CaCO <sub>3</sub> )
Condutividade:	135 µS
pH :	10,51
Temperatura:	27 °C
Oxigênio:	14,57 mg/l
C.O.T:	24,97 mg/l
C.I:	1,25 mg/l
C.T:	26,19 mg/l
Clorofila <u>a</u> :	125,55 mg/l
Feofitina:	117,59 mg/l
Fósforo total:	636,6 µg/l

### ***Execução dos ensaios nos aquários***

Depois dos aquários terem sido preenchidos com a água do tanque que apresentava as características descritas anteriormente, procedeu-se à aplicação do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre.

Para o aquário 1, a determinação da dosagem de sulfato de alumínio foi feita por titulação (com solução de sulfato de alumínio de 1%) em amostras de um litro da água em estudo, com dosagens iguais e inferiores à melhor dosagem, obtida na primeira fase, que levassem a uma boa remoção do fósforo, sem que o pH atingisse valores inferiores a 6. A titulação foi realizada com mistura rápida e constante, usando um motor overhead stirring, monitorando-se o pH continuamente com um potenciômetro. Esta foi realizada até o pH alcançar o valor de 6 (para não acidificar a água). Neste instante, a velocidade da mistura foi reduzida para que se iniciasse o processo de floculação, e, posteriormente, a sedimentação das algas. A titulação com sulfato de alumínio na concentração ótima correspondeu a 10 mg/l, já que, por meio das análises de fósforo desta amostra, comprovou-se uma remoção do fósforo maior que 80% .

Para o aquário 2, a dosagem de 5 mg/l de sulfato de cobre, foi adotada por ser esta uma dosagem comumente utilizada para o controle dos florescimentos algais, principalmente de cianofíceas, nos embalses de águas para abastecimento (BRANCO, 1986).

O acompanhamento das características físicas e químicas e a respectiva remoção de fósforo ocorreu durante 35 dias. As coletas das amostras foram realizadas nos aquários; nos seguintes dias, após a adição dos produtos: 1<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup>, 7<sup>o</sup>, 12<sup>o</sup>, 20<sup>o</sup>, 28<sup>o</sup> e 34<sup>o</sup> dia. Assim, foi possível avaliar a eficiência do sulfato de alumínio na remoção do fósforo e as mudanças dos parâmetros físicos, químicos e biológicos devidos à adição destas substâncias. Também foi possível avaliar e comparar a eficiência tanto do sulfato de alumínio como do sulfato de cobre no controle algal.

Finalmente, no 34<sup>o</sup> dia efetuaram-se as análises químicas do teor de alumínio e do cobre remanescentes no meio aquático dos aquários. Estas análises foram feitas pelos técnicos do laboratório de Hidráulica e Saneamento.

**Análises das variáveis físicas e químicas:**

Os parâmetros físicos e químicos aferidos rotinamente durante o ensaio foram:

**pH:** foi medido com auxílio de um pH meter modelo PBL.

**Condutividade elétrica:** as medidas foram feitas com condutímetro konduktometer E 382

**Oxigênio dissolvido:** a medida realizou-se pelo Método Winkler, descrito em GOLTERMAN et al (1978)

**Turbidez:** a medição foi feita com turbidímetro da Micronal, modelo B 250, com faixa de variação de leitura entre 0 e 1000 uT

**Temperatura da água:** sua determinação foi feita diretamente com um termômetro de mercúrio

**Alcalinidade:** as leituras foram feitas pelo Método da Titulação Colorimétrica, segundo APHA, 1985

**Carbono total, inorgânico e orgânico total:** a análise foi feita no equipamento TOC 5000 Shimadzu, segundo método espectrofotométrico de análise descrito em GOLTERMAN et al (1978).

**Fósforo total:** para a determinação do fósforo total, foram utilizadas amostras não filtradas o procedimento foi realizado segundo o método descrito em APHA (1985), pelo método da digestão por Persulfato de Potássio e Ácido Ascórbico.

**Análises biológicas**

**Clorofila a e Feopigmentos:** A determinação da concentração da clorofila a é importante por se relacionar com a biomassa do fitoplâncton e sua produtividade.

A extração foi feita utilizando-se etanol 90% a quente. As absorbâncias foram lidas em espectrofotômetro Micronal B 280, nos comprimentos de onda de 663 e 750 nm.

O cálculo para a determinação da concentração de clorofila a foi feito segundo as expressões de NUSCH (1980).

$$\text{Clorofila } a \text{ } (\mu\text{g/l}) = 27,9 \{ (E^u_{663} - E^u_{750}) - (E^a_{663} - E^a_{750}) \} \cdot v/V \cdot 1$$

Sendo:

$E^u$  = Leitura da absorbância em 663 nm.

$E^a$  = Leitura da absorbância em 750 nm.

$v$  = volume do extrato (ml)

$V$  = volume da amostra filtrada (ml)

1 = caminho ótico da cubeta (cm)

### ***Grupos fitoplanctônicos presentes na água de estudo***

Para se ter uma ideia geral dos grupos de algas mais importantes (em porcentagem) presentes no tanque da água enriquecida, fez-se uma contagem de 100 organismos (de uma amostra colocada em uma lâmina, coberta com uma lamínula), determinando-se, de acordo com o número de indivíduos de cada grupo, sua porcentagem. Determinou-se também os gêneros das algas mais importantes para cada grupo.

## 5. RESULTADOS

Os resultados a seguir apresentados referem-se às duas fases da pesquisa: *Ensaio experimental em laboratório e ensaio em microcosmos*

### 5.1 Primeira fase - Ensaio experimental em reatores estáticos

Os ensaios efetuados no laboratório de uma forma introdutória ao conhecimento da remoção de fósforo, com diferentes dosagens de sulfato de alumínio, forneceram os resultados apresentados a seguir nas Tabelas .01 a 09, e Figuras 01 a 11.

#### 5.1.1 Remoção de fósforo variando-se a dosagem de sulfato de alumínio entre 5 e 35 mg/l sem adição de alcalinizante

A efetividade do sulfato de alumínio na coagulação - floculação - precipitação de fósforo foi testada inicialmente com a utilização de dosagens deste coagulante, sem adição de alcalinizante, fazendo-o reagir nas condições da alcalinidade natural da água preparada, na procura de uma remoção de fósforo maior que 80%.

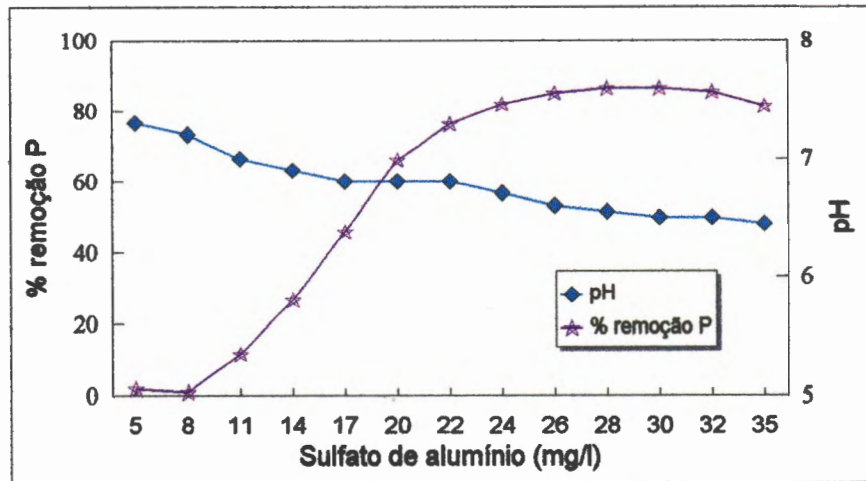
Na Tabela 01, pode-se apreciar que as dosagens menores que 14 mg/l do coagulante sulfato de alumínio, resultam em pH de coagulação menores que 6,9, apresentando uma mínima remoção de fósforo (valores inferiores a 30%). Com o incremento da dosagem de sulfato de alumínio, o pH de coagulação vai diminuindo e a remoção do fósforo vai-se fazendo maior. A partir de 24 mg/l de coagulante, a remoção do fósforo é superior a 80%, para pH de coagulação menores que 6,7 e alcalinidade remanescente menores que 21,6 mg/l. Com a dosagem de 30 mg/l, obteve-se a maior remoção do fósforo (86,85% ), para um pH de coagulação de 6,5 e alcalinidade remanescente de 19,92 mg/l, apresentando-se, até esta

dosagem, uma relação direta da dosagem de sulfato de alumínio com a remoção de fósforo e uma relação inversa com o pH e a alcalinidade remanescente.

Para este ensaio, a dosagem de sulfato de alumínio com a qual se conseguiu a maior remoção de fósforo (86,85 %) foi 30 mg/l, para um pH de coagulação de 6,5 e uma alcalinidade remanescente de 19,92 mg/l. A figura 01 mostra que, a medida que aumenta a dosagem de sulfato de alumínio, aumenta a remoção do fósforo; porém, a partir da dosagem superior a 30 mg/l, começa a diminuir a remoção do fósforo; o pH de coagulação mostra uma relação inversa com a concentração de sulfato de alumínio, ou seja, maior dosagem de coagulante, menor pH de coagulação, menor remoção de fósforo.

**TABELA 01** Valores de remoção de fósforo, variação do pH, alcalinidade, turbidez e cor aparente utilizando-se dosagens de sulfato de alumínio entre 5 e 35 mg/l

Dosagem sulf. alum. mg/l.	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo Total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
5	7,3	30,48	750	1,75	0,75	0-2,5
8	7,20	28,80	756	0,87	0,80	0-2,5
11	7,00	27,36	673	11,79	0,58	0-2,5
14	6,90	26,40	560	26,64	0,50	0-2,5
17	6,80	25,44	413	45,85	0,35	0-2,5
20	6,80	24,24	256	66,38	0,35	0-2,5
22	6,80	23,04	181	76,24	0,25	0-2,5
24	6,70	21,60	136	82,14	0,34	0-2,5
26	6,60	20,64	112	85,24	0,30	0-2,5
28	6,55	20,64	100	86,81	0,34	0-2,5
30	6,50	19,92	100	86,85	0,28	0-2,5
32	6,50	19,44	108	85,76	0,27	0-2,5
35	6,45	18,24	142	81,46	0,23	0-2,5



**FIGURA 01** Remoção de fósforo e variação do pH, para concentrações entre 5 e 35 mg/l de sulfato de alumínio.

### 5.1.2 Remoção de fósforo utilizando-se diferentes dosagens de sulfato de alumínio (25, 26, 28, 30, 32,35, 37,5 e 40 mg/l), com adição de alcalinizante.

Tendo em conta os resultados anteriores, trabalhou-se com diferentes dosagens de sulfato de alumínio, próximas dos valores que levaram a uma remoção de fósforo maior que 80%, variando-se para cada uma das dosagens de coagulante o seu pH de coagulação, com adição de diferentes concentrações de alcalinizante (cal).

#### ***Ensaio de remoção de fósforo com 25 mg/l de sulfato de alumínio***

Neste caso, utilizando-se a dosagem fixa de 25 mg/l de coagulante, modificou-se o pH de coagulação, adicionando alcalinizante em concentrações que variaram de 1 a 6 mg/l. Como se pode observar na Tabela 2, obteve-se para a remoção de fósforo um valor eficiente (82,48 %) correspondente a uma relação molar A:P, alumínio dosado / fósforo

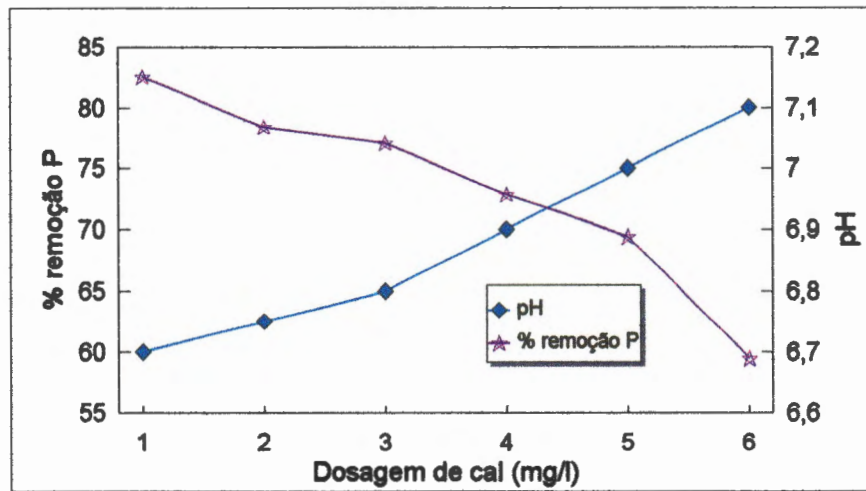
removido, igual a 3,21 : 1 com a dosagem de 1 mg/l de alcalinizante, obtendo um pH de coagulação de 6,7 e uma alcalinidade remanescente de 23,04 mg/l. Esse ensaio mostra que, para uma dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio, obtem-se uma remoção de fósforo maior que 80%, sem a utilização de alcalinizante. A utilização de alcalinizante para modificar o pH de coagulação, na procura de uma boa remoção de fósforo, não proporcionou resultados positivos, tendo-se então que, para a dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio, o pH ótimo de coagulação é aproximadamente 6,6 e a alcalinidade remanescente média é de 20 mg/l, para uma remoção de fósforo maior que 80%.

Pode-se apreciar na Figura 02, que, para a dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio, com o alcalinizante, a relação pH / remoção do fósforo é inversa. A medida que se aumenta a dosagem de alcalinizante, o pH de coagulação e a alcalinidade remanescente aumentam de valor, o que não permite que se alcance boa remoção de fósforo (> 80%). A remoção de fósforo até diminuiu para 59,47% com a máxima dosagem de alcalinizante (6mg/l), com pH de coagulação de 7,1 e uma alcalinidade remanescente de 27,36% mg/l.

