

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

Marie José Chéry Leal

**REMOÇÃO DE MATÉRIA HÚMICA AQUÁTICA, FERRO E
MANGANÊS DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO POR
MEIO DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO,
SEDIMENTAÇÃO E FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli.

Coorientador: Prof. Dr^a. Maria Angeles Lobo Recio

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Leal, Marie José Chéry

Remoção de matéria húmica aquática, ferro e manganês de águas para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas / Marie José Chéry Leal ; orientador, Flávio Rubens Lapolli ; co-orientadora, Maria Angeles Lobo Recio. - Florianópolis, SC, 2013.

159 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Substâncias húmicas aquáticas. 3. Ferro. 4. Manganês. 5. Filtração com membranas. I. Lapolli, Flávio Rubens. II. Recio, Maria Angeles Lobo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Marie José Chéry leal

**REMOÇÃO DE MATÉRIA HÚMICA AQUÁTICA, FERRO E
MANGANÊS DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO POR
MEIO DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO,
SEDIMENTAÇÃO E FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de junho de 2013.

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Curso

Prof., Dr. Flávio Rubens Lapolli
Orientador

Prof.^a Dr.^a María Angeles Lobo
Recio, Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício Luiz Sens
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Fernando Soares Pinto
Sant'Anna
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof.^a Dr.^a Miriam Cristina Santos
Amaral
Universidade Federal de Minas
Gerais

Prof.^a Dr.^a Lucila Adriani Coral
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná

Este trabalho é dedicado aos meus
pais André, *in memoriam*, e Elsa.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo apoio que me transmite mesmo a distância, e os cuidados que sempre me professa. Ao meu pai que mesmo tendo partido há vários anos, me deixou os melhores ensinamentos com o seu exemplo de dedicação, honestidade e responsabilidade.

À minha irmã Olga, que sempre me apoia e torce por mim.

Ao professor Dr. Flávio Rubens Lapolli e à professora Dr^a. Maria Ângeles Lobo Recio pela amizade, carinho, incentivo e orientação.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental por permitir-me realizar o curso de mestrado.

À Habitusul Empreendimentos Imobiliários LTDA, que gentilmente forneceu a água bruta e as instalações para a realização dos testes de jarros, especialmente a Luiz Fernando Lemos, Fabiana Valois Thiesen, Camila Haiml, Deoclésio e Tiago.

À Koch Membrane Systems, em particular à Isadora A. Nagaoka, pelo empréstimo do equipamento para os testes com as membranas planas, e pela atenção constante.

Ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente, LEMA, do Departamento de Engenharia Química, pelo empréstimo do espectrofotômetro UV-Vis, e especialmente a Maria Rita, Ana Paula, e Micheline pela amizade.

Ao Vitor pela sua ajuda, paciência e boa disposição, sempre.

Aos colegas do LAPOA, em especial a Luis, Bruno e Carolina, pela sua ajuda nos testes de COD.

A todos os colegas da pós-graduação, em especial a Lucila, Jossy, Cristiane, Marcelo, Tiago, Dámaris, Ronaldo, Fernanda, Caroline, Pauline, Lorena, Wanderli, Juliana e Marina, pela ajuda todas as vezes que precisei, e por tornar agradável este período. À professora Maria Eliza Nagel pelo apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fornecimento da bolsa de mestrado mediante o programa PEC-PG, e pelo apoio financeiro da pesquisa através do Edital Universal 2011.

Aos membros da banca pela atenção e pelas contribuições para a melhoria deste trabalho.

A todas as pessoas que trouxeram momentos de felicidade, e ficaram do meu lado nos momentos difíceis, durante o mestrado, e pelas quais consegui chamar este pedacinho de terra de lar, (mesmo que alguns deles já tenham ido embora), Andrea, Annie, Boris, Diogo, Irta, Jowanka, Leticia, Lucila, Mateus, Pilar, Raquel, Renzo M., Ricardo e Tiago Vitor.

Às minhas tias e meus primos que sempre me enchem de ânimo.

À Tuany, Rita, Fernanda, Fátima, Cleidi e Edinho, pelos momentos de reflexão.

À Ana Maria, Elsa, Lili, Guga, Andrea, Vivi, Oscar M., Carlos Z., Dennis, que mesmo à distância me enviam o seu carinho e apoio, e torcem por mim em cada nova etapa da minha vida.

À galera colombiana em Florianópolis, especialmente à Adriana, Juan Pablo, Vladi e Renzo.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, e para meu crescimento pessoal e profissional.

A Deus pela vida e por colocar no meu caminho pessoas maravilhosas.

A viagem não acaba nunca. Só os viajantes acabam. E mesmo estes podem prolongar-se em memória, em lembrança, em narrativa.

(José Saramago)

RESUMO

A água destinada ao abastecimento pode ser obtida de fontes superficiais ou subterrâneas, sendo necessário o seu tratamento para remover substâncias que possam causar rejeição por parte das pessoas ou problemas de saúde para a população. Dentre as substâncias que devem ser removidas das águas destinadas ao consumo humano, se encontram as substâncias húmicas aquáticas, o ferro e o manganês. A matéria húmica aquática, além de produzir cor, odor e sabor na água, pode ocasionar a formação de trihalometanos que apresentam riscos para a saúde. O ferro e o manganês também podem alterar as propriedades organolépticas da água e, em concentrações elevadas, causar problemas de saúde. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção de ferro, manganês e substâncias húmicas em água superficial e água subterrânea, por meio de um sistema que inclui etapas de coagulação, floculação e sedimentação, seguidas de filtração com membranas de ultrafiltração ou nanofiltração.

O coagulante, escolhido mediante ensaios em *jar test*, foi o policloreto de alumínio, e as condições de mistura rápida e floculação foram ajustadas para obter melhor qualidade da água com menores dosagens de coagulante. A água clarificada foi submetida a filtração com membranas. Com as membranas de nanofiltração foram obtidas remoções quase completas de ferro dissolvido, e altas para substâncias húmicas (superiores a 96% medidas como absorbância ao UV_{254nm} e superiores a 88% medidas como COD). Com as membranas de ultrafiltração foram obtidas remoções de 99% de ferro dissolvido, e elevadas para substâncias húmicas (superior a 90% medidas mediante absorbância ao UV_{254nm} e próxima a 80% medida como COD). No caso do manganês dissolvido as remoções obtidas foram baixas. Para a água da ponteira (em que os valores da água bruta foram superiores ao limite estabelecido para água potável), com a membrana de ultrafiltração a remoção chegou a 27%, e com a membrana de nanofiltração atingiu-se uma remoção próxima a 50%, encontrando-se este último valor obtido dentro dos limites da legislação.

Considerando a remoção de contaminantes assim como as características de fluxo de permeado, a filtração utilizando membranas de nanofiltração precedida de coagulação, floculação e sedimentação, apresentou-se como uma boa alternativa no

tratamento de água contendo substâncias húmicas de baixo peso molecular, ferro dissolvido e com moderada quantidade de manganês dissolvido presentes.

Palavras-chave: substâncias húmicas aquáticas, ferro, manganês, coagulação, filtração com membranas.

ABSTRACT

Potable water supply can be obtained from surface and groundwater sources. However, water treatment is required in order to remove substances that can cause human diseases and conditions. Some of the substances to be removed are aquatic humic matter, iron and manganese. Aquatic humic matter not only produces color, taste and odor to water, but also can form trihalomethanes which are very harmful to human health. Iron and manganese can also alter the organoleptic properties of water causing health conditions when found in high concentrations. This research is aimed at studying the removal efficiency of iron, manganese and humic substances in surface water and groundwater by a system consisting of a coagulation - flocculation - sedimentation process, followed by ultrafiltration or nanofiltration. For clarification, polyaluminium chloride was chosen as the coagulant by jar test, and the conditions of rapid mixing and flocculation were adjusted to obtain the best water quality at lower dosages. The clarified water was treated by filtration membranes. The removal capacity of humic acids by nanofiltration was greater than 88% in terms of dissolved organic carbon and greater than 96% in terms of absorbance UV_{254nm} . By ultrafiltration the removal capacity was in terms of dissolved organic carbon greater than 80% and greater than 90% in terms of absorbance UV_{254nm} . Iron co-removal was very effective, exceeding 99% in all cases. Removal of manganese for groundwater was 53% and 27%, for nanofiltration and ultrafiltration respectively and 5% with both of the membranes for lake water, possibly due to its limited capacity to form complexes with humic substances.

The level of removal of contaminants as well as the permeate flow characteristics, suggests that the nanofiltration preceded by coagulation, flocculation and sedimentation is a good alternative for treatment of waters with high levels of humic substances and dissolved iron, with moderate concentrations of dissolved manganese.

