



Revista AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica

Volúmen 1, número 3, año 2007 ISSN 0718-378X
PP

ESTUDO COMPARATIVO DE REMOÇÃO DE COR DE ÁGUAS PREPARADAS COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE DIFERENTES CARACTERÍSTICAS

COMPARATIVE STUDY OF COLORED WATER SAMPLES MADE UP OF
DIFFERENT HUMIC SUBSTANCES WITH DIFFERENT PROPERTIES

Sandro Xavier de Campos
Eny Maria Vieira
Eduardo Ribeiro de Azevedo
Tito José Bonagamba
Luiz Di Bernardo

ABSTRACT

The influence of the different characteristics of humic substances present in water with was studied in this work in order to observe the treatment performance by coagulation, flocculation and sedimentation. It was verified that the different molecular weights of the humic substances used to provide the same color (100 HU) in the samples of study waters influenced very much the efficiency of color removal. The removal of apparent color resulted higher for the water study prepared with the fraction of humic substances with biggest molecular weight (> 100 KDa). When comparing the results of color removal with those of nuclear magnetic resonance and infrared ray, it was observed that the higher the number of groups with the presence of the oxygen in the humic substances, the smaller was the efficiency of color removal for the same conditions of coagulation, flocculation and sedimentation.

Key Words: true color; humic substances; fractions of different molecular weights; removal of color.

II-Campos-Brasil-1

ESTUDO COMPARATIVO DE REMOÇÃO DE COR DE ÁGUAS PREPARADAS COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE DIFERENTES CARACTERÍSTICAS

Sandro Xavier de Campos

Químico. Professor Adjunto da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG-PR).

Mestre em Química Analítica (IQSC-USP) e Doutor em Hidráulica e Saneamento (EESC- USP)

Eny Maria Vieira

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

Eduardo Ribeiro de Azevedo

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo (IFSC – USP).

Tito José Bonagamba

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo (IFSC – USP).

Luiz Di Bernardo^(*)

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



(*) **Endereço:** Av. Trabalhador São-Carlense, 400 ; CEP: 13.566-590 ; São Carlos, Brasil-

E- mail:bernardo@sc.usp.br

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência de substâncias húmicas (SH) de diferentes características nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água. Verificou-se que diferentes massas molares das SH utilizadas para colorir as águas de estudo provocaram diferenças na eficiência de remoção da cor. A remoção da cor aparente foi maior para água preparada com a fração de SH de maior massa molar (> 100 kDa). Relacionando os resultados de remoção da cor com os obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN) e infravermelho (IV), verifica-se que quanto maior o número de grupamentos com oxigênio presentes na amostra de SH, menor foi a eficiência de remoção da cor para as mesmas condições de coagulação, floculação e sedimentação.

PALAVRAS- CHAVE: cor verdadeira; substâncias húmicas; frações de diferentes massas molares; remoção de cor

INTRODUÇÃO

A cor das águas naturais é provocada em grande parte pela presença de compostos orgânicos de origem vegetal, decompostos pela atividade de microrganismos, como também pode ser devido à presença de metais como, ferro e manganês (HAMMER & HAMMER Jr., 1996).

As substâncias húmicas (SH) são as causadoras da cor amarela ou marrom das águas (YAMADA, 2000). Estas substâncias podem interagir fortemente com uma variedade de oxidantes e desinfetantes que são usados para a purificação da água para consumo humano, particularmente o cloro. Quando as SH reagem com o cloro podem produzir trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs) e uma variedade de outros subprodutos de desinfecção (SPD). Subprodutos estes que tem mostrado causar câncer de bexiga e do trato digestivo em animais de laboratório.

As SH podem reagir com o ozônio e formar espécies radicalares em solução aquosa, como radicais hidroxilas (OH^\cdot), aldeídos, cetoácidos e ácidos carboxílicos que contribuem para biodegradabilidade do carbono orgânico contido na água. Se a formação desses produtos de oxidação não for apropriadamente controlada pode levar à formação de biofilmes e o reaparecimento de microrganismos no sistema de distribuição de água (SINGER, 1999). Como resultado dessas constatações a agência de proteção ambiental (EPA) dos Estados Unidos da América tem estabelecido níveis máximos de contaminação para quatro THMs e cinco HAAs em 80 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, em águas de abastecimento neste país (EPA, 1998).

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

Geralmente o primeiro mecanismo é dominante em valores de pH básicos e dosagens mais elevadas de coagulante, enquanto o segundo mecanismo, neutralização de carga, prevalece sob condições de pH ácidos e dosagens menos elevadas de coagulante (EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985; PADUA & DI BERNARDO, 1997). Desta forma a remoção das SH por coagulação depende da concentração do carbono orgânico dissolvido (DOC), tipo de coagulante, dosagem de coagulante, pH e principalmente a natureza química das SH.

Assim, estudos atuais envolvendo a remoção de SH necessitam de uma associação com técnicas analíticas para que seja possível um melhor entendimento sobre as características dessas substâncias e suas influências nas etapas de tratamento da água.