**TABELA 02** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 25 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 6 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,70	23,04	133	82,48	0,64	0-2,5
2	6,75	24,00	165	78,38	0,54	0-2,5
3	6,80	26,40	175	77,03	0,62	0-2,5
4	6,90	26,88	207	72,88	0,64	0-2,5
5	7,00	27,36	233	69,43	0,62	0-2,5
6	7,10	27,36	309	59,47	0,65	0-2,5





**FIGURA 02** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio

### ***Ensaio de remoção de fósforo com 26 mg/l de sulfato de alumínio***

Procurando dosagens de sulfato de alumínio e seus respectivos valores de pH ótimos de coagulação na remoção do fósforo, trabalhou-se com a dosagem fixa de 26 mg/l de sulfato de alumínio e se variou seu pH de coagulação, adicionando-se dosagens de 1 a 3 mg/l de alcalinizante, já que foi constatado no ensaio anterior que dosagens maiores de alcalinizante não proporcionavam uma eficiente remoção. Na Tabela 03 é mostrado que, com essa dosagem concentração de sulfato de alumínio, a remoção máxima de fósforo (84,18%) corresponde a uma relação molar A:P igual a 3,27 : 1, ocorre num pH de coagulação de 6,06, correspondendo à adição mínima de cal.

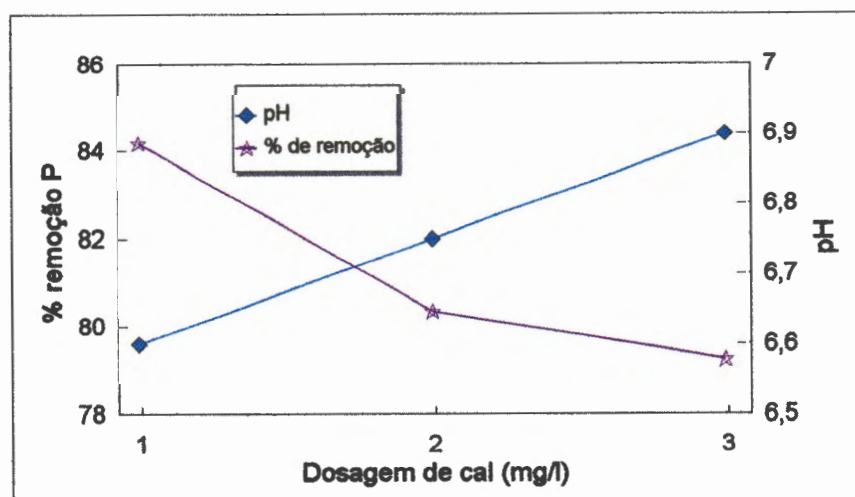
Apesar desta dosagem de sulfato de alumínio ter proporcionado uma remoção de fósforo de 85,24%, com pH de coagulação de 6,6 e alcalinidade

remanescente de 20,64 mg/l no ensaio anterior, a adição de alcalinizante não contribuiu para obter uma remoção de fósforo maior que 84,18%.

Verifica-se na figura 03 uma relação inversa entre o pH de coagulação e a remoção de fósforo.

**TABELA 03** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 26 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 3 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,06	24,48	123	84,18	0,45	0-2,5
2	6,75	25,44	154	80,36	0,47	0-2,5
3	6,90	26,88	162	79,25	0,46	0-2,5



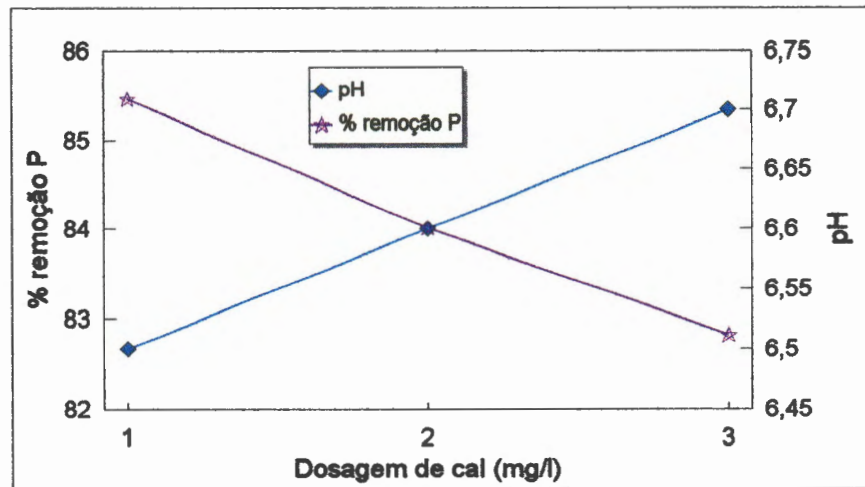
**FIGURA 03** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 26 mg/l de sulfato de alumínio

**Ensaio de remoção de fósforo com 28 mg/l de sulfato de alumínio**

Na dosagem fixa de 28 mg/l de sulfato de alumínio, trabalhou-se com dosagens de alcalinizante entre 1 e 3 mg/l, para modificar o pH de coagulação; mas, como aconteceu com a dosagem anterior, a relação pH de coagulação / remoção de fósforo foi inversa (Figura 04), sendo alcançado o valor de 85,46% de remoção, correspondente a uma relação molar A : P de 3,48 : 1, (menor que o alcançado sem a utilização de alcalinizante, 86,81%), com uma dosagem de 1mg/l de alcalinizante, obtendo-se um pH de coagulação de 6,5 e uma alcalinidade remanescente de 22,56 mg/l (Tabela 04). Por esse motivo, assume-se como pH ótimo de coagulação, para esta dosagem, o valor de 6,5, por alcançar remoção maior que 85%

**TABELA 04** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 28 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 3 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,50	22,56	114	85,46	0,28	0-2,5
2	6,60	24,48	125	84,01	0,30	0-2,5
3	6,70	25,44	134	82,82	0,32	0-2,5



**FIGURA 04** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 28 mg/l de sulfato de alumínio

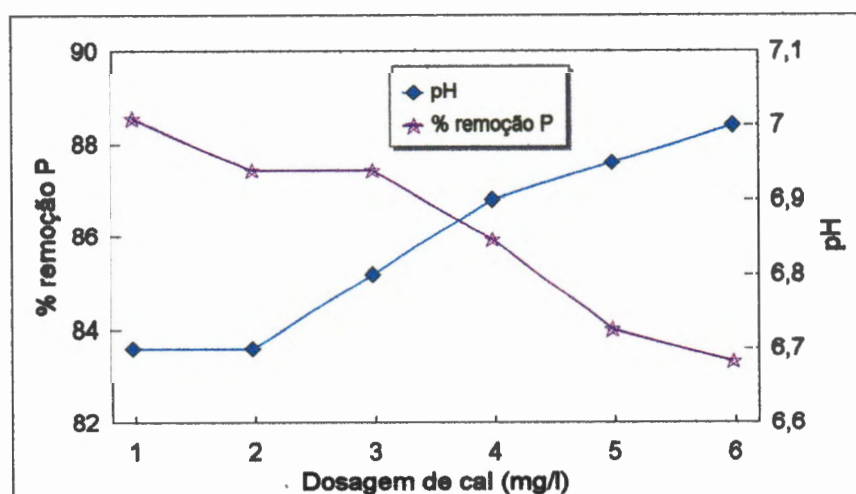
#### ***Ensaio de remoção de fósforo com 30 mg/l de sulfato de alumínio***

Com a dosagem fixa de 30 mg/l de sulfato de alumínio, mudou-se o pH de coagulação com adição de alcalinizante com dosagens entre 1 e 6 mg/l. A melhor remoção de fósforo (88,55%) correspondente a uma relação molar A:P de 3,60:1, foi conseguida com a adição de 1 mg/l de alcalinizante, para um pH de coagulação de 6,7 e alcalinidade remanescente de 21,36 mg/l (Tabela 05). À medida que a dosagem de alcalinizante foi aumentando, a relação pH de coagulação / remoção de fósforo foi-se fazendo inversa (Figura 05), ou seja, maior valor de pH de coagulação, menor remoção de fósforo. Mas a remoção de fósforo sempre foi maior que 80%, tendo o valor de 87,42% de remoção, estabilizado para dosagens de alcalinizante de 2 e 3 mg/l, para pH de coagulação de 6,75 e 6,8 respectivamente. Portanto, pode-se estabelecer

como pH ótimo de coagulação o valor de 6,7, já que leva a uma remoção de fósforo maior que 88%.

**TABELA 05** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 30 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 6 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,70	21,36	87	88,55	0,38	0-2,5
2	6,75	22,08	96	87,42	0,23	0-2,5
3	6,80	23,53	96	87,42	0,36	0-2,5
4	6,90	24,00	107	85,93	0,22	0-2,5
5	6,95	43,20	122	84,01	0,43	0-2,5
6	7,00	45,60	127	83,31	0,24	0-2,5



**FIGURA 05** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 30 mg/l de sulfato de alumínio

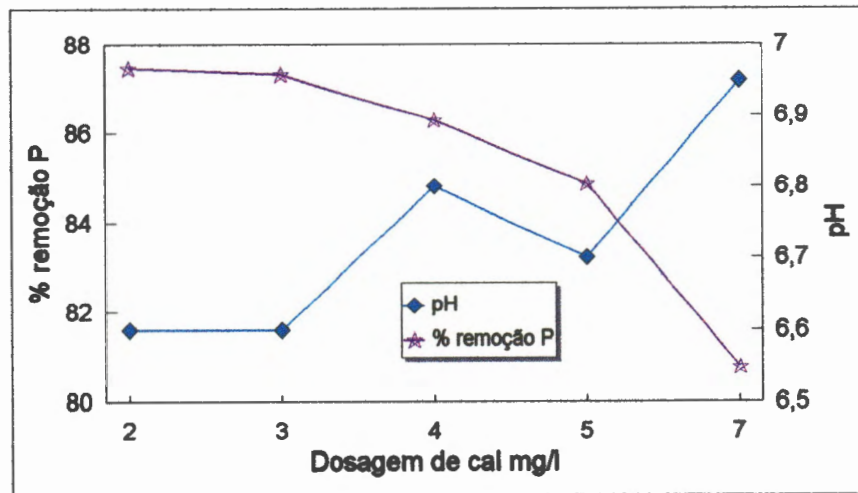
**Ensaio de remoção de fósforo com 32 mg/l de sulfato de alumínio**

Tendo a dosagem de 32 mg/l de sulfato de alumínio levado a uma remoção de 85,76% no primeiro ensaio (Tabela 01), portanto, menor que a alcançada com uma dosagem de 30 mg/l, procedeu-se a um aumento do pH de coagulação adicionando-se alcalinizante com dosagens entre 2 e 7 mg/l. Resultou maior eficiência na remoção do fósforo (maior que 87%) que corresponde a uma relação molar A:P igual a 3,88:1, alcançada com dosagens de alcalinizante de 2 e 3 mg/l, para pH de coagulação de 6,6 e alcalinidade remanescente de 18,96 e 22,8 mg/l, respectivamente (Tabela 06)

Para esta dosagem de coagulante, a relação pH de coagulação / remoção de fósforo é inversa (Figura 06), apresentando uma remoção inferior (80,78) com a maior dosagem de alcalinizante (7 mg/l). Considera-se, por isto, que para esta dosagem de coagulante, o pH ótimo de coagulação é 6,6, por alcançar uma remoção de fósforo maior que 87%.

**TABELA 06** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 32 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 2 a 7 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
2	6,60	18,96	96	87,46	0,19	0-2,5
3	6,60	22,8	99	87,33	0,35	0-2,5
4	6,80	23,76	105	86,29	0,21	0-2,5
5	6,70	24,96	118	84,86	0,44	0-2,5
7	6,95	25,92	150	80,78	0,28	0-2,5



**FIGURA 06** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 32 mg/l de sulfato de alumínio

#### ***Ensaio de remoção de fósforo com 35 mg/l de sulfato de alumínio***

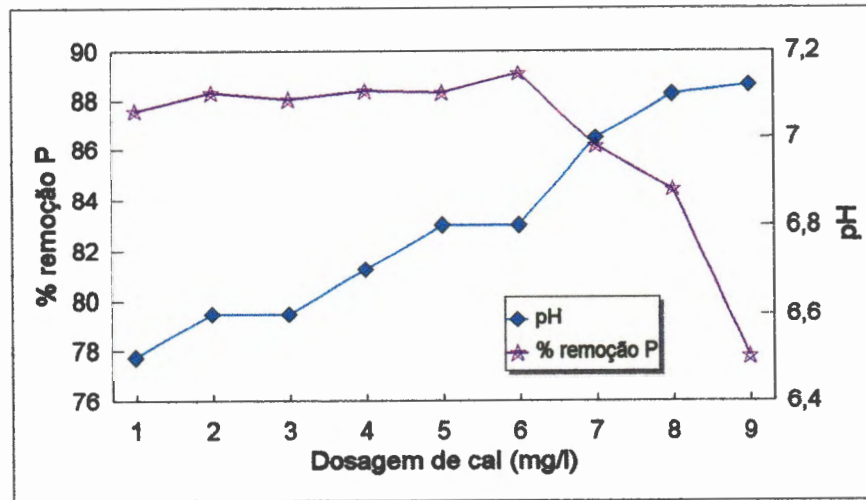
Para a dosagem fixa de 35 mg/l, procedeu-se à variação do pH de coagulação com dosagens de alcalinizante entre 1 e 9 mg/l (Tabela 07), já que, como pode ser observado no primeiro ensaio, o pH de coagulação e a alcalinidade remanescentes apresentaram valores relativamente baixos e, sendo esta uma dosagem alta de coagulante, só atingiu uma remoção de 81,46%, sendo menor que a alcançada com dosagens menores (Tabela 01). Então, a adição de alcalinizante foi efetiva na procura de uma maior remoção de fósforo, como pode ser observado na Tabela 07, alcançando a máxima remoção (89,08%) que corresponde a uma relação molar A : P igual a 4,16:1, para pH de coagulação de 6,8 e alcalinidade remanescente de 23,52 mg/l, com uma dosagem de alcalinizante de 6 mg/l.