Keywords: aquatic humic substances, iron, manganese, coagulation, membrane filtration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de formação das substâncias húmicas	36
Figura 2. Esquema de formação das substâncias húmicas	36
Figura 3. Carbono orgânico particulado e dissolvido em águas naturais.	39
Figura 4. (a) Modelo proposto por Schulten (1995) da estrutura dos ácidos húmicos. (b) Modelo hipotético da estrutura dos ácidos fúlvico e húmico proposto por Thurman (1985).	40
Figura 5. Espectro UV típico das substâncias húmicas em água natural.	44
Figura 6. Diagramas de espécies químicas de ferro e manganês.....	48
Figura 7. Intervalos de tamanho de partículas aquosas.	53
Figura 8. Coagulação por arraste de partículas.	57
Figura 9. Modelo esquemático de filtração frontal e filtração tangencial.....	62
Figura 10. Configurações de módulos de membranas.....	63
Figura 11. Acumulação de materiais na superfície da membrana com operação tangencial	68
Figura 12. Locais de coleta de amostras de água	69
Figura 13. Equipamento <i>Jar Test</i> para realização dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação.	74
Figura 14. Fluxograma dos testes de filtração com membranas.....	77
Figura 15. Equipamento em escala de bancada para filtração com membranas planas.....	77
Figura 16. Espectro UV-Vis para amostras provenientes da água do lago e água da ponteira.....	82

Figura 17. Aspectos visuais das amostras de água de lago e de água de ponteira	84
Figura 18. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando cloreto férrico como coagulante.	89
Figura 19. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando sulfato de alumínio como coagulante.	90
Figura 20. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando policloreto de alumínio como coagulante.	91
Figura 21. Diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando cloreto férrico como coagulante.	93
Figura 22. Diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando policloreto de alumínio como coagulante.	94
Figura 23. Remoções de cor aparente, turbidez, ferro, manganês, COD e absorvância ao UV _{254 nm} para água do lago com as condições de coagulação selecionadas	106
Figura 24. Remoções de cor aparente, turbidez, ferro, manganês, COD e absorvância ao UV _{254 nm} para água da ponteira com as condições de coagulação selecionadas	107
Figura 25. Fluxo de permeado (L/m ² -h) em função da pressão (bar) a 25°C.	109
Figura 26. Remoção de contaminantes com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração para água do lago.	113
Figura 27. Remoção de contaminantes com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração par a água da ponteira.	114

Figura 28. Decréscimo do fluxo de permeado em função do tempo para água sedimentada e água bruta utilizando as membranas de NF e UF.....	123
Figura 29. Decréscimo do fluxo de permeado em função do tempo para água do lago bruta e sedimentada, utilizando as membranas de nanofiltração.....	124
Figura 30. Fotografias das membranas de nanofiltração após uso com (a) água bruta do lago e (b) água coagulada e sedimentada do lago	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores reportados para a relação E_4/E_6 para ácidos húmicos e fúlvicos.....	46
Tabela 2. Métodos de remoção de substâncias húmicas	47
Tabela 3. Processos de separação por membranas	61
Tabela 4. Características das membranas segundo os materiais de fabricação.....	65
Tabela 5. Etapas de desenvolvimento do trabalho	70
Tabela 6. Métodos utilizados para determinação dos parâmetros analíticos considerados para a caracterização das águas de estudo.....	71
Tabela 7. Características dos coagulantes utilizados nos ensaios de coagulação	73
Tabela 8. Condições operacionais utilizadas para construir os diagramas de coagulação	74
Tabela 9. Condições dos ensaios para determinação de parâmetros de coagulação e floculação	76
Tabela 10. Características das membranas planas utilizadas no equipamento de bancada.....	78
Tabela 11. Caracterização da água do lago e da ponteira.....	81
Tabela 12. Outros parâmetros medidos na água do lago e da ponteira.....	86
Tabela 13. Coliformes totais e fecais medidos na água do lago e da ponteira	87
Tabela 14. Melhores resultados obtidos nos testes de coagulação	95

Tabela 15. Características das águas de lago e da ponteira para determinação das condições de coagulação	100
Tabela 16. Resultados de cor aparente e turbidez remanescentes variando as condições operacionais da coagulação-floculação	103
Tabela 17. Valores dos parâmetros avaliados da água de lago bruta e tratada após ultrafiltração/nanofiltração, com e sem tratamento prévio por coagulação, floculação e sedimentação	111
Tabela 18. Valores dos parâmetros avaliados da água da ponteira bruta e tratada após ultrafiltração/nanofiltração, com e sem tratamento prévio por coagulação, floculação e sedimentação	112

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	44
Equação 2	45
Equação 3	46
Equação 4	66
Equação 5	66
Equação 6	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	Ácidos húmicos
AF	Ácidos fúlvicos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
Da	Dalton (Unidade de massa atômica, 1 Da = $1,66 \times 10^{-24}$ g)
G _F	Gradiente de velocidade médio de floculação
G _{MR}	Gradiente de velocidade médio da mistura rápida
mg/L	Miligramas por litro
mg/dia	Miligramas por dia
MF	Microfiltração
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
MOP	Matéria Orgânica Particular
MWCO	Molecular weight cut-off pelas (sigla em inglês) – peso molecular de corte
NF	Nanofiltração
µm	Micrômetro
nm	Nanômetro
PAN	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol
pH	Potencial hidrogeniônico
SPD	Subprodutos derivados da desinfecção (<i>Disinfection by-products</i> – <i>DBP's</i>)
SH	Substância húmica
SHA	Substância húmica aquática
SUVA	Absorbância específica de luz ultravioleta
TAM	Triometanos
T _F	Tempo de floculação
T _{MR}	Tempo de mistura rápida
UF	Ultrafiltração
uH	Unidade de Hazen
uT	Unidade de Turbidez
UV _{254nm}	Espectro ultravioleta a 254 nm

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	29
2.	OBJETIVOS	33
2.1.	OBJETIVO GERAL	33
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1.	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS	35
3.1.1.	Estrutura dos compostos húmicos	39
3.1.2.	Efeito das substâncias húmicas aquáticas	41
3.1.3.	Medição das substâncias húmicas	43
3.1.4.	Métodos utilizados para remoção das substâncias húmicas	47
3.2.	FERRO E MANGANÊS E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS	48
3.2.1.	Efeitos do ferro e do manganês	49
3.2.2.	Formação de complexos de substâncias húmicas com ferro e manganês	50
3.2.3.	Métodos utilizados para remoção de ferro e manganês	51
3.3.	COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO	52
3.3.1.	Coagulação e floculação	53
3.3.2.	Sedimentação	59
3.4.	FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS	60
3.4.1.	Classificação das membranas	61

3.4.2.	Modos de operação e configurações	62
3.4.3.	Materiais das membranas	64
3.4.4.	Caracterização das membranas	66
3.4.5.	<i>Fouling</i> e limpeza das membranas	67
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1.	LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS	69
4.2.	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	70
4.2.1.	Etapa 1 – Caracterização das águas de estudo	70
4.2.2.	Etapa 2 – Construção dos diagramas de coagulação e escolha do coagulante.....	73
4.2.3.	Etapa 3 – Determinação das condições operacionais de coagulação e floculação com o coagulante escolhido	75
4.2.4.	Etapa 4 – Ensaios de filtração com membranas	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1.	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE ESTUDO UTILIZADAS NO ESTUDO	81
5.2.	ETAPA 2 – SELEÇÃO DO COAGULANTE - REALIZAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO	87
5.2.1.	Diagramas de coagulação para a água do lago	87
5.2.2.	Diagramas de coagulação para a água da ponteira	92
5.3.	ETAPA 3 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO UTILIZANDO PAC	100

5.3.1.	Escolha das condições operacionais de coagulação e floculação	101
5.3.2.	Ajuste da dosagem de PAC com as condições operacionais de coagulação e floculação selecionadas	105
5.4.	ETAPA 4 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS	108
5.4.1.	Ensaio de permeabilidade das membranas	108
5.4.2.	Remoção de poluentes	110
5.4.3.	Filtrabilidade com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração	122
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	127
6.1.	CONCLUSÕES	127
6.2.	RECOMENDAÇÕES	128
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
	APÊNDICE A	145
	APÊNDICE B	149
	APÊNDICE C	153
	ANEXO A	155
	ANEXO B	157
	ANEXO C	159

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, da mesma maneira que no resto do mundo, o crescimento da população leva a um aumento da necessidade de água potável, que na maioria das vezes também está acompanhada da degradação da qualidade da água das fontes disponíveis. Com as considerações anteriores, em ocasiões, faz-se necessário encontrar fontes de água alternativas para o abastecimento da população, assim como novos processos de tratamento, que atinjam as exigências impostas pelos organismos de controle quanto à qualidade da água para o consumo.

As fontes de água utilizadas para o abastecimento podem ser de origem superficial, subterrânea ou uma mistura de ambas. Nas águas superficiais, uma grande quantidade de matéria orgânica natural (MON) pode ser encontrada, sendo essas substâncias resultantes da decomposição de algas e outros organismos presentes nos corpos hídricos. A MON pode ser monitorada mediante a medição de carbono orgânico dissolvido (COD), sendo que nos lagos os valores típicos encontram-se entre 2,0 e 10,0mg/L. As águas subterrâneas, por sua vez, estão confinadas nos substratos resultando em uma disponibilidade limitada de oxigênio, condição que leva à presença frequente de substâncias como ferro e manganês na sua forma reduzida (Fe^{+2} e Mn^{+2}). Neste tipo de água são habituais valores de COD entre 0,2 e 15,0mg/L.

Tanto os compostos húmicos como o ferro e o manganês interferem na qualidade estética e sanitária da água, uma vez que causam cor, odor e sabor desagradáveis. Adicionalmente, as substâncias húmicas podem formar trihalometanos (TAM) e outros compostos halogenados quando efetuada a cloração da água para desinfecção, os quais afetam a saúde devido ao seu caráter cancerígeno e mutagênico. Da mesma forma, elevados níveis de ferro e manganês podem ocasionar manchas nas tubulações, roupas e utensílios de cozinha, além de problemas operacionais tais como obstruções nas tubulações, acessórios e bombas.

Considerando o exposto, para a obtenção de água com qualidade aceitável para o abastecimento da população, que apresente boas condições estéticas e a minimização dos fatores de risco para a saúde, faz-se necessária a eliminação ou diminuição a níveis aceitáveis de substâncias húmicas, ferro e manganês inicialmente presentes na fonte de água.

As técnicas tradicionalmente utilizadas para a remoção de ácidos húmicos da água são coagulação, floculação, filtração, oxidação, adsorção em carvão ativado e métodos biológicos. No entanto, esses processos apresentam alguns problemas na sua aplicação prática e na sua efetividade. O Fe^{+2} e Mn^{+2} , não são facilmente removidos das águas para abastecimento por processos tradicionais de coagulação, floculação e sedimentação, motivo pelo qual geralmente são aplicados processos de oxidação para sua eliminação, tendo como agentes oxidantes o oxigênio atmosférico, o cloro e o permanganato de potássio.

As técnicas de filtração com membranas, principalmente membranas de ultrafiltração e nanofiltração, têm sido utilizadas na remoção de MON, devido a sua efetividade no tratamento destas substâncias (em alguns casos superiores a 90%) e a redução significativa no seu custo nos últimos anos.