A ressonância magnética nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico de ^{13}C em estado sólido (RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido) e o infravermelho com transformada de fourier (IV) são técnicas que tem sido bastante utilizadas nos últimos anos na caracterização de SH. A RMN CP/MAS de

^{13}C em estado sólido e o IV são técnica semelhantes, onde sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf), em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra, sendo a absorção uma função de determinados núcleos da molécula.

As principais regiões de absorção por RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido e IV de grupamentos químicos para as SH são apresentadas na Tabela 1 e 2.

Tabela 1- Principais grupos funcionais detectados por RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido.

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

Tabela 2- Principais grupos de absorção no IV para SH.

FREQÜÊNCIA (CM ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3.395-3.400	estiramento OH ligado e estiramento N-H
2.930	estiramento CH alifático
1.705-1.716	estiramento C=O de acetona e de ácidos COOH
1.630-1.650	estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato COO⁻, estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias
1.510	deformação N-H de amida secundária e estiramento C=C dos aminoácidos
1.450	deformação C-H dos -CH₂ e -CH₃
1.420	estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos COOH e estiramento simétrico dos íons COO⁻
1.230	estiramento simétrico C-O e deformação OH dos COOH
1.125	estiramento C-O de álcoois, éteres, esteres e COOH
1.035	estiramento C-O de polissacarídeos

OBJETIVOS

- Comparar os resultados de ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, realizados com águas de mesma cor, preparadas com SH extraídas de turfa, de diferentes massas molares e, conseqüentemente, diferentes características estruturais.
- Determinar algumas das características estruturais das SH por meio das técnicas de RMN CP/MAS de ¹³C em estado sólido e IV e relaciona-las com os resultados encontrados.

PARTE EXPERIMENTAL

Extração das SH utilizadas

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

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

- diálise até teste negativo para cloretos com Ag NO_3 .

Fracionamento das SH em diferentes massas molares

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

Liofilização das amostras

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

Análises de Infra Vermelho (IV)

O espectrômetro de IV por transformada de Fourier utilizado foi o da marca Bomem MB-102. Para análise foram feitas pastilhas do material liofilizado de cada fração de diferente massa molar, na proporção de 1: 100 (1mg de amostra e 100 mg de KBr). Foram realizadas 16 varreduras com 4 cm^{-1} de resolução nos espectros obtidos.

Análises de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico de ^{13}C em estado sólido (RMN CP/MAS de ^{13}C em estado sólido)

As análises de RMN foram realizadas em espectrômetro VARIAN Unit INOVA operando a uma frequência de 100 e 400 MHz para ^{13}C e ^1H , respectivamente. A velocidade de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) utilizada foi de 6 kHz e o tempo de contato para polarização cruzada foi de 1 ms.

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

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

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

As águas de estudo foram preparadas adicionando-se as amostras de SH a água do poço artesiano da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), sendo suas principais características físicas e químicas apresentadas na Tabela 3.

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

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

ND- não detectável

Foi utilizado sulfato de alumínio líquido como coagulante, que possuía 7,28 % (em massa) de Al₂O₃ e massa específica igual a 1,304 g L⁻¹. Para variar o pH nos ensaios foram utilizadas soluções 0,1 M de NaOH e 0,1 M de HCl. Os ensaios foram realizados em equipamento de jarreste para as seguintes condições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros físicos adotados nos ensaios.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 5 e 6 apresentam as bandas de absorção no IV observadas em todas as frações de SH estudadas (>100kDa, 30-100 kDa e <30kDa) e as porcentagens dos principais grupos químicos verificados por meio dos dados obtidos por RMN CP/MAS de ¹³C em estado sólido.

Tabela 5 - Bandas de absorção na região do IV observadas nos espectros das frações das SH.

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

Tabela 6 - Resultados das porcentagens relativas obtidas por integração dos espectros de RMN CP/MAS de ¹³C em estado sólido em cada região química, para as frações de diferentes massas molares.

FRAÇÕES	% RELATIVA PARA CADA REGIÃO QUÍMICA (PPM)				
	0-45	45-90	90-162	162- 190	190-250
>100 kDa	20,5	14,0	48,31	8,2	8,9
30-100 kDa	25,3	24,7	33,8	8,4	7,7
<30 kDa	20,0	31,7	31,7	8,9	7,62

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados comparativos de remoção de cor, em porcentagem, para cada dosagem de coagulante em relação a faixa de pH de coagulação e para cada fração. Os valores da cor remanescente são uma média dos valores obtidos nos ensaios, dentro de cada faixa de pH estipulado.