Com dosagens de alcalinizante de 1 a 6 mg/l, a relação pH de coagulação / remoção de fósforo foi direta; mas, com a adição de dosagens de alcalinizante entre 6 e 9 mg/l, a relação foi inversa (Figura 07), com uma queda significativa na remoção de fósforo (77,80%), para um pH de coagulação de 7,12 e uma alcalinidade remanescente de 28,80 mg/l, para a dosagem de alcalinizante de 9 mg/l. O pH ótimo de coagulação para esta dosagem será, então, o valor de 6,8, por alcançar uma remoção de fósforo maior que 89%.

**TABELA 07** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 35 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 9 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,05	17,28	94	87,60	0,19	0-2,5
2	6,60	19,44	89	88,30	0,22	0-2,5
3	6,60	20,40	91	88,03	0,23	0-2,5
4	6,70	21,60	88	88,38	0,27	0-2,5
5	6,80	21,60	89	88,30	0,29	0-2,5
6	6,80	23,52	83	89,08	0,32	0-2,5
7	7,00	25,92	106	86,16	0,35	0-2,5
8	7,10	28,32	119	84,46	0,20	0-2,5
9	7,12	28,80	170	77,80	0,35	0-2,5





**FIGURA 07** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 35 mg/l de sulfato de alumínio

#### ***Ensaio de remoção de fósforo com 37,5 mg/l de sulfato de alumínio***

Para uma dosagem fixa de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio, procedeu-se à variação do pH de coagulação com a dosagens de alcalinizante entre 1 e 9 mg/l . A maior remoção de fósforo (89,12%), correspondente a uma relação molar A : P de 4,47 : 1, alcançou-se com a adição de 7 mg/l de alcalinizante, para um pH de coagulação de 6,5 e uma alcalinidade remanescente de 21,6 mg/l (Tabela 08). A porcentagem de remoção de fósforo é muito similar à alcançada com uma dosagem menor (35 mg/l) no ensaio anterior (Tabela 07).

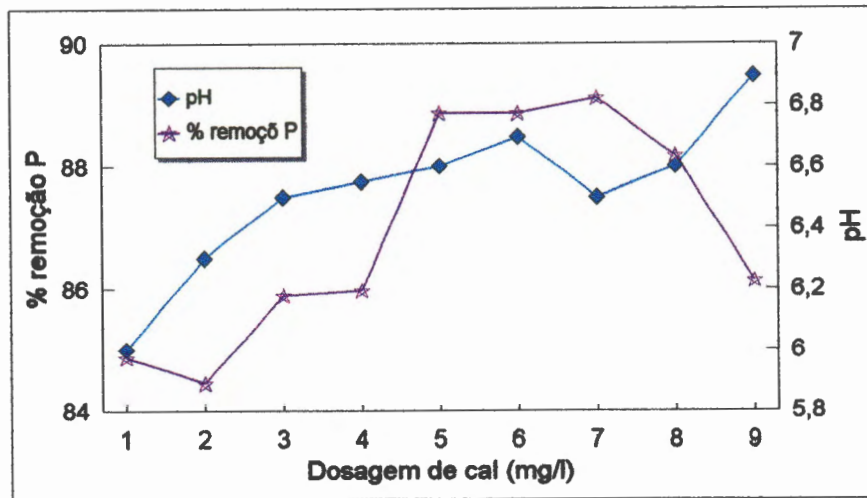
Para a dosagem de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio, há uma relação direta entre o pH de coagulação e a remoção do fósforo, até a dosagem de 6 mg/l de alcalinizante, e desta, até a dosagem de 9 mg/l não se apresenta uniformidade na relação, alcançando valores de pH de coagulação,

alcalinidade remanescente e remoção de fósforo altos e baixos, tendo-se com a maior dosagem de cal (9 mg/l) um pH de coagulação de 6,9 e alcalinidade remanescente de 24,5 mg/l, que levaram a uma remoção de fósforo de 86,14% (Figura 08).

Ressalte-se que, neste ensaio, resultou o mesmo valor do pH de coagulação (6,5) para duas dosagens diferentes de alcalinizante (3 e 7 mg/l), levando a dois valores diferentes de remoção (85,55% e 89,12%, respectivamente). A alcalinidade remanescente apresentou, também, diferenças nos seus valores (16,32 e 21,6 mg/l).

**TABELA 08** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 9 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,00	7,2	118	84,86	0,47	0-2,5
2	6,30	14,0	122	84,44	0,51	0-2,5
3	6,50	16,32	110	85,88	0,54	0-2,5
4	6,55	19,20	109	85,97	0,34	0-2,5
5	6,60	19,68	87	88,86	0,52	0-2,5
6	6,70	23,28	87	88,86	0,45	0-2,5
7	6,50	21,6	85	89,12	0,55	0-2,5
8	6,60	24,0	92	88,18	0,24	0-2,5
9	6,90	24,5	108	86,14	0,34	0-2,5



**FIGURA 08** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 37,5 mg/l de sulfato de alumínio

### ***Ensaio de remoção de fósforo com 40 mg/l de sulfato de alumínio***

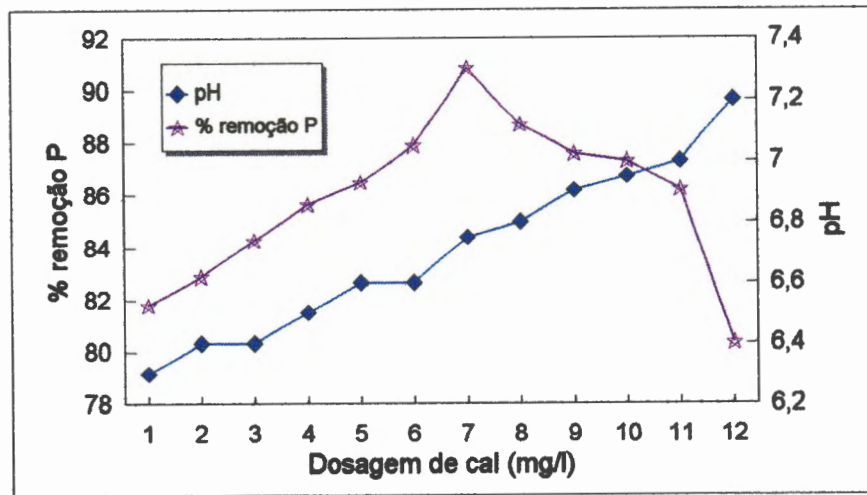
Por último, na procura de dosagens eficientes de coagulante e pH ótimos de coagulação, no processo de remoção de fósforo, trabalhou-se com 40 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação pela adição de alcalinizante com dosagens entre 1 e 12 mg/l, obtendo-se a maior remoção (90,81%) correspondente à relação molar A : P igual a 4,70 : 1, com um pH de coagulação de 6,75 e uma alcalinidade remanescente de 22,80 mg/l (Tabela 09), com uma dosagem de alcalinizante de 7 mg/l.

A relação pH de coagulação / remoção de fósforo se deu em forma direta, até a dosagem de 7 mg/l de alcalinizante, já que a medida que o pH aumentava em valor (de um mínimo de 6,30 a um máximo de 6,75), a remoção de fósforo tornava-se maior. Da dosagem de 7 mg/l até a dosagem

de 12 mg/l, a relação foi inversa (Figura 09), tendo o menor valor de remoção (80,36%) ocorrido com a adição de 12 mg/l de alcalinizante, o que elevou o pH de coagulação a 7,2 e a alcalinidade remanescente a 29,04 mg/l. Considera-se, então, como o pH ótimo de coagulação para esta dosagem o valor de 6,75, que resultou em uma remoção de fósforo maior que 90%.

**TABELA 09** Valores de remoção de fósforo e outras variáveis relacionadas, utilizando-se a dosagem fixa de 40 mg/l de sulfato de alumínio, variando-se o pH de coagulação com adição de 1 a 12 mg/l de cal.

Dosagem cal mg/l	pH de coagulação	Alcalinidade mg/l CaCO <sub>3</sub>	Fósforo total residual µg/l	Remoção de fósforo %	Turbidez uT	Cor aparente uH
1	6,30	7,44	139	81,79	0,26	0-2,5
2	6,40	15,44	130	82,88	0,25	0-2,5
3	6,40	17,28	120	84,28	0,25	0-2,5
4	6,50	18,72	109	85,63	0,26	0-2,5
5	6,60	20,16	103	86,50	0,28	0-2,5
6	6,60	21,12	92	87,90	0,25	0-2,5
7	6,75	22,80	72	90,81	0,28	0-2,5
8	6,80	23,52	88	88,69	0,22	0-2,5
9	6,90	24,96	97	87,59	0,23	0-2,5
10	6,95	26,16	99	87,33	0,26	0-2,5
11	7,00	27,60	108	86,23	0,30	0-2,5
12	7,20	29,04	154	80,36	0,28	0-2,5



**FIGURA 09** Remoção de fósforo e variação do pH através da adição de diferentes concentrações de alcalinizante para a dosagem de 40 mg/l de sulfato de alumínio

### 5.1.3 Diagramas de coagulação para remoção de fósforo em função do pH de coagulação e da alcalinidade remanescente.

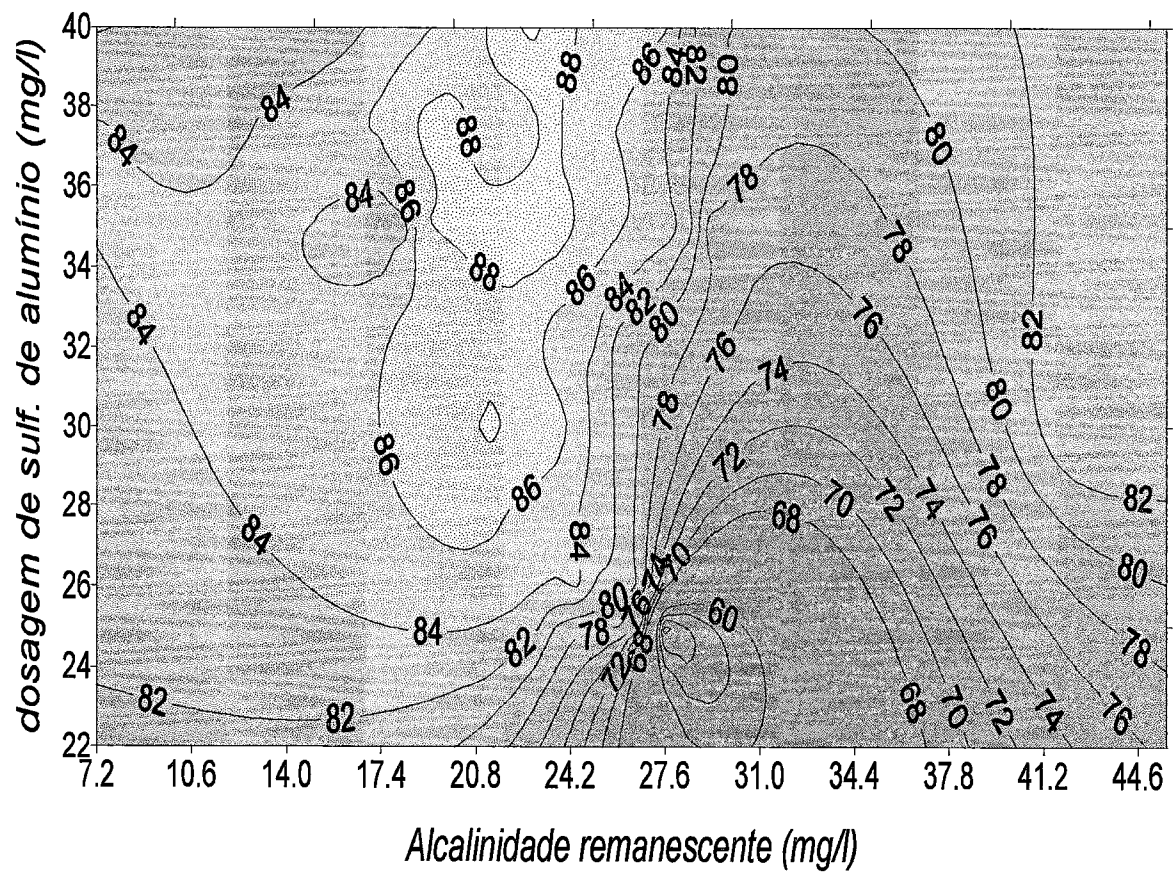
Os diagramas de coagulação para remoção de fósforo foram construídos a partir dos dados de pH de coagulação, alcalinidade remanescente, dosagem de sulfato de alumínio e porcentagem de remoção de fósforo (tabelas 01 a 09).

Tais diagramas são a representação gráfica da porcentagem de remoção de fósforo em função da alcalinidade remanescente (Figura 10) ou do pH de coagulação (Figura 11) e da dosagem de sulfato de alumínio. As linhas e as cores no interior das figuras correspondem às diferentes regiões que apresentam os diferentes valores percentuais de remoção de fósforo.