As tecnologias de separação por membranas estão sendo utilizadas em várias regiões do mundo para potabilização de água a partir de fontes tanto superficiais como subterrâneas. A partir da década de 90 tem se verificado um maior interesse pela aplicação dos processos de filtração em membrana na remoção de poluentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. No Brasil, entretanto, essas tecnologias ainda são pouco utilizadas em escala real, fazendo-se necessário avançar no seu estudo, podendo-se enfocar inicialmente ao tratamento de água de abastecimento, em combinação com outros processos que melhorem ainda mais o desempenho das membranas.

Apesar dos processos de filtração com membranas não se mostrarem eficientes na remoção dos íons Fe^{+2} e Mn^{+2} , com exceção da osmose inversa, alguns autores indicam a possibilidade de remoção destes elementos na presença da matéria orgânica. As substâncias húmicas interagem com um número considerável de elementos, incluindo metais, uma vez que eles podem reagir com os grupos carboxílico, fenólico e carbonilo dos compostos húmicos, formando complexos mediante ligações iônicas ou covalentes. A estabilidade destes complexos é determinada pelo tamanho molecular aparente das substâncias húmicas, a espécie metálica, a força iônica, o pH e o tempo de complexação.

As membranas de nanofiltração são uma boa alternativa para a eliminação da matéria orgânica da água. No entanto, elas são afetadas por problemas de “*fouling*” e dificuldades operacionais,

tais como baixa recuperação de água e elevadas pressões transmembrana, o que resulta na necessidade de um pré-tratamento associado. A microfiltração e a ultrafiltração por si só têm uma capacidade limitada para eliminar os ácidos húmicos na água devido ao baixo peso molecular de algumas frações majoritárias destes ácidos, que não podem ser retidas por este tipo de membranas. Considerando o exposto, os processos de filtração por membranas podem ser associados com processos de coagulação, floculação e sedimentação, com a finalidade de atingir o máximo de eficiência de remoção dos contaminantes e reduzir os efeitos do “*fouling*”, visando aumentar, desta maneira, a produtividade dos sistemas de tratamento de água.

Este trabalho se insere dentro do programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, integrando-se na série de trabalhos de tratamento de água de abastecimento mediante sistemas de filtração por membranas, à qual correspondem outros estudos desenvolvidos previamente (CORAL, 2009; AMARAL, 2011; GUEDES, 2012); e outros trabalhos de remoção de metais da água (VISTUBA, 2010; TARPANI, 2012; FOLZKE, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral avaliar a remoção de substâncias húmicas aquáticas, ferro e manganês em águas para abastecimento por meio de membranas de ultrafiltração/nanofiltração, e precedidas de tratamento por coagulação-floculação-sedimentação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar as águas de estudo (superficial e subterrânea) a serem tratadas, especialmente em função dos teores e tipo de substâncias húmicas e concentrações de ferro e manganês presentes.
- b) Testar três diferentes coagulantes (cloreto férrico, policloreto de alumínio e sulfato de alumínio) com relação à eficiência na remoção de substâncias húmicas, cor aparente e turbidez.
- c) Avaliar a eficiência das etapas de coagulação, floculação e sedimentação na remoção de substâncias húmicas, ferro e manganês e definir os parâmetros operacionais mais adequados para esta etapa de tratamento utilizando o coagulante selecionado.
- d) Avaliar a eficiência da filtração por membranas (ultrafiltração e nanofiltração) com e sem pré-tratamento

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS

A matéria orgânica natural (MON) pode estar presente nas águas naturais, encontrando-se tanto na água superficial quanto na água subterrânea, água do mar e água de chuva, em concentrações variáveis. A MON pode ser dividida em matéria orgânica dissolvida (MOD), que corresponde àquela que não é retida pelo filtro com porosidade de 0,45 μm , e matéria orgânica particulada (MOP), relativa à fração retida pelo filtro (EDZWALD; TOBIASON, 2011). Esta última fração não é de grande interesse para os processos de tratamento de filtração com membranas, pois pode ser facilmente removida por processos convencionais que incluam filtração tradicional.

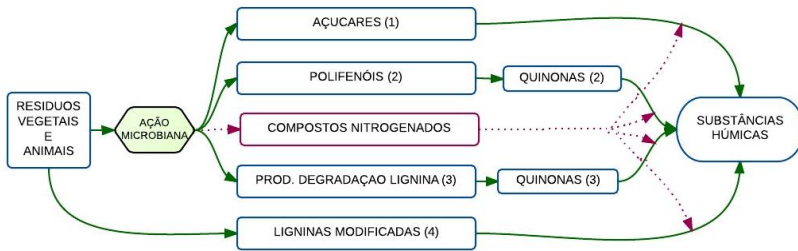
A MOD corresponde à maior fração da matéria orgânica presente nas águas naturais, atingindo porcentagens superiores a 80% da MON, podendo ser monitorada como carbono orgânico dissolvido (COD). Considerando que o termo MOD é referido à molécula total que inclui, além do carbono, outros elementos tais como oxigênio e nitrogênio, o valor da MOD geralmente corresponde ao dobro do valor de COD medido. Alguns valores típicos de COD são reportados para diversas fontes de água: em média 0,5 mg/L para água de mar, 0,7 mg/L (variação entre 0,2 e 15 mg/L) para água subterrânea, entre 1,5 e 20 mg/L para lagos e rios (até 34 mg/L para lagos eutrofizados), e entre 10 e 60 mg/L em pântanos que apresentam água mais colorida (THURMAN, 1985; EDZWALD; TOBIASON, 2011).

A MOD é formada por diferentes compostos, tais como proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, polímeros e substâncias húmicas, sendo que estas últimas constituem entre 50 e 70% da MOD (THURMAN, 1985; SLOBODA *et al*, 2009).

As substâncias húmicas referem-se à matéria orgânica de natureza heterogênea, uma vez que resultam da decomposição de resíduos vegetais e animais, que não podem ser classificados como proteínas, polissacarídeos ou polinucleotídeos, e que consistem em uma mistura bastante complexa de compostos com cores que vão desde o amarelo até o preto (SUFFET; MACCARTHY, 1988). Na Figura 1 é apresentado um esquema resumido da formação das

substâncias húmicas a partir de quatro mecanismos: (1) polimerização não enzimática por condensação entre aminoácidos e açúcares provenientes da decomposição microbiana; (2) formação com quinona procedente de polifenóis como intermediário; (3) formação com quinona precedente de produtos da degradação de lignina como intermediário; e (4) derivados de ligninas modificadas (ROCHA; ROSA, 2003).

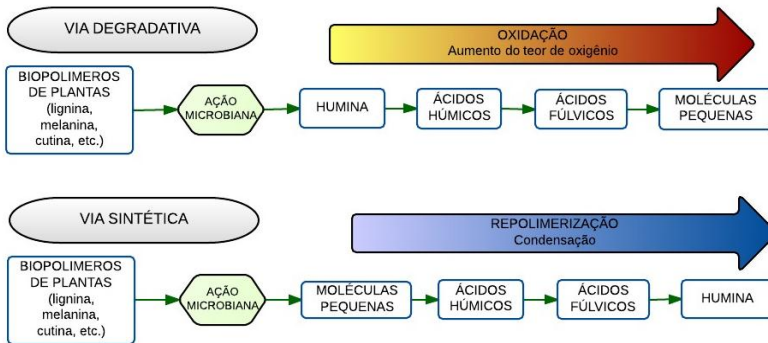
Figura 1. Esquema de formação das substâncias húmicas



Fonte: Adaptado de Stevenson (1994)

Por outro lado VanLoon e Duffy (2010) propõem a conformação das substâncias húmicas por duas vias, a degradativa e a sintética, como apresentado na Figura 2.

Figura 2. Esquema de formação das substâncias húmicas



Fonte: Adaptado de VanLoop e Duffy (2010)

Na via degradativa, as estruturas resultantes conservariam algumas características do material de onde proveem, e apresentariam diferenças estruturais decorrentes do seu processo de formação. A via sintética, por sua vez, explicaria as similaridades da matéria húmica que procede de diferentes moléculas precursoras.

Por esta razão, as diferentes frações húmicas não são moléculas específicas e seus pesos moleculares variam entre 500 e 100.000 Da (THURMAN, 1985). De acordo com a sua solubilidade, as substâncias húmicas podem ser catalogadas de forma geral em três categorias: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e a humina, os quais diferem entre si com relação ao peso molecular, a análise elementar e o número de grupos funcionais. Os ácidos húmicos e humina são encontrados principalmente no solo e sedimentos como parte da fase sólida e os ácidos fúlvicos são mais abundantes no meio aquático.

A humina corresponde à fração que não é solúvel em água, independentemente do valor do pH. Sua estrutura é similar à dos ácidos húmicos, mas ela está fortemente ligada a metais e argilas, o que faz com que seja insolúvel (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

Os ácidos húmicos correspondem às frações não solúveis em água a pH inferior a 2, mas solúveis quando o pH é superior a este valor. Estes ácidos têm um caráter mais aromático e se tornam insolúveis em pH baixo, quando os grupos carboxila estão protonados. A sua composição elementar é de aproximadamente 50% carbono (C), 5% hidrogênio (H) e 40% oxigênio (O), sendo o conteúdo de nitrogênio nos ácidos húmicos maior do que aquele observado para os ácidos fúlvicos, estando perto de 2% (EDZWALD; TOBIASON, 2011). Os ácidos húmicos são as moléculas que apresentam maiores pesos moleculares, na faixa de 2.000 a 5.000 Da (THURMAN, 1985; DOMANY *et al.*, 2002).