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

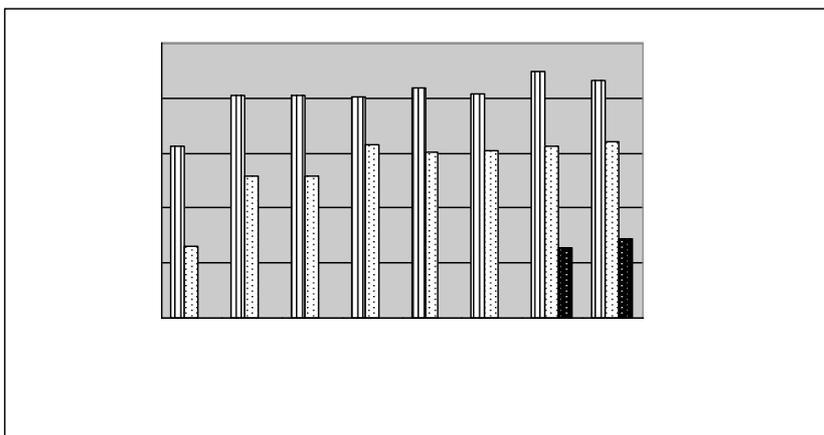


Figura 2- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH de coagulação entre 6,5 e 6,8 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$.

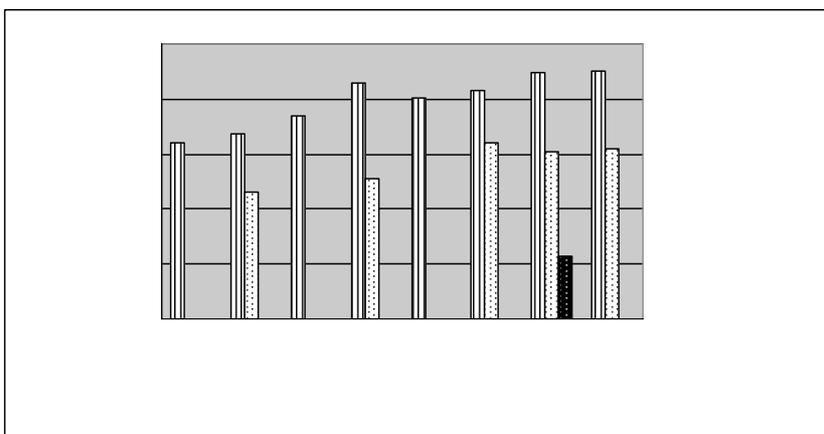


Figura 3- Porcentagem de remoção da cor aparente em relação a cada dosagem de coagulante, para SH de diferentes massas molares. Faixa de pH de coagulação entre 6,8 e 7,2 e $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$.

Verifica-se por meio dos resultados das Figuras 1, 2 e 3 que quanto maior a massa molar das SH utilizadas para da cor nas águas de estudo, maior foi a porcentagem de remoção, independente da concentração de coagulante e pH de coagulação. Relacionando esses resultados com os verificados nas Tabelas 5 e 6 verifica-se que nas frações de menor massa molar (30- 100 kDa, <30 kDa) a porcentagem de grupos químicos que possuem oxigênio em sua estrutura (éteres, metoxi, ácido carboxílico) é maior. Devido à presença desses grupamentos ocorre um aumento na densidade de cargas negativas diminuindo a eficiência do processo de coagulação e conseqüentemente é necessário uma maior concentração de coagulante.

CONCLUSÕES

Em função do trabalho realizado, verificou-se que SH de diferentes massas molares e, conseqüentemente, diferentes características estruturais, apresentam diferente comportamento durante as etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água. Quanto maior foi a porcentagem de grupamentos contendo oxigênio, na estrutura das SH empregadas para dar cor a água, maior foi a dificuldade de sua remoção. Estes resultados foram importantes para melhorar o entendimento a respeito da remoção de cor de águas, o que hoje torna-se muito relevante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HAMMER, M.J.; HAMMER JUNIOR, M.J. Water and wastewater technology. 3.ed. New Jersey, Prentice Hall, 216p. 1996.
- YAMADA, E.; DOI, K.; OKANO, K.; FUSE, Y. Simultaneous determinations of the concentration and molecular weight of humic substances in environmental water by gel chromatography with a fluorescence detector. Anal. Sci., v.16, p.125-129. 2000.
- SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. Wat. Sci. Tech., v.40, p.25-30. 1999.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disinfectants and disinfection by-products: final rule. Federal register., 63 (241) 69478. 1998.
- KRASNER, S.W.; AMY, G. Jar-test evaluations of enhance coagulation. Jour. AWWA, v.87, p.93-107. 1995.
- EDWARDS, A.; AMIRTHARAJAH, A. Removing color caused by humic acids. Jour. AWWA, v.77, p.50-57. 1985.
- PÁDUA, V.L.; DI BERNARDO, L. Emprego da mantas sintéticas no estudos de tratabilidade de água quimicamente coagulada. In: CONGRESSO BRASILEIRO

DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, Foz do Iguaçu, Anais. Rio de Janeiro, ABES. 1997.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Quim. Nova*, v.23, p.472-476. 2000.

DUARTE, M. B. O.; SANTOS, E. P. H.; DUARTE, A. P. Comparison between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes. *Anal. Chim. Acta*. v.442, p.155-164. 2001.

AGRADECIMENTOS

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