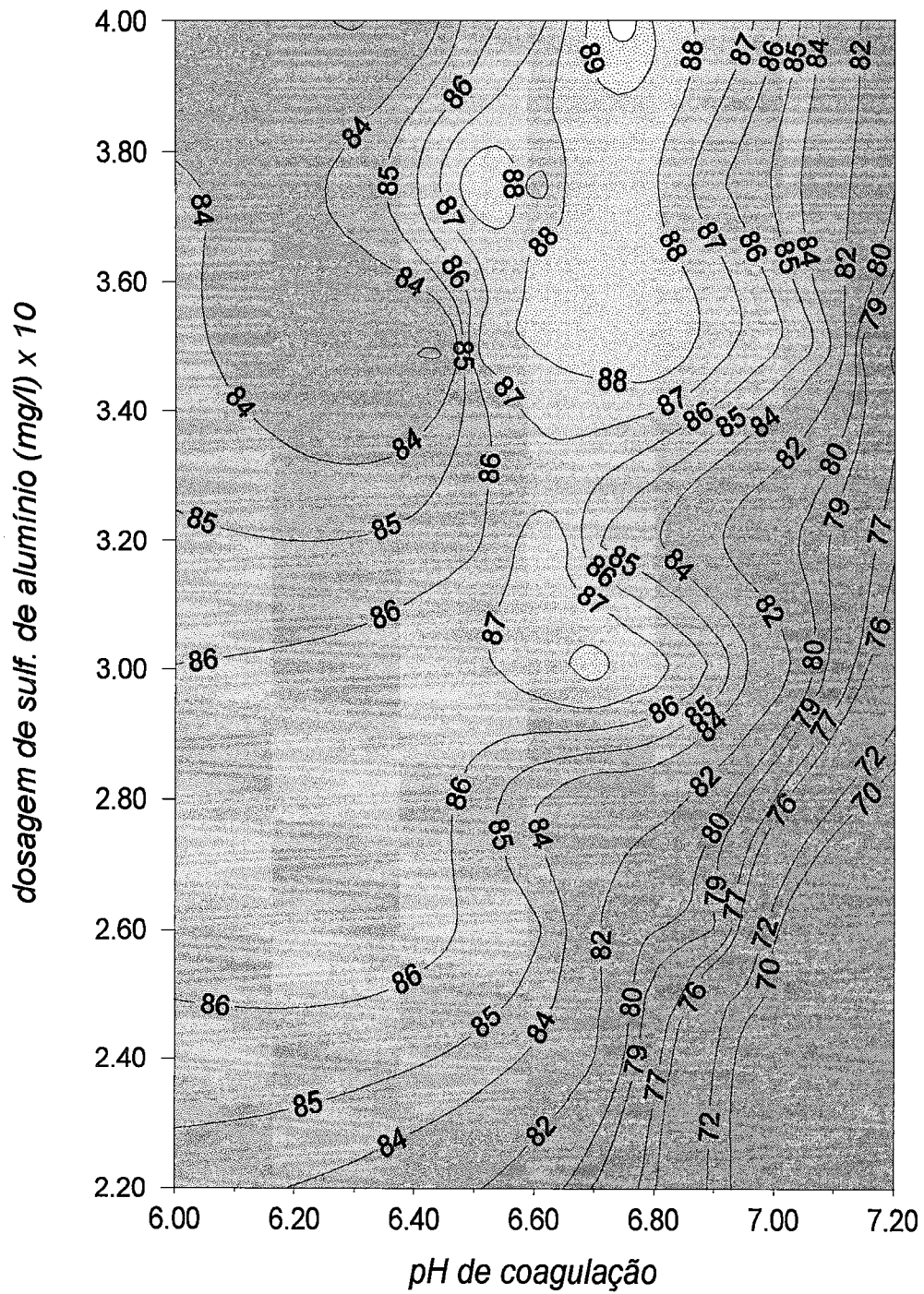
O pH de coagulação ou a alcalinidade remanescente determinam as regiões em que é viável trabalhar com as diferentes dosagens de sulfato de alumínio. Na Figura 10, observa-se que com dosagens baixas de sulfato de alumínio é conseguida remoção satisfatória quando a alcalinidade remanescente é baixa (menor que 15 mg/l), já que, com alcalinidades remanescentes maiores, a remoção chega a ser menor que 60%. Com dosagens altas de sulfato de alumínio, consegue-se boa remoção de fósforo (> 88%) com alcalinidade remanescente entre 19 e 24 mg/l.

Na Figura 5.11, observa-se que dosagens baixas de sulfato de alumínio (menores que 30 mg/l) conduziu remoção satisfatória de fósforo (>80%), desde que o pH de coagulação não seja maior que 6,6, ou seja, que se trabalhe no valor de pH ótimo de coagulação. Dosagens maiores que 30 mg/l de sulfato de alumínio resultaram em remoções maiores que 80%, com valores de pH de coagulação de até 7,2, aproximadamente. Remoções maiores de fósforo (> 88%), só foram possíveis com dosagens maiores que 35 mg/l de sulfato de alumínio, para pH de coagulação entre 6,5 e 6,7, aproximadamente.

Os resultados obtidos com estes diagramas são válidos para águas que apresentam características semelhantes às da água de estudo (já que, tanto o pH de coagulação como a alcalinidade remanescente dependem das características físicas, químicas e biológicas da água),



**FIGURA 10** Diagrama de coagulação para remoção de fósforo em função da alcalinidade remanescente



**FIGURA 11** Diagrama de coagulação para remoção de fósforo em função da do pH de coagulação



## **5.2 Segunda fase - Ensaio em aquários com água eutrofizada**

Os resultados obtidos na remoção do fósforo com sulfato de alumínio, no processo de controle algal em microcosmos e sua influência nos parâmetros físicos, químicos e biológicos, levaram às seguintes situações com base na análise dos mesmos, quando comparados com os efeitos do tratamento com sulfato de cobre.

### **5.2.1 Influência do sulfato de alumínio e o sulfato de cobre nos parâmetros físicos, químicos e biológicos no microcosmos.**

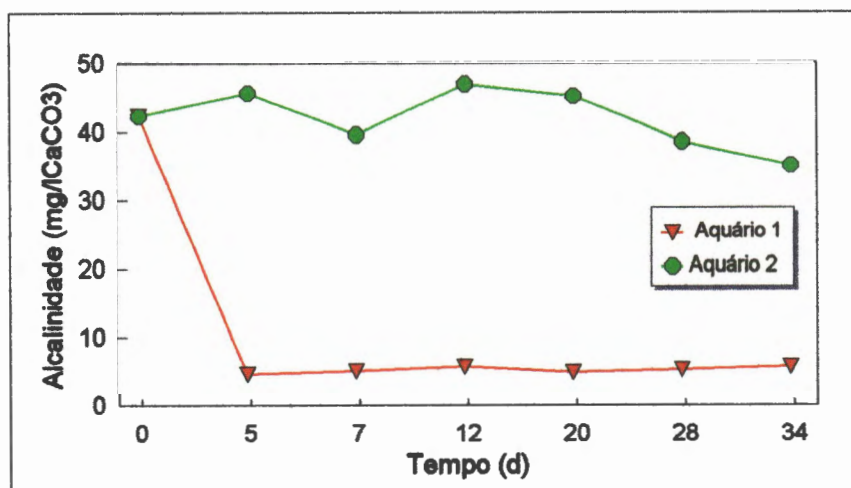
O sulfato de alumínio e o sulfato de cobre tiveram influência direta na alcalinidade, condutividade, pH, oxigênio, carbono orgânico, clorofila, e no conteúdo de fósforo na água dos aquários, durante os 34 dias de ensaio, observando-se o seguinte:

#### ***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre na alcalinidade***

Com a aplicação do sulfato de alumínio no aquário 1, obteve-se uma redução imediata da alcalinidade, de um valor máximo no primeiro dia (antes da aplicação) de 42,33 mg/l, até um mínimo de 5,61 mg/l no 34<sup>o</sup> dia, enquanto a aplicação do sulfato de cobre no aquário 2 modificou a alcalinidade, baixando-a de um máximo de 42,33 mg/l a um mínimo de 35,07 mg/l (Tabela 10). Na Figura 12 é mostrada a variação da alcalinidade durante os 34 dias de ensaio.

**TABELA 10** Valores da concentração da alcalinidade em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 Alcalinidade mg/l	Aquário 2 Alcalinidade mg/l
0	42,33	42,33
5	4,48	45,83
7	4,89	39,60
12	5,61	47,12
20	4,73	45,32
28	5,09	38,52
34	5,61	35,07



**FIGURA 12** Representação gráfica da variação da alcalinidade nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

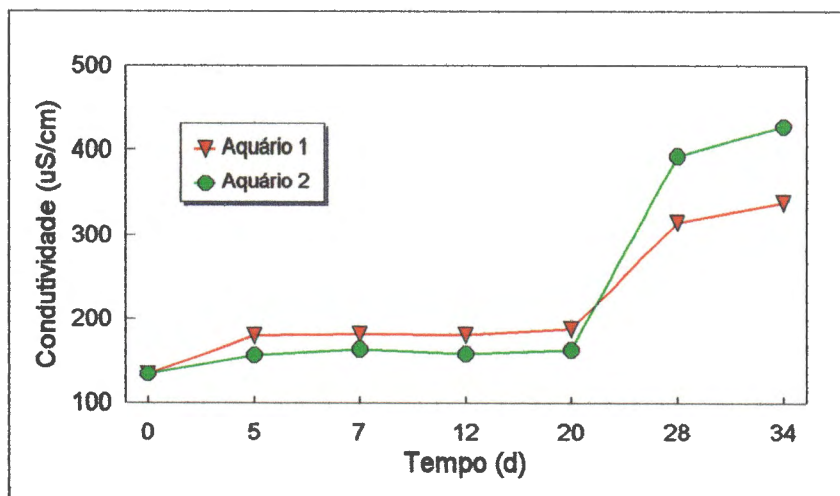
### ***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre na condutividade***

Contrariamente ao efeito observado do sulfato de alumínio sobre a alcalinidade, a quantidade de íons que são agregados à água com adição do sulfato de alumínio fazem com que a condutividade tenha um aumento progressivo de um valor de 135  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , no primeiro dia, a 337  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , no 34<sup>o</sup>

dia, após a aplicação Na Figura 13 é mostrada a variação da condutividade nos aquários 1 e 2 durante os 34 dias de ensaio.

**TABELA 11** Valores da concentração da condutividade em  $\mu\text{S/cm}$  encontrados nos aquários 1 e 2 durante os 34 dias do ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 Condutividade $\mu\text{S/cm}$	Aquário 2 Condutividade $\mu\text{S/cm}$
0	135	135
5	180	158
7	182	165
12	181	160
20	188	164
28	315	393
34	337	426



**FIGURA 13** Representação gráfica da variação da condutividade nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

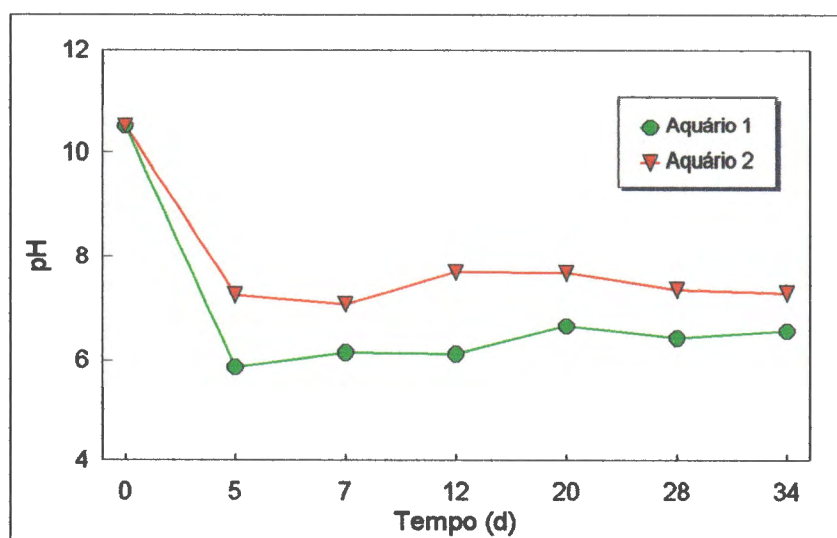
### ***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre no pH***

A dosagem de sulfato de alumínio que foi adicionada no aquário 1, como foi visto na metodologia, consistiu em uma dosagem que não afetava

significativamente o pH (valor superior a 6) e que levasse a uma máxima remoção. Como pode ser visto na Tabela 12, o pH teve valores que oscilaram entre 10,51 e 6,55, durante os 34 dias do ensaio. Com a adição do sulfato de cobre no aquário 2, o pH variou de 10,51 a 7,30, no 34º dia após a aplicação. A Figura 14 mostra a variação do pH nos aquários 1 e 2 durante os 34 dias de ensaio.