Os ácidos fúlvicos são relacionados aos componentes solúveis sob todas as condições de pH. Eles têm estruturas mais alifáticas e são mais ricos em ácidos carboxílicos e grupos fenol e cetona, o que permite que sejam mais solúveis em qualquer valor de pH (SUFFET; MACCARTHY, 1988) e tenham maior conteúdo de oxigênio que os ácidos húmicos, em decorrência de ter uma taxa maior de grupos funcionais contendo oxigênio por unidade de peso. Os ácidos fúlvicos têm composições de C, H e O semelhantes

aos ácidos húmicos, porém têm menores teores de nitrogênio, aproximadamente 1% (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

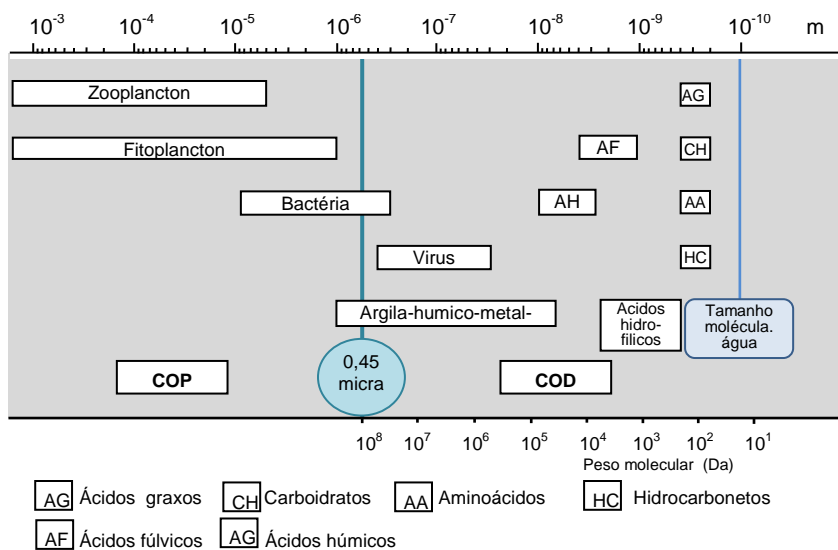
Os ácidos fúlvicos apresentam maior solubilidade na água devido aos seus pesos moleculares mais baixos (entre 500 e 2.000 Da) (THURMAN, 1985) e maior acidez, razão pela qual os ácidos fúlvicos podem ser encontrados em maiores proporções na água, visto que os ácidos húmicos seriam retidos no solo numa elevada proporção (EDZWALD; TOBIASON, 2011). De forma geral, 90% das substâncias húmicas dissolvidas em águas naturais consiste de ácidos fúlvicos e os restantes 10%, de ácidos húmicos (MALCOLM; MACCARTHY 1986; RODRIGUEZ; NUÑEZ, 2011).

A matéria húmica presente na água pode ser de origem externa, produto do arraste das substâncias presentes no solo para o meio aquoso mediante escoamento, ou interna, produto da decomposição dos constituintes celulares de plantas e organismos aquáticos presentes (TAN, 2003).

Considerando os fatores acima mencionados, as concentrações destas substâncias húmicas na água podem ser influenciadas por mudanças climáticas, uma vez que as temperaturas elevadas induzem a decomposição do material orgânico e as chuvas fortes elevam o escoamento de água em rios e lagos, aparecendo desta maneira uma variação dessas concentrações com as estações no ano (LOWE; HOSSAIN, 2008).

Na Figura 3 tem-se uma ilustração da divisão das frações da matéria orgânica, expressa como carbono orgânico, com os pesos moleculares correspondentes.

Figura 3. Carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD) em águas naturais.

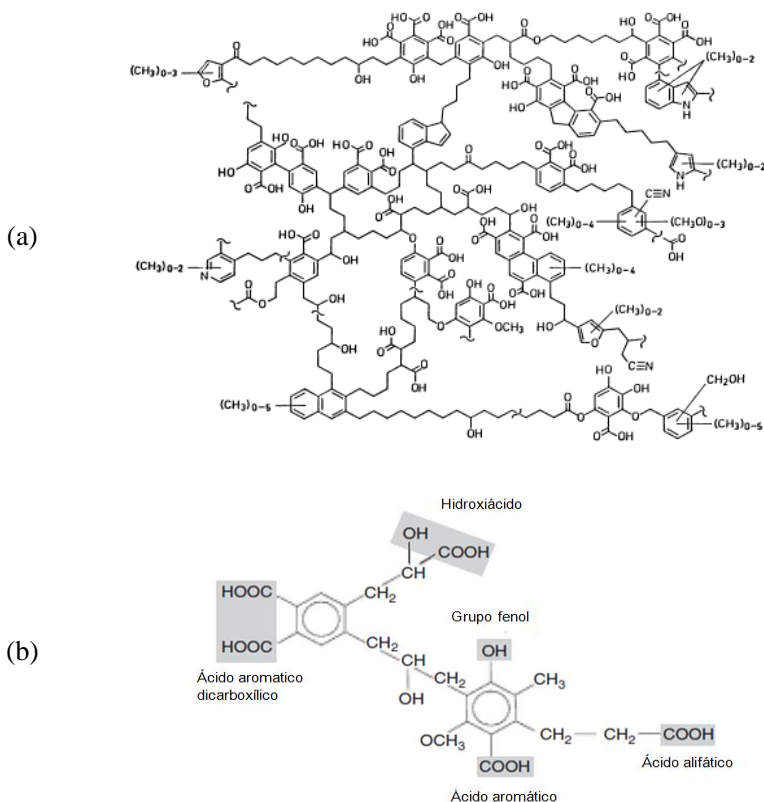


Fonte: Adaptado de Thurman (1985)

3.1.1. Estrutura dos compostos húmicos

A constituição dos compostos húmicos depende da sua origem, considerando que os organismos vivos estão formados por diversos compostos que podem decompor-se e recombinar-se em uma variedade imensa de formas. O tempo de degradação e as condições climáticas influenciam igualmente na estrutura das diferentes frações. Devido a estes fatores, têm sido propostos diversos modelos estruturais para os ácidos húmicos e fúlvicos, derivados de diferentes técnicas analíticas, sendo dois destes modelos apresentados na Figura 4.

Figura 4. (a) Modelo proposto por Schulten (1995) da estrutura dos ácidos húmicos. (b) Modelo hipotético da estrutura dos ácidos fúlvico e húmico proposto por Thurman (1985).



Fonte: (a) Schulten (1995); (b) Thurman (1985)

A presença de oxigênio e nitrogênio nas substâncias húmicas está associada à existência de certos grupos funcionais na estrutura da mesma (VANLOON; DUFFY, 2010). Estes compostos possuem uma estrutura base de unidades alquilo/aromática, cujos grupos funcionais principais são ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, grupos cetona e quinona (VANLOON; DUFFY, 2010; EDZWALD; TOBIASON, 2011).

Os ácidos fúlvicos, têm estruturas mais alifáticas sendo mais ricos em ácido carboxílico, fenólico e grupos cetônicos, o que os faz mais solúveis em todos os valores de pH. Os ácidos húmicos,

por sua vez, têm um caráter aromático mais forte e se tornam insolúveis quando o grupo carboxila se encontra protonado a pH baixo (GAFFNEY; MARLEY; CLARK, 1996).

A estrutura dos compostos húmicos permite que eles se liguem com materiais tanto hidrofóbicos como hidrofílicos, o que, juntamente com as suas propriedades coloidais, faz com que sejam agentes eficazes no transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente (SUFFET; MACCARTHY, 1988).

Outros estudos apresentam um enfoque diferente, indicando que as substâncias húmicas poderiam estar conformadas por estruturas supramoleculares, consistindo em agregado de moléculas pequenas (produto da degradação de material biológico em decomposição), unidas entre si por ligações fracas (forças de van der Waals, ligações π - π , ligações CH- π). Desta perspectiva, a classificação em ácidos húmicos e fúlvicos deve ser reconsiderada, sendo que os ácidos fúlvicos corresponderiam a associações de moléculas hidrofílicas pequenas com grupos funcionais com maiores conteúdos de oxigênio, de tal forma que podem manter-se dispersos a qualquer valor de pH pela dispersão de cargas negativas, consequência desses grupos oxigenados. Por sua vez, os ácidos húmicos seriam associações de moléculas predominantemente hidrofóbicas, com menores conteúdos de oxigênio, estabilizadas a pH neutro mediante forças hidrofóbicas dispersivas (PICCOLO, 2001; CAMPOS; DI BERNARDO; VIEIRA, 2005).

3.1.2. Efeitos das substâncias húmicas aquáticas

As substâncias húmicas estão associadas a processos físicos, químicos e biológicos que incluem adsorção, coagulação, interações ácido-base e reações de complexação, oxidação, redução, hidrólise, reações fotoquímicas, transporte ou dispersão de produtos químicos, e alterações metabólicas associadas com organismos participantes das cadeias alimentares (SUFFET; MACCARTHY, 1988).

Dentre os principais efeitos adversos ocasionados pela presença de matéria húmica aquática, podem ser mencionados os seguintes:

- Os compostos húmicos interferem na qualidade estética da água, visto que ocasionam cor, odor e sabor desagradáveis (EDZWALD; TOBIASON, 2011). Concentrações de ácidos húmicos superiores a 5 mg/L tem uma incidência direta na cor

da água (LOWE; HOSSAIN, 2008). De acordo com o grau de humificação das substâncias húmicas, a cor pode variar de castanho claro amarelado a preto (IHSS, 2007).