**TABELA 12** Valores da concentração do pH encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 pH	Aquário 2 pH
0	10,51	10,51
5	5,87	7,27
7	6,15	7,09
12	6,12	7,69
20	6,65	7,68
28	6,42	7,37
34	6,55	7,30



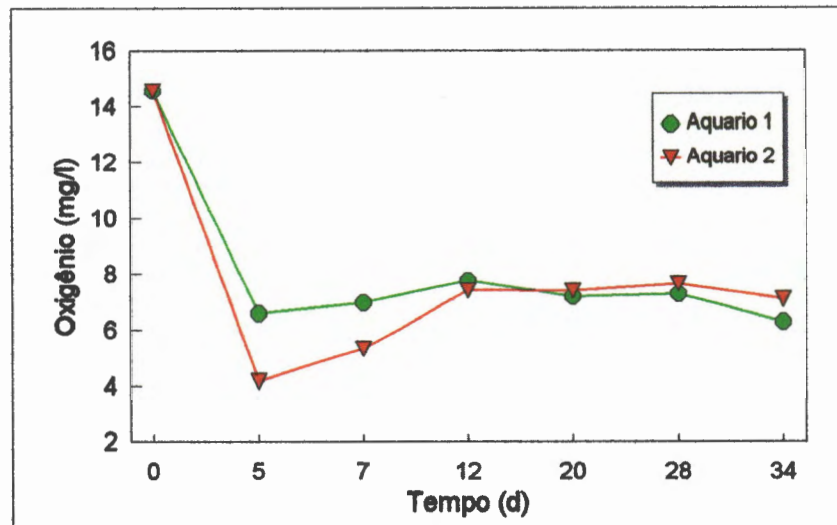
**FIGURA 14** Representação gráfica da variação do pH nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre na concentração do oxigênio dissolvido***

Com a adição do sulfato de alumínio, ocorreu a coagulação e precipitação das algas. O valor da concentração de oxigênio dissolvido no aquário 1 baixou de um máximo de 14,57 a valores que oscilaram entre 6 e 7 mg/l (Tabela 13), durante os 34 dias de ensaio. No aquário 2, a concentração de oxigênio dissolvido diminuiu muito mais que no aquário 1, chegando a um valor de 4,16, já nos primeiros 5 dias após a aplicação do sulfato de cobre; isto se deve, possivelmente, à morte e decomposição das algas, causando consumo de oxigênio. A partir do 12º dia apresentou-se uma recuperação do oxigênio com valores que oscilaram entre 7,40 e 7,07 mg/l no 34º. Na Figura 15 é mostrada a variação do oxigênio nos aquários 1 e 2 durante os 34 dias de ensaio

**TABELA 13** Valores da concentração do oxigênio dissolvido em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

<b>Tempo (d)</b>	<b>Aquário 1 Teor deOxigênio mg/l</b>	<b>Aquário 2 Teor deOxigênio mg</b>
0	14,57	14,57
5	6,59	4,16
7	6,96	5,32
12	7,76	7,40
20	7,15	7,37
28	7,25	7,62
34	6,28	7,07



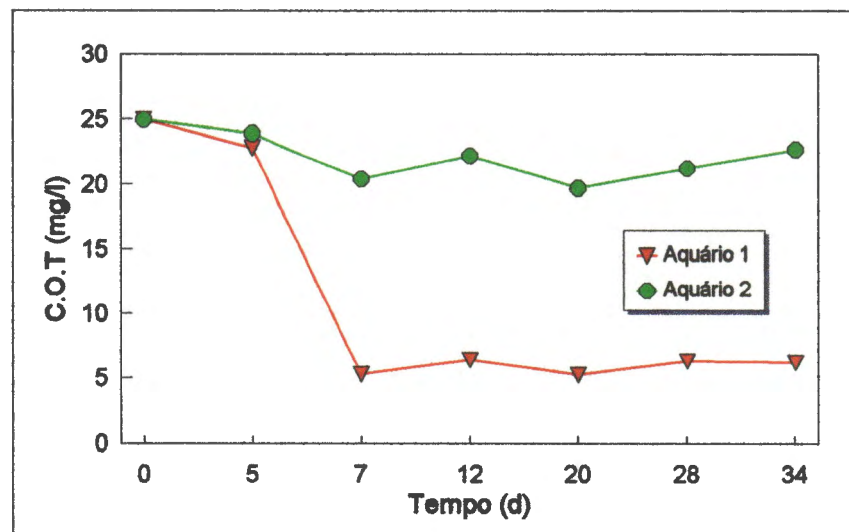
**FIGURA 15** Representação gráfica da variação da concentração de oxigênio nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

#### ***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre no carbono orgânico total (COT)***

Com a adição do sulfato de alumínio no aquário 1, o C.O.T. baixou de 24,97 mg/l, no primeiro dia, para um valor de 6,26 mg/l, no 34º dia, diferente do acontecido com a adição do sulfato de cobre no aquário 2, o qual teve pouca variação durante todo o ensaio (Tabela 14). A Figura 5.16 mostra a variação do C.O.T durante os 34 dias de ensaio.

**TABELA 14** Valores da concentração do C.O.T. em mg/l encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 C.O.T mg/l	Aquário 2 C.O.T mg/l
0	24,97	24,97
5	22,83	23,92
7	5,31	20,38
12	6,46	22,21
20	5,24	19,69
28	6,35	21,23
34	6,26	22,71



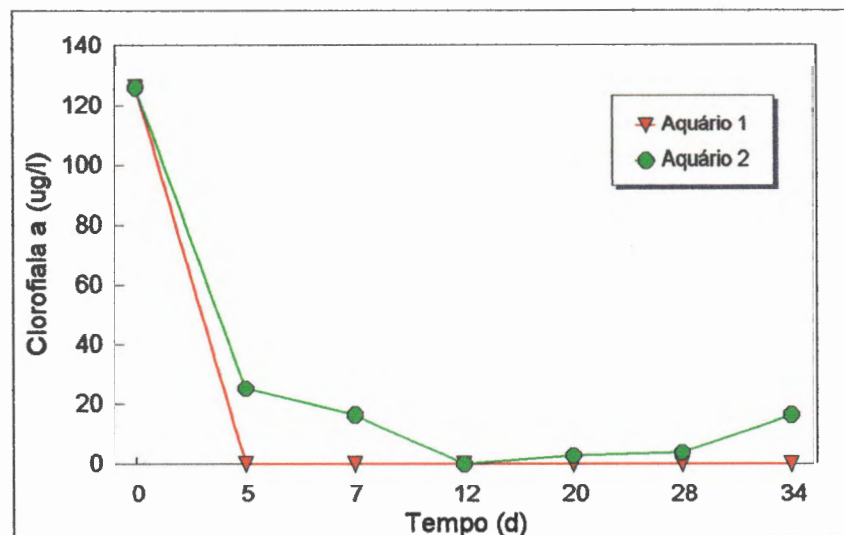
**FIGURA 16** Representação gráfica da variação do carbono orgânico total nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

#### ***Efeito do sulfato de alumínio e do sulfato de cobre na clorofila a***

Foi registrado um valor da clorofila a de 125,55  $\mu\text{g/l}$  no primeiro dia; porém, com a adição de sulfato de alumínio, este valor caiu para zero, durante os 34 dias de ensaio, devido ao processo de coagulação e precipitação que sedimentou todas as algas (Tabela 15). Com a adição do sulfato de cobre, a concentração de clorofila diminuiu de um valor inicial de 125,55  $\mu\text{g/l}$  para zero no 12º dia, aumentando no 20º dia para 2,79  $\mu\text{g/l}$ , e chegando a alcançar 16,74  $\mu\text{g/l}$  no 34º dia. Na Figura 17 é mostrada a variação da clorofila no aquário 1 e 2 durante os 34 dias de ensaio.

**TABELA 15** Valores da concentração da clorofila *a* em  $\mu\text{g/l}$  encontrados nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 Clorofila <i>a</i> $\mu\text{g/l}$	Aquário 2 Clorofila <i>a</i> $\mu\text{g/l}$
0	125,55	125,55
5	0	25,11
7	0	16,74
12	0	0
20	0	2,79
28	0	3,62
34	0	16,74



**FIGURA 5.17** Representação gráfica da variação da clorofila nos aquários 1 e 2 durante 34 dias de ensaio

#### ***Efeito do sulfato de alumínio no conteúdo de fósforo total***

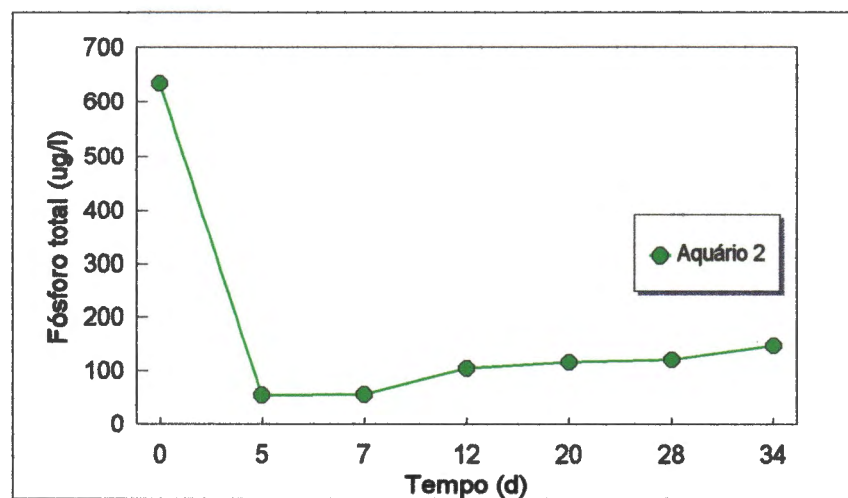
Pelo processo de coagulação - precipitação, o sulfato de alumínio remove o fósforo da coluna de água. Como se pode verificar na Tabela 17, o fósforo total baixou de de 636,6  $\mu\text{g/l}$  a 56 $\mu\text{g/l}$ , o seja se obteve uma remoção de fósforo de 91,19%, no quinto dia após a aplicação do sulfato de



alumínio. . A partir deste dia, até, o 34<sup>o</sup>, o fósforo teve um aumento progressivo. A Figura 19 mostra a variação do conteúdo de fósforo no aquário 1 durante os 34 dias de ensaio

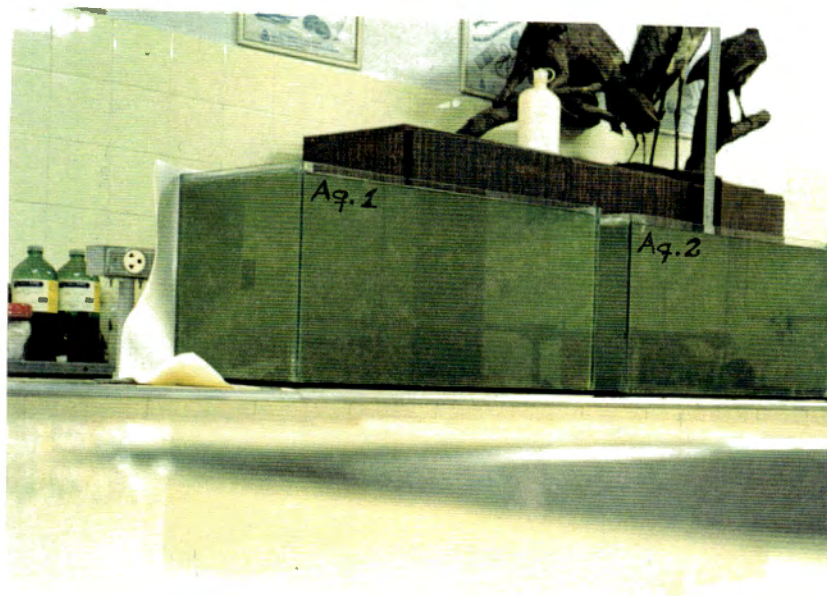
**TABELA 16** Valores do conteúdo de fósforo total em  $\mu\text{g/l}$  encontrados no aquário 1 durante 34 dias de ensaio

Tempo (d)	Aquário 1 Fósforo total $\mu\text{g/l}$
0	636,6
5	56
7	58
12	105
20	117
28	122
34	149

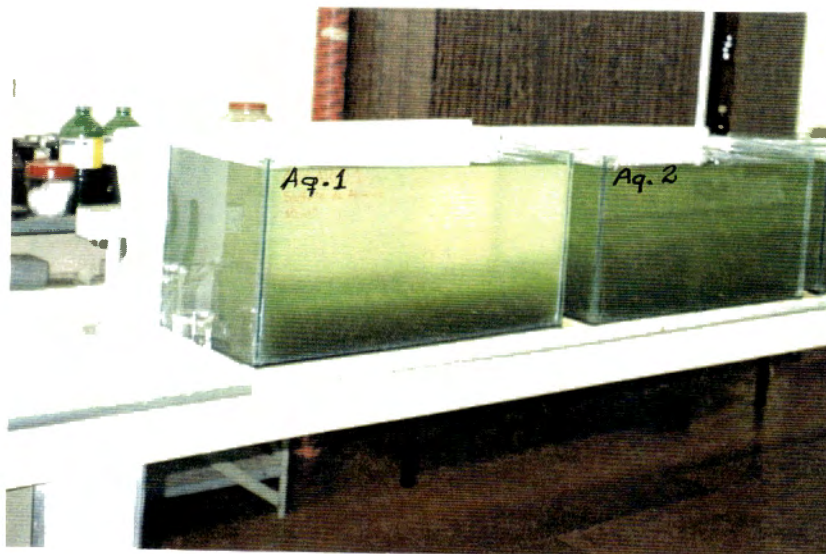


**FIGURA 18** Representação gráfica da variação do conteúdo do fósforo total no aquários durante 34 dias de ensaio

Nas Fotografias 3 a 8 são mostrados os aquários no período de ensaio. Apesar de não corresponderem às datas em que foram coletadas as amostras, fica evidenciado como ocorrem a remoção do fósforo no aquário 1 (sulfato de alumínio) e o aspecto de uma água sempre turva do aquário 2 (sulfato de cobre).



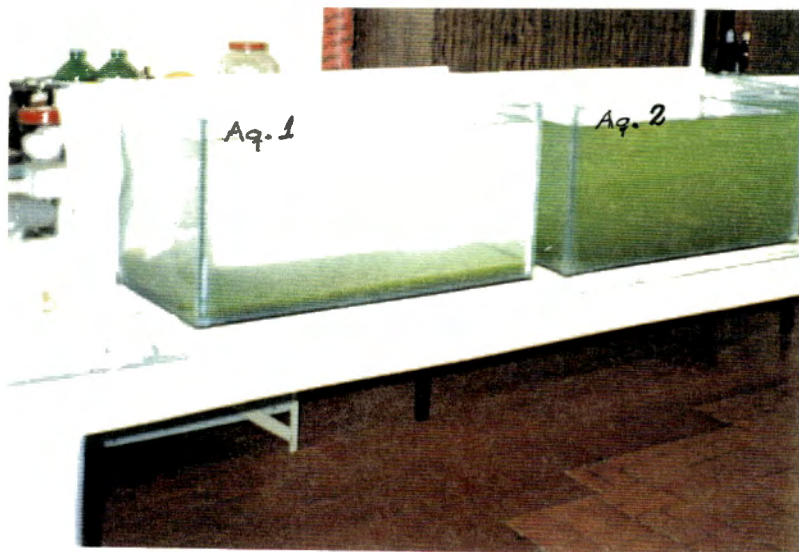
**FOTOGRAFIA 03** Aquários 1 e 2, no dia da instalação, antes da aplicação de sulfato de alumínio e sulfato de cobre



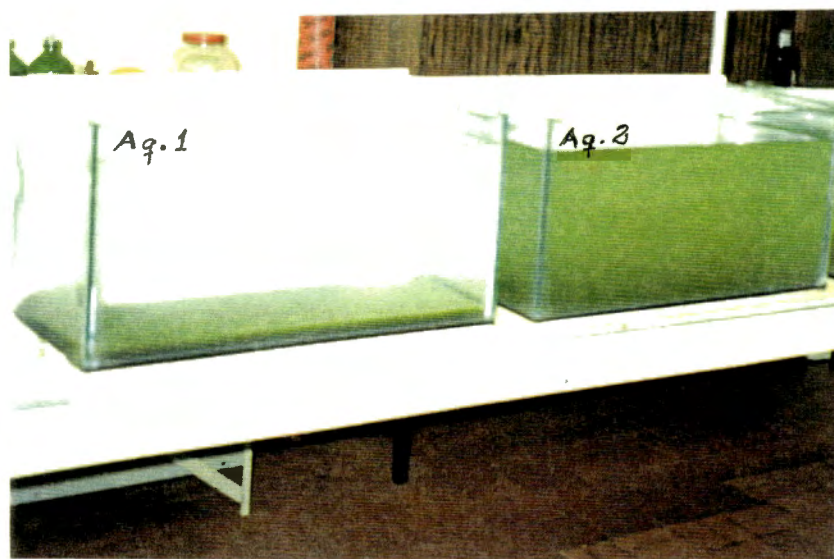
**FOTOGRAFIA 04** Aquários 1 e 2, três horas após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre



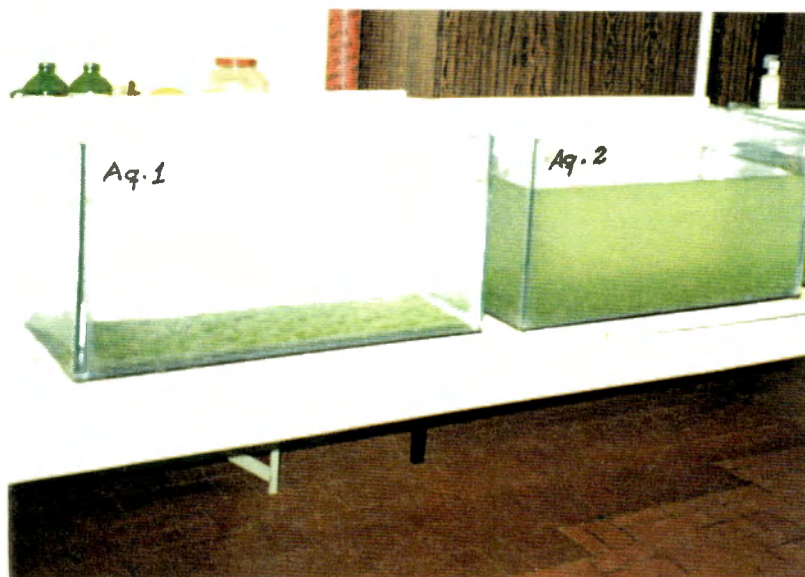
**FOTOGRAFIA 05** Aquários 1 e 2, dois dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre



**FOTOGRAFIA 06** Aquários 1e 2, cinco dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre



**FOTOGRAFIA 07**      Aquários 1 e 2, doze dias após a aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre



**FOTOGRAFIA 08**      Aquários 1 e 2, trinta e quatro dias após da aplicação do sulfato de alumínio e sulfato de cobre

### 5.2.2 Grupos do fitoplancton presentes no microcosmos

O grupo mais abundante presente na água em estudo foi Clorofíceas, que representou 75% do qual *Oocystis* sp. foi a mais abundante representando 60% do total das algas.

<b>GRUPO</b>	<b>Abundancia relativa %</b>
<b>Clorofíceas (75%)</b>	
<i>Oocystis</i> sp.	60%
<i>Staurastrum</i> sp.	2%
<i>Chlorella</i> sp.	3%
<i>Scenedesmus</i> sp.	6%
<i>Ankistrodesmus</i> sp	2%
<i>Coelastrum</i> sp.	1%
<i>Gloeocystis</i> sp.	1%
<b>Cianofíceas (18%)</b>	
<i>Microcystis</i> sp.	13%
<i>Oscillatoria</i> sp.	3%
<i>Lyngbya</i> sp	2%
<b>Diatomáceas (5%)</b>	
<i>Rhizosolenia</i> sp	5%
<b>Fitoflagelados (2%)</b>	
<i>Trachelomonas</i> sp.	2%
<b>Total</b>	100%

### **5.2.3 Resultados das análises do alumínio e cobre remanescentes nos aquários**

Os resultados das análises do conteúdo de alumínio e cobre remanescentes respectivamente nos aquários 1 e 2, obtidos no 34º dia do ensaio, mostraram que; dos 10mg/l de sulfato de alumínio que contem 0,81 mg/l de alumínio, só 0,01 mg/l de alumínio ficaram remanescentes na água do aquário 1, representando 1,23% do total do alumínio dosado.

Para o aquário 2, no qual se adicionou 5 mg/l de sulfato de cobre, que contem 1,28 mg/l de cobre, o cobre remanescente na coluna da água, foi 1,12 mg/l, equivalente a 87% do total do cobre adicionado.

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1 Precipitação química para a remoção do fósforo

A remoção de fósforo com sulfato de alumínio tem sido usada há muito tempo como uma terceira etapa de tratamento obrigatório de águas residuais. Segundo LEITE (1989), no Brasil só se faz este tipo de tratamento nos esgotos sanitários que são despejados no lago Paranoá, em Brasília, já que a ausência de recursos financeiros e tecnológicos contribuem para tornar as coisas ainda mais difíceis para os países em desenvolvimento. Esta tecnologia se estendeu para a reabilitação de lagos e está-se incrementando popularmente como ferramenta de manejo em países da Europa e nos Estados Unidos (WELCH & SCHRIEVE, 1994).

Segundo o exposto em EPA (1976), o maior fator controlador da remoção de fósforo é a relação molar **Al:P**, ou seja, a relação estequiométrica alumínio dosado / fósforo removido, isto é, quantos moles de coagulante são requeridos para precipitar um mol de fósforo

Segundo KENNEDY & COOKE (1982), a determinação da dosagem para a remoção de fósforo dos lagos pode ser modelada em laboratório a partir do procedimento empregado no tratamento terciário de esgotos (procurando a relação Al:P com a qual se consegue a maior remoção de fósforo com pH controlado). Estas condições controladas no laboratório são, frequentemente, bastante diferentes das que ocorrem durante o tratamento de lagos, não obstante doses efetivas em lagos podem ser estimadas aproximadamente por meio de experimentação no laboratório.

Os resultados obtidos na primeira fase do presente trabalho mostraram a efetividade do sulfato de alumínio no processo de remoção de fósforo, utilizando relações molares entre 3,25:1 e 4,67:1, com as quais se

obteve remoção de fósforo superior a 85%, com valores de pH na faixa 6,6 a 6,80, que são similares aos resultados obtidos por KENNEDY (1978) que alcançou remoção de fósforo superior a 80% com pH 6, 7 e 8, com relação molar de 2 a 4. Igualmente, é similar aos resultados obtidos por LEITE (1989) que alcançou remoção superior a 90%, com a aplicação do sulfato de alumínio numa relação 4:1, para um pH de 6,3 (ensaios feitos em laboratório em aparelho de jar-test, utilizando águas de efluentes de tratamento de esgotos).

STUM & MORGAM (1962) apud EPA (1976), que foram dos primeiros a trabalhar com a relação molar Al:P na remoção de fósforo, encontraram relações Al:P de 1,2 e 2,6, com as quais alcançaram remoções superiores a 95%, com um pH ótimo na faixa 5,5 a 6,5.

DIAMADOPOULOS & BENEDEK (1984) conseguiram porcentagens de remoção de fósforo de 90%, com pH entre 5 e 6, utilizando dosagens de alumínio com uma relação molar A:P de 2,75, em ensaios de laboratório com aparelhos de jar-test, utilizando águas de estações de tratamento de esgotos.

Para KENNEDY & COOKE (1982), a precipitação / sorção do fósforo, formação do hidróxido de alumínio e concentração de alumínio dissolvido são dependentes do pH. Para estes autores, na faixa de pH entre 6 e 8, as concentrações de alumínio dissolvido podem ser mínimas, enquanto a remoção do fósforo e formação do floco podem ser máximas.

Os valores satisfatórios de pH de coagulação que foram alcançados neste trabalho encontram-se na faixa de 6,0 a 7,2, tendo-se conseguido porcentagens de remoção superiores a 80%, para as diferentes relações molares Al:P. Alcançou-se, por exemplo, com uma dosagem de sulfato de alumínio de 25 mg/l, uma remoção de fósforo de 80% com pH 6,6. Com 26 mg/l, alcançou-se 85% de remoção, para pH 6,6 e, com 28 mg/l, 85% de remoção para pH 6,5; com 30 mg/l, 88% de remoção para pH 6,7; com 32 mg/l, 87% de remoção para pH 6,6; com 37,5 mg/l, 86% para pH 6,9; e para 40 mg/l, 90% de remoção com pH 6,7. Portanto, a remoção de fósforo é



uma função do pH de coagulação e este uma função da dosagem de coagulante.

Para DIAMADOPOULOS & BENEDEK (1982), na precipitação dos fosfatos, o equilíbrio entre as várias espécies de alumínio é muito baixo ou não existe. Isto foi comprovado pelo fato de que em testes realizados com diferentes graus de neutralização, para a mesma dosagem de coagulante, foram obtidas diferentes remoções para o mesmo valor de pH. Tais resultados foram similares aos obtidos para algumas dosagens de coagulantes neste trabalho; por exemplo, com 40 mg/l de sulfato de alumínio, obtiveram-se remoções de 82,88% e 84,28% para o mesmo pH de 6,4 e, igualmente, remoções de 86,50 e 87,90 para pH de 6,6. Por esta razão, a precipitação de fósforo não pode ser explicada pelo modelo de equilíbrio de um único composto químico, tal como  $AlPO_4$ , e  $Al(OH)_3$ . Pelo contrário, a precipitação do fósforo pode ser vista como um resultado da ação competitiva de fosfatos, hidroxilos e outros íons que reagem com o alumínio. A precipitação ocorre quando as espécies complexas formadas pela ação competitiva dos vários íons é neutra; por esta razão, a faixa de pH ótimo depende da dosagem de alumínio e do tipo de espécies presentes (HSU, 1975).

## **6.2 Remoção de fósforo com sulfato de alumínio nos ambientes naturais para o controle das florações algais**

O propósito das aplicações de sulfato de alumínio nos lagos é produzir inicialmente a redução do conteúdo do fósforo (precipitação do fósforo) e permitir longos períodos (anos) no controle da liberação do fósforo do sedimento (inativação do fósforo).

Para KENNEDY & COOKE (1982), os longos períodos de efetividade dos tratamentos com sulfato de alumínio dependem da capacidade do hidróxido de alumínio para reter fósforo da interface sedimento-água e, deste modo, reduzir a reciclagem interna do fósforo. A remoção do fósforo pode ocorrer por coagulação, captura de partículas contendo fósforo, precipitação de  $AlPO_4$  ou por sorção de fósforo na superfície de flocos de hidróxido de alumínio. Uma remoção bem sucedida de partículas

dependerá da qualidade do floco produzido, que por sua vez é referido pelo pH e dosagem de alumínio. Os flocos de hidróxido de alumínio depositados nos sedimentos anaeróbios do lago tratado estarão expostos a altas concentrações de fósforo intersticial e pH relativamente baixo. A remoção de fósforo continuará por sorção/precipitação e pela relação molar Al/P de flocos depositados nos sedimentos, podendo crescer com exposições prolongadas a altas concentrações de fósforo.

Segundo WELCH, et al. (1982), a técnica de controle interno do fósforo, por formação de flocos na capa do sedimento (inativação), depende de maximizar a dosagem de sulfato de alumínio, superior à necessária para remover o fósforo da coluna de água.