- Podem formar trihalometanos (THM) e outros compostos halogenados quando efetuada a cloração da água para desinfecção. Estes compostos halogenados podem afetar a saúde devido ao seu caráter cancerígeno, mutagênico ou por alterar o sistema nervoso central (SUFFET; MACCARTHY, 1988). A concentração de subprodutos derivados da desinfecção (SPD) está diretamente relacionada com a concentração de matéria orgânica natural presente na água, já que estes compostos são formados através da reação entre os desinfetantes e a matéria orgânica. Os oxidantes e desinfetantes atacam as ligações duplas C=C da matéria húmica que contém elétrons, formando assim os chamados subprodutos derivados da desinfecção (SPD). Mais de 600 SPD já foram identificados (ácidos haloacéticos, haloacetonitrilas, haloacetonas, haloaldeídos, cloropicrin, cloreto de cianógeno, clorofenóis, nitrosaminas, entre outros), mas uma grande quantidade dos compostos que se formam durante os processos de cloração e ozonização ainda são desconhecidos. No caso dos SPD voláteis, a exposição dérmica ou por inalação, pode ocorrer nas atividades domésticas ou quando se utiliza água a temperaturas mais elevadas. Estes compostos também podem causar odores nas águas (POST; ATHERHOLT; COHN, 2011).
- Podem afetar o transporte e o destino de outras espécies orgânicas e inorgânicas através de processos de partição/adsorção e de reações catalíticas e fotolíticas (EDZWALD; TOBIASON, 2011).
- Podem alterar a solubilidade dos metais como o Fe^{+3} , Al^{+3} e Cu^{+2} na água, mediante a formação de complexos nos sistemas de abastecimento, e podem reagir com outros metais afetando sua precipitação (EDZWALD; TOBIASON, 2011). Isso ocorre uma vez que as substâncias húmicas interagem com os íons metálicos por complexação e mecanismos de troca iônica e, de acordo com as circunstâncias, essa interação pode levar à solubilização ou imobilização do metal (SUFFET; MACCARTHY, 1988).
- Causam redução na efetividade dos sistemas de desinfecção ultravioleta (UV) e podem servir como fonte de carbono para

a formação do biofilme em sistemas de distribuição (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

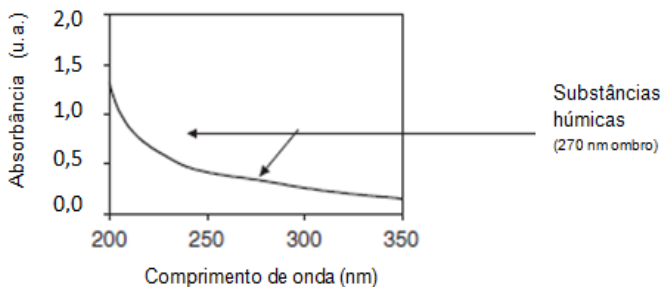
- Na ozonização, os compostos húmicos também podem contribuir com a formação de materiais orgânicos biodegradáveis e assim induzir o crescimento de microrganismos nos sistemas de distribuição.
- A matéria húmica pode influir no transporte e destino de contaminantes orgânicos e também pode retardar ou acelerar a decomposição fotoquímica de pesticidas ou outros compostos tóxicos dependendo das condições ambientais (SUFFET; MACCARTHY, 1988).
- Estas substâncias apresentam tempo de meia vida elevado, devido a sua baixa biodegradabilidade (RODRIGUEZ, 2003).

3.1.3. Medição das substâncias húmicas

Devido a sua heterogeneidade e à dificuldade de serem descritas como compostos moleculares específicos, as substâncias húmicas se expressam em termos de matéria orgânica ou como carbono orgânico (SUFFET; MACCARTHY, 1988). Assim a concentração das substâncias húmicas aquáticas pode ser determinada pela quantificação do carbono orgânico dissolvido (COD) e da absorbância ao UV_{254nm} (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

A aplicação da absorbância ao UV_{254nm} para determinação das substâncias húmicas tem encontrado cada vez mais aceitação e aplicação por ser um método simples, rápido e de baixo custo. As substâncias húmicas apresentam um decréscimo da absorvidade na medida em que vai aumentando o comprimento de onda (CHEN *et al.*, 2002; ROCHA; ROSA, 2003; SHIRSHOVA; GHABBOUR; DAVIES, 2006), apresentando uma ligeira curvatura, cerca de 260-270 nm e valores de absorbância próximos de zero nos comprimentos de onda mais elevados (POUET *et al.*, 2007). A Figura 5 apresenta um espectro UV-vis típico para substâncias húmicas.

Figura 5. Espectro UV típico das substâncias húmicas em água natural.



Fonte: Adaptado de Pouet *et al.*, (2007).

A absorbância a 250-260 nm permite determinar a abundância relativa do teor de compostos aromáticos considerando que a transição nesta região de comprimento de onda é atribuída a transições eletrônicas de tipo $\pi - \pi^*$ em estruturas de compostos fenólicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros (MENDONÇA; DUARTE; SANTOS, 2004).

A absorbância para as substâncias húmicas é aparentemente constante em valores de pH entre 4 e 10. Alguns compostos inorgânicos, como nitrato, nitrito, brometo, ferro ferroso, e alguns agentes oxidantes como ozônio, cloraminas e tiosulfato são destacados como interferentes na medição de absorbância ao UV_{254nm}. A absorção ao UV em unidades cm^{-1} pode ser determinada a partir da absorbância, conforme o cálculo mostrado na Equação 1 (APHA, 2005).

$$UV_{\lambda}^{pH} = \frac{\bar{A}}{b} D \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que: UV_{λ}^{pH} = absorção expressa em cm^{-1} . (Quando o pH for diferente de 7, este deve ser indicado)
 \bar{A} = absorbância
 b = longitude da cubeta em cm
 D = fator de diluição

Os ácidos húmicos têm características estruturais que fazem com que eles absorvam mais luz por unidade de concentração de COD do que outros componentes da matéria orgânica natural. A determinação da absorvância UV específica (SUVA), estabelecida pelas medições de absorvância ao UV_{254nm} e de COD como indicado na Equação 2, pode ser utilizada como um indicativo da composição da matéria orgânica na água. Elevados valores de SUVA são indicativos de compostos mais hidrofóbicos com maiores pesos moleculares, enquanto os valores baixos de SUVA indicam a presença de compostos orgânicos mais hidrofílicos de menores pesos moleculares e menor densidade de carga (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

$$SUVA = \frac{UV_{254nm} \times 100}{COD} \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo SUVA expressa em L/mg - m
 UV_{254nm} = absorção a 254 nm expressa em cm⁻¹
 COD = Carbono orgânico dissolvido expresso em mg/L
 100 = fator de conversão de cm para m

De acordo com os valores de SUVA obtidos pode-se determinar o tipo de matéria orgânica natural predominante na água. Edzwald e Tobiason (2011) colocam que, valores de SUVA entre 5 e 7 indicam a predominância de ácidos húmicos; valores entre 3 e 4 são relacionados a predominância de ácidos fúlvicos; valores inferiores a 4 indicam a predominância de substâncias neutras hidrofílicas; resultados próximos a 3 indicam a predominância de bases hidrofílicas; valores próximos a 1 indicam a predominância de ácidos hidrofílicos; e resultados inferiores a 1 indicam a presença de substâncias neutras e bases hidrofóbicas.

Apesar da pouca definição dos espectros UV-Vis das substâncias húmicas, ocasionada pela presença de várias espécies cromóforas (ROCHA; ROSA, 2003), podem ser calculadas várias razões entre absorvâncias a diferentes comprimentos de onda, com valores característicos para as diferentes frações das substâncias húmicas. As frações mais utilizadas são a fração E₂/E₃ e a fração E₄/E₆.

A fração E₂/E₃ corresponde à relação entre a absorvância a 254nm e a absorvância a 365 nm. Peuravuori e Pihlaja (1997) estabeleceram em seu estudo as diferentes frações da matéria húmica e que esta relação serve como indicador do grau de

humificação mediante o cálculo da aromaticidade, considerando que quanto maior o valor de aromaticidade maior o peso molecular do mesmo, tendo um maior número de anéis aromáticos condensados, como resultado de um elevado grau de humificação. Estes autores indicam a Equação 3 para a determinação da aromaticidade da molécula:

$$\text{Aromaticidade (\%)} = 52,509 - 6,780 \times \frac{E_2}{E_3} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: E_2 = absorvância medida a 254nm
 E_3 = absorvância medida a 365nm

A fração E_4/E_6 , corresponde à relação entre a absorvância a 465 nm e a absorvância a 665 nm, sendo que a absorvância entre 460 e 480 é típica de material orgânico no primeiro estágio de humificação e a absorvância entre 600-670 é característica do material orgânico com alto grau de humificação e aromatização (ZBYTNIIEWSKI; BUSEWSKI, 2005). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos resultados deste parâmetro reportados em estudos para diferentes frações húmicas.

Tabela 1. Valores reportados para a relação E_4/E_6 para ácidos húmicos e fúlvicos

Referência	E_4/E_6 para ácidos húmicos	E_4/E_6 para ácidos fúlvicos
Schnitzer (1977) <i>apud</i> Kukkonen (1992)	3,8-5,8	7,6 – 11,5
Chen (1977) <i>apud</i> Chen <i>et al.</i> (2002)	< 5,0	6,0 – 8,5
Giovanella (1997)	4,0 – 5,3	5,8 – 9,4
Chen <i>et al.</i> (2002)	5,44 – 5,7	8,88 – 9,99
Dobbs <i>et al.</i> (2009)	4,0 – 8,9	9,3 – 13,2

A relação E_4/E_6 é independente da concentração de substâncias húmicas presentes e é usada com frequência para caracterizar as substâncias húmicas como um indicador do tamanho molecular, do grau de insaturação e do grau de condensação aromática (CHEN *et al.*, 2002). Na Tabela 1 pode-se observar resultados superiores a

6 para ácidos fúlvicos e valores inferiores a este valor para ácidos húmicos.

3.1.4. Métodos utilizados para remoção das substâncias húmicas

As técnicas utilizadas para a remoção de substâncias húmicas da água incluem coagulação, floculação, filtração, oxidação, adsorção em carvão ativado e métodos biológicos, e mais recentemente o uso de membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Na Tabela 2 encontram-se algumas observações sobre estes métodos.