Os resultados obtidos no teste dos aquários na segunda fase do trabalho permitiram constatar a efetividade do método na precipitação (remoção) do fósforo, a qual foi superior a 90%, alcançada com dosagem de 10 mg/l de sulfato de alumínio, ou seja, uma relação molar Al:P de 1,27 : 1 para um pH de coagulação na faixa de 5,87 e 6,55. Pode-se comprovar também, a efetividade na inativação do fósforo, já que, durante os 34 dias do experimento, o conteúdo de fósforo dissolvido teve pequenos acréscimos, de um valor mínimo de 56 µg/l, no 5<sup>o</sup> dia, a 149 µg/l, no 34<sup>o</sup> dia, correspondente a 76,57% de remoção. Este acréscimo pode ser explicado pela possível agitação provocada no lodo quando da retirada da água para as análises e, também, por ter o aquário uma coluna de água reduzida, que ia sendo diminuída a cada dia, quando da retirada da água para análise.

WELCH & SHRIEV(1994) fizeram uma avaliação de seis lagos rasos no estado de Washington (USA), tratados com sulfato de alumínio, na década dos 80, para verificar a efetividade e longevidade do tratamento na melhora do estado trófico dos mesmos. Confirmaram uma efetividade do tratamento na faixa de 50 a 80%; para um tempo mínimo de 5 anos, retornando após este período aos níveis de fósforo de antes do tratamento, com uma redução de 9%. O Lago Thruston teve os resultados mais positivos, onde a efetividade no controle do fósforo manteve-se constante em cerca de 80%, durante 5 anos.

COOKE et al. (1993) fizeram uma análise da efetividade do tratamento com sulfato de alumínio em lagos de Wisconsin (USA), após ter sido controlada a carga externa de fósforo, e comprovaram uma efetividade no controle da liberação do fósforo do sedimento entre 5 e 14 anos. Os lagos Mirror e Shadow foram tratados com 6,6 mg Al/l e 5,7 mg Al/l, mantendo o pH na faixa 6-8 para evitar os problemas de toxicidade do alumínio. O conteúdo de fósforo total baixou de 90 a 80 µg/l para 13 a 5 µg/l, para uma efetividade do método, de 13 anos. Igualmente, ocorreu com o conteúdo da clorofila e a transparência que permaneceram com o mesmo nível de melhoramento. No Reservatório Eau Galle, a carga externa não foi reduzida ou eliminada, motivo pelo qual o tratamento foi efetivo só por um ano no controle do fósforo hipolimnético, mas, não teve efeito no controle da biomassa algal nem na concentração do fósforo epilimnético, pela contínua carga externa.

### **6.3 Papel do fósforo na eutrofização dos sistemas aquáticos**

O processo de eutrofização de lagos e reservatórios causado pela crescente introdução de nutrientes inorgânicos (particularmente fósforo), provenientes de esgotos das cidades, resíduos industriais e fertilizantes agrícolas, é um fenômeno comum em lagos do mundo todo. As consequências da eutrofização nos sistemas aquáticos são principalmente as seguintes: aumento da biomassa e da produção primária de fitoplâncton, diminuição da diversidade de espécies, diminuição da concentração de oxigênio, diminuição da transparência da água, aumento da concentração iônica, aumento de fósforo no sedimento e aumento da frequência de florescimentos de cianofíceas (TUNDISI, 1986).

Os esforços para melhorar a qualidade da água de reservatórios no sentido de impedir os florescimentos fitoplânctônicos, através do manejo do fósforo, geralmente focalizam as fontes externas. A liberação de fósforo do sedimento para a coluna da água é pouco considerada em conta no manejo direto, por razões logísticas e econômicas, apesar de existir uma variedade de técnicas de recuperação (drenagem, remoção do sedimento, inativação

química do fósforo, oxidação do sedimento e aeração do hipolímnio) que tem sido aplicadas com sucesso (COOKE et al., 1986).

A contribuição da carga interna do fósforo, isto é, aquela liberada do sedimento para a coluna de água, muitas vezes pode exceder a carga externa. WELCH (1988) tem demonstrado que a retroalimentação do sedimento pode retardar as respostas aos esforços de recuperação aplicados em um lago. Programas paralelos de redução de carga externa e a manipulação das condições físicas e químicas de um lago podem ser úteis para reduzir o grau de eutrofização do mesmo e acelerar a sua recuperação.

A eutrofização é considerada como um incremento da produção autotrófica de matéria orgânica particulada e dissolvida, dentro das águas lênticas, devido ao extensivo uso de nutrientes inorgânicos pelo homem. É o processo que resulta em um aumento de nutrientes essenciais para o fitoplâncton e macrófitas aquáticas, principalmente nitrogênio, fósforo e carbono. Seu efeito perturbador é bem caracterizável e quantificável em relação aos inumeráveis processos que caracterizam a dinâmica dos ecossistemas comprometidos. Os problemas decorrentes da eutrofização podem ser de ordem prática, como são os diversos inconvenientes vinculados à qualidade da água potável (sabor, cor e odor derivados da excessiva presença de algas) ou que afetam o seu tratamento (obstrução de filtros, variações de pH, etc.) (MEHNER & BENNEDORF, 1995)

A eutrofização pode ser considerada como uma reação em cadeia de causas e efeitos bem abrangentes, cuja característica principal é a quebra da estabilidade do ecossistema, denominada homeostasia. A homeostasia em ecossistemas aquáticos caracteriza-se pelo equilíbrio existente entre a produção de matéria orgânica e seu consumo, ou seja, a decomposição.

Com o rompimento do estado de equilíbrio devido à eutrofização, o ecossistema passa a produzir mais matéria orgânica do que é capaz de consumir e decompor e esse desequilíbrio ecológico é acompanhado de profundas mudanças no metabolismo de todo o ecossistema (MARGALEF, 1983).

A eutrofização, segundo MARGALEF (1983), caracteriza um estado de tensão, acelerando os ciclos de nitrogênio e fósforo, eliminando nitrogênio em excesso para a atmosfera e fósforo e carbono para o sedimento.

O processo de eutrofização, que se acelerou muito nos países desenvolvidos nos últimos anos, denomina-se eutrofização cultural.

No Brasil, existem exemplos de muitos casos de eutrofização cultural, sendo típicos o lago Paranoá (Brasília), a lagoa de Pampulha (Belo Horizonte) e a lagoa do Taquaral (Campinas). Além disso, muitas represas no Estado de São Paulo, próximas ou não de grandes centros urbanos, apresentam um avançado estado de eutrofização.

Segundo TUNDISI (1986) no Estado de São Paulo, as principais causas da eutrofização são as seguintes: despejos de esgotos domésticos, despejos industriais e detergentes, despejos de resíduos de atividades agrícolas (fertilizantes, cinzas), poluição do ar e queda de material da atmosfera (em forma de partículas ou com água de chuva).

O processo de eutrofização nas represas constitui, sem dúvida, um filtro ecológico muito seletivo com relação à diversidade e sucessão de espécies. As modificações globais que ocorrem, produto da eutrofização, são, entretanto, reguladas por uma série de fatores e, um dos mais importantes, é o tempo de residência da água na represa, o qual funciona como um sistema de controle da biomassa e da concentração de nitrogênio e fósforo.

O processo de eutrofização e a sua evolução dependem, portanto, das características básicas de funcionamento das represas e de sua capacidade reguladora.

Para este trabalho, apesar de ter sido a água dos aquários previamente enriquecida no tanque matriz para se conseguir os efeitos de uma água eutrofizada, rica em algas cianofíceas, não se alcançou o objetivo desejado, já que o grupo das clorofíceas foi o mais abundante, devido, possivelmente, à quantidade de nitrogênio e fósforo que foi adicionada à água, que apesar de ter sido elevada, não causou desajuste na relação N:P,

a qual é de 7:1, permitindo o desenvolvimento destas. Não obstante, o ensaio teve valor, porque se pode constatar o processo de coagulação, floculação e precipitação, tanto das algas como do fósforo, com o sulfato de alumínio.

Pode-se também explicar, pelo exposto acima, o fato das algas do aquário 2, que foi tratado com sulfato de cobre, não terem morrido imediatamente (como se pode apreciar nos resultados das análises de clorofila), depois da aplicação do sulfato de cobre, já que muitas clorofíceas principalmente *Oocystis*, apresentam resistência a dosagens de sulfato de alumínio que são tóxicas para cianofíceas. Nas fotografias dos aquários 1 e 2, podem ser facilmente visualizados o processo de floculação e precipitação das algas no aquário 1, tratado com sulfato de alumínio, e a transparência da água que se faz maior a cada dia. Também, pode-se observar a permanente turvação no aquário 2, tratado com o sulfato de cobre.

Em geral, nos lagos brasileiros sujeitos à eutrofização, observa-se uma sucessão característica de gêneros de algas cianofíceas, na medida em que o lago fica mais eutrofizado. As primeiras algas indicadoras da existência de eutrofização são as cianofíceas fixadoras de nitrogênio, como *Anabaena* ou *Aphanizomenon* (filamentos que possuem heterocistos). Mais tarde, ao intensificar-se o processo da eutrofização, estes gêneros são substituídos por *Microcystis*, cianofíceas que não fixam nitrogênio do ar. A aparição inicial das algas fixadoras de nitrogênio se deve ao fato de que o processo de floração se inicia quando o fósforo deixa de ser limitante, embora o nitrogênio ainda o seja. Mais tarde, o nitrogênio também alcança concentrações nas quais deixa de ser limitante, permitindo a proliferação de *Microcystis* (BRANCO, 1984).

Em resumo, a eutrofização é um processo dinâmico, no qual ocorrem profundas modificações qualitativas e quantitativas nas comunidades aquáticas, nas condições físicas e químicas do meio e no nível de produção do sistema, podendo ser considerada uma forma de poluição.

#### 6.4 Toxicidade do alumínio aos organismos aquáticos

A aplicação do sulfato de alumínio em lagos tem aumentado popularmente como ferramenta para o controle das florações algais, produto da eutrofização. Este processo resulta em uma metodologia dirigida a diminuir as altas concentrações do fósforo em lagos e pequenos reservatórios. Porém, a popularidade do método, atribuída à redução imediata das concentrações do fósforo em lagos, tem enganado muitos gerenciadores de lagos, os quais vêem no tratamento com sulfato de alumínio uma panacéia (KENNEDY & COOKE, 1982).

O uso de sulfato de alumínio tem o potencial de criar condições tóxicas, como aquelas de lagos acidificados. Todas as formas de alumínio tem maior ou menor potencial nocivo ou efeito tóxico. As formas solúveis são tóxicas para as células, enquanto os flocos grandes podem acumular-se na superfície das células e produzir danos, por exemplo, a hiperplasia nas brânquias dos peixes. Em quase todos os casos, o tratamento com alumínio tem provocado mudanças físicas e químicas no meio e muitas vezes, mudanças negativas na biota, diminuindo a biomassa algal (COOKE et. al 1993), sendo estas mudanças negativas para a biota como um todo, embora, positivas no controle dos florescimentos algais nos lagos.

PILLSBURY & KINGTON (1990), trabalhando com diferentes espécies de algas, como *Asterionella ralfasil*, *Arthrodesmus indentatus*, *Staurastrum loginpes* e outras espécies, demonstraram que a toxicidade do sulfato de alumínio, como um "pulso", pode mudar drasticamente a sucessão algal em lagos moderadamente ácidos, existindo porém uma correlação negativa entre o alumínio e a abundância algal. As concentrações de alumínio livre e o pH estão fortemente correlacionados e a presença deste metal pode inibir o crescimento de algumas espécies do fitoplâncton, pela redução da quantidade de fósforo dissolvido disponível ou por efeito tóxico direto.

As modificações ambientais provenientes do tratamento da água com sulfato de alumínio podem resultar em mudanças na estrutura e na dinâmica de um ecossistema.

Em águas com baixa ou moderada capacidade neutralizante de ácido (ANC), a adição de alumínio, mesmo em baixas concentrações, (menores que 10 mg/l) produz uma diminuição do pH, levando ao aparecimento de formas solúveis e tóxicas de alumínio, incluindo  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Al}^3$ . Isto impede a utilização de sulfato de alumínio nas águas moles (DRISCOLL & SCHENER, 1990). Este problema pode ser diminuído, adicionando-se substâncias "tampão", como o aluminato de sódio, que pode manter o pH no intervalo 6-8 e que é excelente na adsorção do fósforo (COOKE, et al., 1993)<sup>2</sup>. Para KENNEDY & COOKE (1982), o limite superior seguro de concentração de alumínio dissolvido com respeito à toxicidade é 50 µg/l, na faixa de pH entre 5,5 a 9,0

### **6.5 Controle das florações algais com sulfato de cobre**

A explosão de florações de microalgas que ocorrem frequentemente em reservatórios decorrentes da introdução do nutriente fósforo em quantidades excessivas por atividades antrópicas, tem causado inúmeros problemas, principalmente quando ocorre a proliferação de algas cianofíceas que causa sérios problemas na água utilizada para geração de energia e lazer e apresenta alto potencial de risco de doenças em suprimentos de água de abastecimento, já que alguns gêneros de cianofíceas são conhecidos por produzir dois tipos de toxinas intracelulares: neurotoxinas (anatoxin-a) produzida por *Anabaena* spp. e hepatotoxinas (microcystin-LR) produzida por *Microcystis* spp (ANGELINE, et al. 1995).

Os órgãos responsáveis pelo abastecimento de água das comunidades procuram eliminar essas proliferações com o emprego de algicidas, como o sulfato de cobre, como é observado nos reservatórios do Brasil. O sulfato de cobre, como algicida, é empregado em concentração de 0,3mg/l em águas com alcalinidade inferior a 50mg/l de ( $\text{CaCO}_3$ ). Quando a alcalinidade é superior a 50 mg/l de ( $\text{CaCO}_3$ ), aplica-se de 2,0 a 5,0 mg/l. Esta concentração é calculada em função de uma faixa de 30 cm a partir da superfície (BRANCO, 1986).