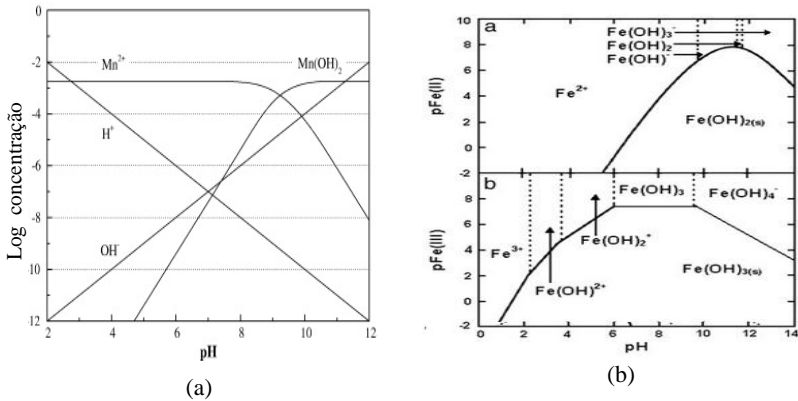
Tabela 2. Métodos de remoção de substâncias húmicas

Método	Observações	Referência
Coagulação, floculação e sedimentação	Remoções baixas, sendo inferiores a 60%.	Tan <i>et al.</i> (2010)
Métodos biológicos	Remoções inferiores a 40%, e com necessidade de longos períodos de degradação.	Tan <i>et al.</i> (2010)
Processos oxidativos	Capacidade limitada e geram altos custos operacionais.	Tan <i>et al.</i> (2010)
Filtração lenta	Baixas remoções, entre 9 e 15% como COD e 42% como Absorbância ao UV _{254nm} .	Tangerina e Di Bernardo, (2005)
Filtração com membranas	As membranas de baixa pressão (MF e UF), são consideradas pouco eficazes na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas (entre 5 e 30% de eficiência). As membranas de nanofiltração podem rejeitar de 50 a 90% das substâncias húmicas, dependendo do peso molecular de corte da membrana. Membranas entre 100 e 500 Da parecem ser efetivas para esta finalidade.	Gorenflo, Velazquez-Padrón e Frimmel, (2002) Hwang, Jegal e Lee (2002) Trejo, (2008)
Coagulação combinada com o processo de filtração com membranas	A adição de coagulantes como pré-tratamento aumenta a eficiência de remoção da MON. Remoção de até 90% em sistemas de ultrafiltração em espiral com aeração, utilizando FeCl ₃ como coagulante e sedimentação.	Trejo, (2008) Rojas <i>et al.</i> , (2011)

3.2. FERRO E MANGANÊS E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS

O ferro e o manganês podem ser encontrados na sua forma reduzida solúvel (Fe^{+2} , Mn^{+2}) nas águas subterrâneas e no fundo de reservatórios onde existem condições redutoras (POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). Quando se tem condições de aerobiose os íons ferrosos são oxidados em íons férricos que podem formar hidróxidos que são insolúveis e precipitam, o que ocorre comumente em condições de pH entre 7 e 8. O manganês também pode ser oxidado a óxido de manganês, sendo que esta transformação geralmente ocorre em valores de pH maiores que 8 (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Nas Figuras 6a e 6b são apresentados diagramas indicativos da predominância das espécies de Fe e Mn em soluções aquáticas.

Figura 6. Diagramas de espécies químicas de ferro e manganês (a) Diagrama de espécies químicas do Mn em solução aquosa com 1,82mM de Mn^{+2} (b) Zonas de predominância de Fe^{+2} e Fe^{+3} em soluções aquáticas.



Fonte: (a) Adaptado de Da Silveira, Silva e Rubio (2009) e (b) Ghernaout, Naceur e Aouabed (2011)

A matéria orgânica presente nos sistemas aquáticos forma facilmente complexos com os metais, pelo qual o ferro (como íon di ou trivalente) e o manganês também podem aparecer na forma complexada, podendo torná-los mais difíceis de serem eliminados por alguns processos de tratamento tais como a oxidação.

3.2.1. Efeitos do ferro e do manganês

Elevados níveis de ferro e manganês podem ocasionar manchas em tubulações, roupas e utensílios domésticos e problemas operacionais tais como obstruções nas tubulações, acessórios e bombas. Os óxidos de ferro e manganês transportados pelas tubulações geram cor marrom escura ou preta e também produzem um sabor metálico na água (PETKOVA; ILIEV, 2001), afetando a qualidade organoléptica.

O ferro e o manganês precipitados podem inclusive formar depósitos no interior dos tubos, reduzindo a capacidade de transporte e causando perdas de carga no sistema de distribuição da água. As incrustações também propiciam o desenvolvimento de microrganismos (tais como bactérias ferruginosas) que vão contaminar novamente a água, provocando um aumento no uso de produtos químicos para desinfecção (PETKOVA; ILIEV, 2001).

O ferro se constitui em um elemento essencial, uma vez que faz parte da molécula da hemoglobina e está presente em algumas proteínas. Um indivíduo adulto tem requerimentos nutricionais de ferro que podem variar entre 10 e 15 mg/dia, embora algumas pessoas sejam geneticamente susceptíveis a sofrer hematocrose (excesso de ferro acumulado no corpo), o que pode levar a disfunções cardíacas e pancreáticas quando o tempo de exposição é prolongado (POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). Uma ingestão elevada de ferro (5-10 vezes maior que o requerido) pode ocasionar danos no pâncreas e o aparecimento de diabetes, incidência de carcinoma hepático e pigmentação na pele (LIMA; PEDROZO, 2001; VISTUBA, 2010). Com valores acima de 0,1 mg/L de ferro, torna-se perceptível um gosto metálico na água (POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). A Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011) estabelece como limite máximo permitido de ferro na água de abastecimento o valor de 0,3 mg/L, que está baseado principalmente na descoloração causada nas roupas e o gosto metálico produzido.

Dentre as fontes antrópicas de manganês se encontram produtos agrícolas, produção da fusão de aço e resíduos de baterias. O manganês também é um elemento essencial no metabolismo e a sua toxicidade está limitada pela absorção gastrointestinal e rápida eliminação. A ingestão em grandes quantidades pode causar inflamações nos pulmões, dor de cabeça e

náuseas (MARTINS; LIMA, 2001; VISTUBA, 2010). O limite de concentração de manganês na água, 0,1 mg/L, indicado na Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011) está baseado em razões estéticas, e pelo sabor e cor que produz na água. Quando é exposto ao ar ou a outros oxidantes, geralmente produz MnO_2 , que constitui um precipitado de cor preta.

3.2.2. Formação de complexos de substâncias húmicas com ferro e manganês

As substâncias húmicas interagem com um número considerável de elementos (superior a 50), incluindo metais, nutrientes, halogênios, entre outros, alterando a biodisponibilidade a efeitos toxicológicos destes elementos. Estas substâncias contêm radicais livres com capacidade de reduzir espécies tais como Fe^{+3} , Cd^{+2} e Cr^{+4} (BURBA *et al.*, 1998; RAHNMAN *et al.*, 2010).

Vários estudos (PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000; SARGENTINI JR. *et al.*, 2001; RAHNMAN *et al.*, 2010;) indicam que a disponibilidade de íons metálicos é reduzida nas águas com elevado conteúdo de matéria orgânica, sendo que o transporte, acumulação e distribuição dos metais nos ambientes aquáticos pode variar, considerando que eles podem reagir com os grupos carboxílico, fenólico e carbonila dos compostos húmicos, formando complexos mediante ligações iônicas ou covalentes.

Duas vias de complexação de ácidos húmicos com metais podem ocorrer, uma delas envolvendo grupos carboxílicos e fenólicos conjuntamente, sendo esta a principal via, e outra envolvendo apenas grupos carboxílicos (PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000).

Os ácidos húmicos se ligam com os íons Fe predominantemente através dos grupos carboxílicos, embora uma mínima parte possa ser feita mediante ligações com o grupo fenólico (MC CLEVERTY; MEYER, 2003). Rahman *et al.* (2010) confirmam a formação de complexos de ácidos húmicos com ferro indicando que o ferro hidrolisado interage fortemente com os grupos carboxílicos da MON presente na água.

A força de ligação entre as substâncias húmicas e os metais está determinada pelo tamanho molecular aparente das substâncias húmicas, a espécie metálica, a força iônica, o pH e o tempo de complexação. A resistência destas interações pode ser expressa a

partir da constante de estabilidade (K_f) (BURBA *et al.* 1998; ROSA *et al.*, 2007; VANLOOP; DUFFY, 2010), a qual faz referência ao grau de associação entre as duas espécies envolvidas no estado de equilíbrio (PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000).

Quando são formados complexos organometálicos com íons bivalentes da primeira série de transição, seria esperado que a variação da estabilidade ocorresse de acordo com a ordem de Irving-Williams, independente do ligante envolvido: $Zn > Cu > Ni > Co > Fe > Mn$, que corresponde à ordem contrária ao rádio catiônico (IRVING; WILLIAM, 1953, *apud* GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Pandey, Pandey e Misra (2000) também reportam constantes de estabilidade maiores para complexos de ferro com substâncias húmicas em comparação com os complexos de manganês formados com estas substâncias, embora os resultados apresentem divergências em relação a série de Irving-William, sendo $Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg$ a ordem de estabilidade encontrada neste estudo. Os autores atribuem o desvio, no caso do ferro, à conversão do íon Fe^{+2} ao íon Fe^{+3} durante a complexação. Esta ordem de estabilidade indica que quando os complexos de substâncias húmicas estão em relação molar 1:1 Substâncias Húmicas/Metal (SH/M) (caso do Fe e Cu), são mais estáveis que aqueles que tem relação 1:2 SH/M (caso do Ni, Co, Cd, Zn, Mn e Mg)

3.2.3. Métodos utilizados para remoção de ferro e manganês

O ferro e o manganês não são facilmente removidos das águas para abastecimento por processos convencionais de tratamento envolvendo coagulação, floculação e sedimentação. Por esta razão, geralmente são adotados processos oxidativos tendo como agentes o oxigênio atmosférico, cloro ou permanganato de potássio ($KMnO_4$). Esses agentes são utilizados para a precipitação dos elementos como hidróxido férrico ou dióxido de manganês, substâncias insolúveis que podem ser removidas por sedimentação ou filtração ou os dois processos combinados (RIGOLA, 1990). No entanto, quando outras espécies encontram-se presentes na água, tais como ácidos húmicos, fúlvicos ou fosfato, as reações de oxidação se tornam mais complexas.

O tratamento com oxigênio é o método mais eficaz para a oxidação de ferro, devendo ser efetuado em pH próximo a 7, visto que em pH baixo a reação se torna lenta. Na oxidação com o ar podem ser empregados aeradores de bandeja ou equipamentos para injeção de ar comprimido, seguido por um tanque de decantação ou sedimentação para a remoção do precipitado, ou por um sistema de filtração para a retenção destas partículas (RIGOLA, 1990).

O uso de cloro implica custos de operação mais elevados, embora este oxidante reaja com o ferro em pH mais baixo e mais rapidamente, levando à formação de compostos halogenados. A oxidação com permanganato de potássio apresenta inconvenientes de ordem econômica e de qualidade de água, uma vez que qualquer excesso desta substância gera coloração indesejada na água (RIGOLA, 1990).

Se os óxidos formados apresentam tamanho reduzido, torna-se necessária a aplicação de produtos químicos, como coagulantes e floculantes, de forma a permitir a aglomeração das partículas oxidadas e a formação de flocos com tamanhos suficientemente grandes para serem retidos por filtração.

Quando da presença de matéria orgânica na água, maiores quantidades de oxidante são requeridas, de forma a garantir que os complexos formados sejam efetivamente destruídos. Isto conduz a um aumento do custo do tratamento (MORUZZI; PATRIZZI; REALI, 2001).

A filtração adsortiva também é uma alternativa de tratamento para remoção de ferro e manganês que permite a sorção dos metais solúveis e ao mesmo tempo a retenção de partículas pelo leito filtrante. Comercialmente podem ser encontrados vários leitos filtrantes tais como GreenSand PlusTM, BIRM[®], CLACK MTM[®], GEH[®], carvão ativado, carvões adsorventes e zeólitas, sendo estas últimas geralmente tratadas quimicamente (FRANCISCHETTI, 2004; VISTUBA, 2010), e recomendadas principalmente quando os níveis de ferro e manganês na água são elevados.

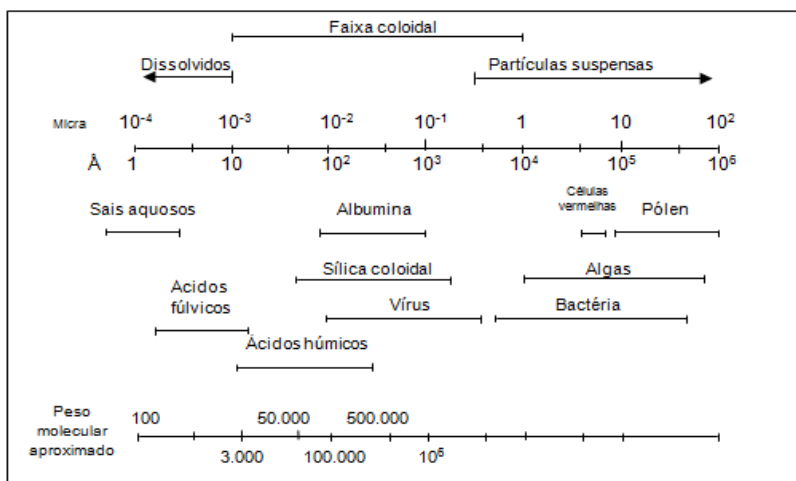
3.3. COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

Devido ao fato das substâncias húmicas possuírem densidades variáveis e diferentes tamanhos, conforme apresentado na Figura 7, e ao fato de não ser possível sua remoção apenas a partir de um

processo de sedimentação, torna-se necessário realizar a aglomeração destas substâncias em partículas maiores e mais facilmente sedimentáveis.

As substâncias húmicas apresentam tamanhos intermediários entre as partículas dissolvidas e as suspensas, e possuem cargas eletrostáticas superficiais negativas, que ocasionam a repulsão entre elas, impedindo sua aglomeração e sedimentação. A adição de um eletrólito faz com que as cargas superficiais sejam neutralizadas, sendo adicionado um composto de carga oposta à carga das partículas (RIGOLA, 1990). Este processo de agregação é denominado de coagulação. A coagulação destes compostos depende da concentração de COD, do tipo e peso molecular das substâncias húmicas presentes, do tipo e dosagem de coagulante, e do pH.

Figura 7. Intervalos de tamanho de partículas aquosas.



Fonte: Adaptado de Suffet e MacCarthy (1988)

As unidades micrômetro (μm) e Angstrom (\AA) são apresentadas em escala logarítmica e os pesos moleculares nominais são aproximados, não estão em escala.

3.3.1. Coagulação e floculação

A coagulação é um processo amplamente utilizado em muitos sistemas de tratamento de água, obtendo-se partículas com um

tamanho adequado para serem removidas por sedimentação ou filtração.

Neste processo, o coagulante deve ser distribuído uniformemente o que requer uma mistura e dispersão aceleradas. Esta etapa, denominada mistura rápida leva entre décimos de segundo até 100 segundos dependendo da qualidade de água a ser tratada (BARRENECHEA, 2004).

Posteriormente, na etapa de floculação, o contato entre as partículas deve ser induzido para permitir a formação de flocos de tamanhos adequados e uniformes e permitindo um maior tempo de contato (VARGAS, 2004). Esta etapa se caracteriza pela mistura lenta, com controle da energia introduzida na mistura.

A velocidade de formação dos agregados está sujeita ao tamanho, concentração, e grau de desestabilização das partículas e ao estado de agitação do líquido, condições que determinam a ocorrência de colisões efetivas que permitem a aderência das partículas. O contato entre as partículas pode ser efetuado de duas maneiras: uma fase inicial, que ocorre durante os primeiros 6 a 10 segundos, envolve partículas de tamanho inferiores a um micron e o contato ocorre pelo bombardeio das partículas como consequência do movimento das moléculas do líquido ou movimento browniano; e uma segunda fase presente durante o tempo de contato restante, e que consiste no contato pela turbulência do líquido com partículas de tamanho superior a um micron e que está influenciada pelos gradientes de velocidade induzidos ao líquido (ARBOLEDA, 1992).

Para realizar a mistura são utilizados misturadores mecânicos (de turbinas verticais e tipo paleta), onde a turbulência vem de uma fonte externa, geralmente um motor elétrico, ou misturadores hidráulicos (tubulações, helicoidais, meios porosos) onde a potência é originada no trabalho interno do fluido, influenciada pela forma geométrica do misturador e as características do fluxo (VARGAS, 2004).

As dosagens requeridas são determinadas principalmente pelo pH e pela concentração de colóides, sendo que quanto mais baixa for esta concentração, mais difícil será a coagulação, mesmo para águas coloridas ou não. É conveniente a presença de partículas pesadas que proporcionem peso aos flocos, dado que a falta destas também dificulta a coagulação (ARBOLEDA, 1992).

Vários estudos têm demonstrado que a coagulação, utilizando sais de alumínio e ferro, é uma técnica efetiva para remoção de MON nas águas. O sulfato de alumínio é o produto mais utilizado para esta finalidade, embora sejam encontrados estudos utilizando cloreto férrico, policloreto de alumínio e sulfato férrico (CAMPOS; DI BERNARDO; VIEIRA, 2005; SLOBODA, 2007; SANTOS, 2009).

O sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado dado seu baixo custo e facilidades de transporte e manuseio. Pode estar na forma sólida ou líquida e sua fórmula teórica é $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Sua concentração é definida geralmente pelo conteúdo de alumina, Al_2O_3 , que é de aproximadamente 17% na forma sólida e entre 8,0 e 8,5% na forma líquida. O pH influencia consideravelmente a coagulação com este composto, podendo-se ter ao final do tratamento, concentrações residuais elevadas de alumínio dependendo do valor do pH (KAWAMURA, 2000).

O policloreto de alumínio (*Polyaluminum Chloride – PAC pelo seu nome em inglês*), normalmente apresenta um desempenho superior ao sulfato de alumínio, sendo cerca de 1,5 a 2,5 vezes superiores a outros sais de alumínio em igualdade de dosagem em íon Al^{+3} (PAVANELLI, 2001). Corresponde a um sal de alumínio pré-polimerizado com fórmula $\text{Al}_n(\text{OH})_n\text{Cl}_{3n-m}$, onde a relação $m/3n \times 100$ representa a basicidade do produto, e devido a isto, durante a hidrólise, a liberação de ácido é menor do que quando empregados outros coagulantes nas mesmas dosagens de íons metálicos, o que faz com que a variação de pH da água tratada seja menor (PAVANELLI, 2001). Este coagulante oferece como vantagens uma melhor formação de flocos, menor geração de lodo e uma maior faixa de pH efetiva, embora o seu custo seja maior em relação a outros coagulantes, tais como o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico.

Os sais de ferro podem apresentar algumas vantagens em relação aos sais de alumínio, dado que em algumas ocasiões os flocos formados são mais pesados e, portanto, sedimentam mais facilmente, além de possuírem bom desempenho em pH de 4 até 11. Entretanto, o lodo formado é altamente corrosivo e de difícil manuseio, ocasionando uma forte coloração na água (ARBOLEDA, 1992). O cloreto férrico, cuja fórmula teórica é $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode ser encontrado na forma sólida ou líquida, sendo que esta última

é a mais utilizada e tem em média 40% de FeCl_3 (BARRENECHEA, 2004).

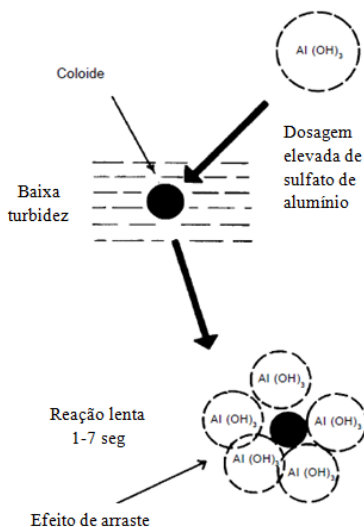
A adição de coagulantes na água ocasiona o consumo da alcalinidade disponível, diminuindo o valor do pH. O sulfato de alumínio e o cloreto férrico são mais acidificantes que o policloreto de alumínio e podem resultar em maiores requerimentos de alcalinidade. Para coagulantes que tem como base o alumínio, os melhores resultados da coagulação são obtidos a valores de pH próximos de 6, que corresponde ao do valor da mínima solubilidade (GARCIA, 2005).