A toxicidade do cobre sobre a vida aquática estende-se desde as bactérias até os peixes (DAMATO et al. (1989).

Segundo ANGELINE et al. (1995), o sulfato de cobre controla os blooms de cianofíceas, inibindo completamente as funções da célula, o que induz ao lisis celular e, conseqüentemente, à liberação das fitotoxinas produzidas pelas cianofíceas, incrementando a concentração de MCLR (microcystin - LR) dissolvida no ambiente aquático, já que a MCLR permanece na célula até que esta sofra lisis. A MCLR é a hepatotoxina mais comumente reportada e causadora potencial de muitos problemas de doenças crônicas humanas, como a hepatoenterite, por sua presença na água para beber. A concentração de MCLR dentro das células do fitoplâncton e a que é liberada pelo fitoplancton na água são chamadas, respectivamente, de endo MCLR e exo MCLR.

Embora os humanos não consumam cianofíceas diretamente, eles podem ser regularmente expostos a dosagens subletais de exo-MCLR em águas para beber, derivadas de lagos e reservatórios que tem sido tratados com sulfato de cobre para o controle dos problemas aparentes do fitoplâncton.

A vida média estimada da exo-MCLR liberada por densos blooms de cianofíceas encontra-se na faixa 0,5 ( $\pm$  0,1) a 1,6 dias. A endo-MCLR apresenta resistência dentro da célula em decomposição de até cerca de 26 dias.

Em resumo, os algicidas trabalham por ação tóxica direta na célula e são efetivos somente durante um breve período (dias), enquanto o ingrediente ativo tóxico (cobre) está presente na coluna da água.

A precipitação - inativação do fósforo para combater as florações algais não é um tratamento algicida. Este proporciona longos períodos no controle da biomassa algal pela redução significativa do suprimento de um nutriente essencial, ao invés do envenenamento da célula, e é efetivo por anos. Além disso, o sulfato de alumínio também, controla os blooms de cianofíceas por coagulação e sedimentação das células. Porisso, a endo-MCLR vai persistir e decompor dentro das células de *Microcystis*

coaguladas, antes de se iniciar a liberação para a coluna de água. Assim sendo, o sulfato de alumínio apresenta-se como o mais apropriado método para o controle de blooms de cianofíceas que contém Microcystin-LR na água para beber em comparação a qualquer algicida.

Por esta razão, seria mais importante adotar ações que eliminassem as causas, ou seja, a eliminação do fósforo dos efluentes e / ou através da precipitação-inativação deste elemento nos lagos e reservatórios.

## 7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados da presente concluiu-se que:

- A utilização de sulfato de alumínio para a remoção do fósforo das águas apresenta-se, sim, como um método em potencial para tal fim, já que com ele se alcançaram remoções maiores que 80%;

- Para cada dosagem de coagulante, existe um pH de coagulação com o qual se obtém a melhor remoção de fósforo, por coagulação, floculação e sedimentação. Com os valores do pH de coagulação entre 6,5 e 6,8 obtêm-se os melhores resultados de remoção de fósforo (maiores que 85%) para as condições aqui testadas;

- Dosagens elevadas de sulfato de alumínio, não necessariamente proporcionam os mais altos valores de remoção de fósforo, observando-se muitas vezes o efeito inverso;

- A dosagem de sulfato de alumínio e o pH de coagulação são determinados ou dependem da alcalinidade da água. Por sua vez, a remoção do fósforo é determinada pela dosagem de sulfato de alumínio e o pH de coagulação;

- A utilização de sulfato de alumínio em água eutrofizada (aquário 1) confirmou a eficiência deste coagulante para a remoção do fósforo e da biomassa algal;

- Nas condições experimentais adotadas e para a coluna da água a porcentagem de cobre remanescente no aquário 2 é muito maior que a do

alumínio remanescente no aquário 1, mostrando, por tanto, que o cobre é menos indicado para ser utilizado no controle algal;

- O efeito do sulfato de alumínio sobre a biomassa algal, deu-se imediatamente após a aplicação, removendo 100% das algas e permanecendo nesta situação durante todo o período do ensaio (34 dias).

- O efeito do sulfato de cobre, sobre a biomassa algal ocorreu de uma forma mais gradual, obtendo-se 100% de remoção das algas após 12 dias e recuperando, gradualmente, o teor da clorofila; logo a seguir.

## 8. RECOMENDAÇÕES

Em trabalhos futuros, deve ser avaliado o comportamento do sulfato de alumínio na remoção do fósforo em pequenos reservatórios eutrofizados e com florações de cianofíceas, para se ter um melhor conhecimento do processo de coagulação e precipitação destas algas.

Seria prudente realizar um trabalho com um tempo de acompanhamento maior das características físicas, químicas e biológicas, tanto na coluna da água como no sedimento, de um pequeno reservatório eutrofizado tratado com sulfato de alumínio para a remoção do fósforo, o que permitiria um melhor entendimento do processo de remoção e inativação do fósforo.

Realizar diagramas de coagulação do alumínio para a remoção de fósforo da água a ser tratada, já que os diagramas, além de permitir visualizar melhor as regiões de maior remoção do fósforo, dependentes do pH de coagulação ou da alcalinidade remanescente, permitem fazer-nos uma análise custo-benefício, quanto à dosagem necessária do sulfato de alumínio para alcançar determinada remoção de fósforo, uma vez que se pode conseguir uma boa remoção, tanto com uma dosagem alta de coagulante, como por uma baixa, dependendo do pH de coagulação.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, American Public Health Association (1985). **Standard Methods for Examination of Water and Waste**, 16 th. edition - APHA AWWA WPCF.
- ANGELINE, K.Y., PREPA, E.E. & SPINK, D. (1995). Chemical control of hepatotoxic pytoplankton blooms implications for human health. **Wat. Res.** Elsevier Science Ltd. Vol.29, N° 8, p. 1845-1854.
- AUER, M.T., JOHNSON, N.A, PENN, M.R. & EFFLER, S.W. (1993). Measurement and verification of rates of sediment phosphorus release for a hypereutrophic urban lake. **Hydrobiologia**. 253, p. 301-309
- AZEVEDO NETTO, J.M. et al. (1987). **Técnicas de abastecimento e tratamento de água**. 2ª Ed., São Paulo, CETESB, 951pp.
- BATALHA, B.H.L. (1986). Padrões de qualidade da água para consumo humano. In Brasil. Ministério das Minas e Energia, ed. **Curso de controle da poluição na mineração**: alguns aspectos. MME, Salvador, V.1, p.35 - 53
- BOLIER, G. KONING de, M.C.J., SCHMALE, J.C. & DONZE, M. (1992). Differential luxury phosphate response of planktonic algae to phosphorus removal. **Hydrobiologia**, 243/244, p. 113-118.

- BRANCO, S.M. (1986). Poluição das águas: definições, parâmetros de avaliação, monitoramento. In: Brasil. Ministerio das Minas e Energia, ed. **Curso de controle de poluição na mineração**: alguns aspectos. MME, Salvador, V. 1, p. 55 - 60.
- BRANCO, S.M. (1986). **Hidrobiología Aplicada a Engenharia Sanitária**, São Paulo, CETESB/ASCETESB, Barcelona, 616 pp.
- BRANCO, S.M. (1984). **Limnologia Sanitária, Estudio de la polucion de aguas continentales**. CETESB, São Paulo, p. 27-31
- CALIJURI, M. do C. (1988). **Respostas fisiológicas da comunidade fitoplanctônica e fatores ecológicos em ecossistemas com diferentes estágios de eutrofização**. Tese de Doutorado. EESC.USP.
- CARMOUZE, J.P. (1994). **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos**, fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. Editora FAPESP, São Paulo, p. 39-42.
- COOKE, G.D., WELCH, E.B., PETERSON, S.A. & NEWROTH, P.R. (1986) **Lake and Reservoir Restoration**. Butterworths, Boston, 392 pp.
- COOKE, G.D., WELCH, E.B. & MARTIN. A.B. (1993)<sup>1</sup>. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia*, 253, p.323- 335.
- COOKE, G.D, WELCH ,E.B, PETERSON, S.A. & NEWROTH, P.R. (1993)<sup>2</sup>. **Restoration and Management of Lakes and Reservoirs**, Lewis Publishers, 2nd ed., 548 pp.

- DAMATO, M., BEYRUT, Z., NEGRÃO, J.L., DORNELLES, C. & ROCHA, A.A. (1989). O sulfato de cobre como agente tóxico, *Ambiente*, Vol. 3, nº. 1, p.26-30
- DAIGER, G.T., & SIGMUND, T.W. (1991). Design and Operation of Chemical Phosphorus Removal Facilities. In: *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater*, p.111-139
- DIAMAPOLUS, E. & BENEDEK, A. (1984). Aluminum hydrolysis effects on phosphorus removal from waste water. *Journal WPCF*, vol. 56, N<sup>o</sup> 11, pg.1165 - 1172
- DI BERNARDO, L. (1993). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Vol.1, ABES, Rio de Janeiro.
- DI BERNARDO, L. (1995). *Algas e suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento*. ABES, Rio de Janeiro
- DIEDERIK, T. & BOERS, P.C.M. (1994). Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading, *Hydrobiologia*, 275/276, p. 379-389
- DRISCOLL, C.T. & SCHENER, D.D. (1990). The Chemistry of aluminum in the environment. In: *Geochem. Health*. 12. p.28-49.
- EPA 625/1-7600IA, Environmental Protection Agency (1976). *Process design manual for: Phosphorus Removal*. Cap. 2, 3, e 9.
- FORSBERG, C. (1989), Importance of sediments in understanding nutrient cyclings in lakes. *Hydrobiologian*, 176/177, p.263-277.



- FURNAS, M.J. (1992). The behavior of nutrients in tropical aquatic ecosystems. In: CONNELL, D.W. & HAWKER, D.W., Eds. ***Pollution in tropical aquatic systems***. C.R.C, Press, Inc., London, 252 pp
- GOLTERMAN, H.I., CLYMO, R.S. & OHNSTAO, M.A.M. (1978). ***Methods for physical and chemical analysis for fresh water***. 2 ed. 1BP. Handbook n° 8. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 213 pp.
- HSU, P.H (1975). Precipitation of phosphate using aluminum salt. ***Water Res.*** 9, 1155.
- JARDIM, W.F., KONIG, A. & PARSON, H.W. (1984). Toxidez de cobre em micro-organismos: a necessidade da especiação química, ***Química nova***, Vol. 7, n° 3, p. 138-140
- JAMES, W.F., BARKO, J.W. & TAYLOR, W.D. (1991). Effects of alum treatment on phosphorus dynamics in a north-temperate reservoir, ***Hydrobiologia*** 215, p. 231-241
- JENKIS, D. & HERMANOWICZ, S.W. (1991). Principles of Chemical Phosphate Removal. In: ***phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater***, p. 91-108
- JORGENSEN, S.E. & VOLLENWEIDER, R. A. (1989), (eds.). ***Directrices para la gestión de lagos***, Vol.1, Principios Generales sobre Gestión de lagos. ILEC, UNEP, 176 pp.
- JORGENSEN, S.E. & VOLLENWEIDER, R.A. (1989), ***Problemas de lagos y reservorios***. In *Directrices par la gestión de lagos*, Vol. 1, p. 27 -32

- KENNEDY, R. H. & COOKE, G.D. (1982). Control of lake phosphorus with Aluminum sulfate; Dose, determination and application techniques. ***Water Resources Bulletin*** 18. p.389-395
- LEITE, L.M. (1989). Remoção química de fosfatos em efluentes de ETEs e o comportamento do precipitado formado em condições anaeróbias. ***Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***. Belém 17-22 de setembro. vol.2, tomo I, pg. 378-388.
- MARGALEF, R. (1983). ***Limnología***, Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 1010 pp.
- MEHNER, T. & BENNDORF, J. (1995) Eutrophication - a summary of observed effects and possible solutions, ***J. Water SRT - Aqua***, Vol. 44, Suppl. 1, p. 35-44.
- NUSCH, E.A. (1980). ***Comparison of different methods for Chlorophyll and Phaeopigment determination***. Arch. hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., V. 14, p.14-36
- OVERBECK, J. (1989). ***Conceptos sobre ecossistemas***. In: Directrices para la gestión de lagos, Vol. 1, Principios generales sobre gestión de lagos. ILEC, UNEP, p. 33-42
- PILLSBURY, R.W. & KINGTON, J.C. (1990). The pH, independent effects of aluminum on culture of phytoplankton from an acidic Wisconsin Lake, ***Hydrobiología*** 194: 225 - 233
- SEDLAK, R. (1991). ***Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal wastewater***, Principles and Practice, 2nd ed., 240 pp.

- STRASKRABA, M. (1986). Ecotechnological measures against Eutrophication, *Limnological* (Berlin), Vol. 17, N<sup>o</sup> 2, p. 237-249.
- TUNDISI, J.G. (1986). Limnologia de represas artificiais. *Boletim de Hidráulica e saneamento*. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Boletim n<sup>o</sup> 11. 41 pp.
- WELCH, E.B., MICHAUD, J.P. & PERKINS, M.A. (1982). Aluminum, control of internal phosphorus loading .in a shallow lake. *Water Resources*, Bulletin, Vol.18, N<sup>o</sup>6, p. 929-936
- WELCH, E.B. (1988). In-lake eutrophication control: Progress and limitations, in *Water pollution Control: in Asia*, IAWPRC, p. 37-43
- WELCH, E.B. & SCHRIEVE, G.D. (1994). Alum treatment effectiveness and longevity in shallow lakes, *Hydrobiologia* . 275/276, p. 423-431.
- WETZEL, R.G. (1981). *Limnologia*. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, p 194-221.