O pH é um parâmetro importante e influencia o processo de coagulação, uma vez que afeta a especiação do coagulante dissolvido e a precipitação do ferro ou do alumínio como hidróxidos (LETTERMAN; YIACOUMI; 2011). Se o valor de pH não se encontrar no intervalo adequado, a coagulação pode ser muito baixa devido a solubilização do ferro e do alumínio (ARBOLEDA, 1992), sendo requerida então a adição de um alcalinizante.

A temperatura é um parâmetro que influencia a coagulação e floculação porque altera a solubilidade do coagulante, a viscosidade da água e a cinética das reações de hidrólise. Neste sentido, o policloreto de alumínio é mais efetivo na água fria devido ao fato de encontrar-se pré-hidrolizado (GARCIA, 2005).

Na remoção das substâncias húmicas mediante o uso de sais de ferro e alumínio dois mecanismos de coagulação são considerados. O primeiro consiste no arraste destas substâncias com os hidróxidos de alumínio ou ferro precipitados, principalmente quando se apresentam valores de pH maiores, e que utilizam dosagens de coagulante maiores. O segundo mecanismo envolve a neutralização de cargas mediante a formação de humatos e fulvatos de alumínio ou ferro insolúveis, o qual prevalece quando os valores de pH são ácidos e as dosagens de coagulante são menores (PERNITSKY; EDZWALD, 2006; YAN *et al.*, 2008). A representação esquemática do mecanismo de arraste na coagulação com sulfato de alumínio é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Coagulação por arraste de partículas.



Fonte: Adaptado de Barrenechea (2004)

A coagulação realizada pelo mecanismo de arraste produz flocos com melhores características de sedimentabilidade, que são facilmente removíveis nos sedimentadores. Com esse mecanismo é conveniente ter-se o processo completo de coagulação, floculação e sedimentação (BARRENECHEA, 2004).

Estudos de coagulação de águas contendo substâncias húmicas indicam que existe uma dependência do tamanho molecular destas substâncias com a quantidade de coagulante a ser aplicado para um tratamento adequado. Quando predominam na água frações de substâncias húmicas de pesos moleculares menores, as dosagens de coagulante são superiores em relação a presença de frações de pesos moleculares elevados, isso para a obtenção das mesmas eficiências de remoção de cor (SLOBODA, 2007; SANTOS, 2009).

Parâmetros operacionais

A eficiência das etapas posteriores de tratamento, como a sedimentação/flotação e a filtração é dependente das etapas iniciais de coagulação e floculação. O bom desempenho desta etapa é resultado não só da escolha do coagulante adequado, mas também

dos parâmetros operacionais para esses processos devem ser adotados de acordo com as características da água a ser tratada.

Os parâmetros operacionais mais adequados estão relacionados com o tipo de mecanismo de coagulação que predomina em cada caso particular. Os parâmetros operacionais da mistura rápida, requerida para a dispersão do coagulante, são a intensidade de agitação, avaliada como o gradiente de velocidade médio de mistura rápida (G_{MR}) e o tempo de mistura rápida (T_{MR}) (VARGAS, 2004).

Quando o mecanismo de coagulação primordial de remoção de partículas é a neutralização de cargas, as reações ocorrem rapidamente (frações de segundo), requerendo tempos de mistura rápida baixos. Quando o mecanismo principal é o de varredura, a formação de precipitados de hidróxido é mais lenta (1-7 s), pelo qual são requeridos tempos de mistura rápida maiores (VARGAS, 2004).

Amirtharajah e Mils (1982) *apud* Vargas (2004) indicam que quando a remoção das partículas ocorre pelo mecanismo de arraste, as condições da mistura rápida não tem influência considerável nos resultados obtidos e com maior importância relacionada aos aspectos químicos e de transporte.

Quando o mecanismo de coagulação ocorrido é de neutralização de cargas, gradientes de velocidade entre 700 e 1.000 s^{-1} são usuais, sendo que valores entre 1.000 e 3.000 s^{-1} não ocasionam uma desestabilização apreciável dos colóides, pelo qual são recomendados valores inferiores a 1.000 s^{-1} e gradientes superiores a 5.000 s^{-1} provocam um retardo na formação do floco. Quando utilizados polímeros como coagulantes, são recomendados gradientes de velocidade entre 400 e 800 s^{-1} , sendo que valores acima de 800 s^{-1} ocasionam a ruptura das cadeias poliméricas, diminuindo o tamanho dos flocos (VARGAS, 2004).

Para os parâmetros operacionais da mistura lenta, requerida para a floculação, o gradiente de velocidade médio de floculação (G_F) varia geralmente entre 20 e 75 s^{-1} com tempo de retenção ou tempo de floculação (T_F) entre 10 e 30 minutos, dependendo da qualidade da água. O aumento do gradiente de velocidade ocasiona o aumento da velocidade de aglomeração das partículas. Assim também aumentam as forças de cisalhamento hidrodinâmico induzidas pelo gradiente de velocidade, sendo que os flocos

atingirão um tamanho máximo, após o qual estas forças causam a quebra dos flocos em outros menores (VARGAS, 2004).

Diagramas de coagulação

A dosagem de coagulante é de vital importância no processo de coagulação considerando que, com dosagens abaixo do requerimento, a neutralização de cargas e formação de flocos é baixa e, caso a dosagem seja muito elevada, os flocos obtidos são de menor tamanho e de difícil sedimentação. Ambas as situações, dessa forma, tendem a afetar a qualidade final da água tratada (ARBOLEDA, 1992, BARRENECHEA, 2004).

Considerando que cada tipo de água tem características particulares, é importante realizar ensaios de coagulação para determinar o tipo, a dosagem do coagulante e o pH ótimo a ser utilizado no tratamento, visando além da boa qualidade da água a economia de produtos químicos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A identificação das melhores relações de dose *versus* pH pode ser realizada a partir da construção de diagramas de coagulação.

Os diagramas de coagulação correspondem a uma situação particular e são representações gráficas dos resultados obtidos para remoção de diferentes parâmetros analíticos, como turbidez, cor, absorvância UV.

3.3.2. Sedimentação

A sedimentação é um processo de separação sólido/líquido cujo objetivo é retirar os aglomerados formados nas etapas de coagulação e floculação, mediante força gravitacional. Este é um processo onde a separação ocorre pela maior densidade dos flocos formados em relação à água, permitindo assim a decantação (MALDONADO, 2004; GREGORY; EDZWALD, 2011). O resultado deste processo será finalmente uma água clarificada e uma suspensão mais concentrada, o lodo, que adicionalmente tem os produtos resultantes da coagulação realizada, principalmente hidróxidos de alumínio ou de ferro.

A velocidade de sedimentação é influenciada primordialmente pela forma, tamanho e densidades das partículas floculadas que, por sua vez, dependem da qualidade da água bruta, das

características da coagulação e dos parâmetros operacionais da floculação (DI BERNANDO; DANTAS, 2005).

De acordo com a natureza das partículas sólidas, três tipos de sedimentação podem ocorrer: sedimentação discreta, onde não existe aglomeração entre as partículas e, pela qual cada uma mantém as suas características físicas tais como densidade, tamanho e forma; sedimentação floculenta, em que se verifica a aglomeração das partículas por adição de coagulantes e, portanto, há modificação das suas propriedades físicas; e sedimentação zonal, onde ocorre um depósito massivo dos flocos (MALDONADO, 2004).

Sedimentadores com diferentes características podem ser utilizados neste processo. Entre estes equipamentos, se encontram os sedimentadores convencionais com fluxo horizontal, que consistem basicamente de um tanque para sedimentação, sendo esta realizada apenas por gravidade, o que implica em maiores áreas requeridas; os sedimentadores de alta taxa, que incluem o uso de configurações especiais para incrementar a área efetiva disponível no tanque e nos quais estão incluídos; sedimentadores de placas inclinadas e de tubos; e clarificadores de contato de sólidos onde existe uma zona de reação comum (coagulação e floculação) e outra zona de sedimentação e cujos sólidos são recirculados, para manter uma elevada quantidade de sólidos dentro do reator e melhorar assim o contato entre as partículas, fato este que também permite ter maiores tamanhos de flocos e velocidades de sedimentação (GREGORY; EDZWALD, 2011).

As partículas remanescentes da sedimentação devido ao seu tamanho ou densidade podem ser removidas mediante filtração, seja do tipo convencional ou por membranas.

3.4. FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS

A tecnologia de membranas para o tratamento de águas tem demonstrado ser uma importante ferramenta no mundo inteiro. Esta sendo cada vez mais aplicada, considerando a possibilidade de se obter água de melhor qualidade com as vantagens de requerimentos de áreas menores, operação a temperatura ambiente, simplicidade de operação dada a sua fácil automação, redução no uso de produtos químicos e efetividade na retenção de materiais prejudiciais (AWWARF; LdE; WRC, 1998).

As membranas são barreiras semipermeáveis que deixam passar alguns materiais e retém alguns outros. A água a ser tratada é introduzida no sistema produzindo duas correntes, o permeado que consiste na parte que atravessa a membrana e o concentrado que é a parte retida por ela. A eficiência na remoção dos compostos depende do tipo de membrana, material, temperatura, concentração dos constituintes a serem retidos, força iônica, pressão transmembrana e configuração da membrana (AWWARF; LdE; WRC, 1998; BAKER, 2004; DURANCEAU; TAYLOR; ALEXANDER, 2011).

3.4.1. Classificação das membranas

Existem dois grupos de processos com membranas que têm como força motriz a pressão hidráulica: o primeiro para remover partículas, que inclui a microfiltração e a ultrafiltração; e o segundo para remover materiais dissolvidos, que inclui a nanofiltração e a osmose inversa (ELDER; BUDD, 2011). Na Tabela 3 são apresentadas as principais características destas membranas.

Tabela 3. Processos de separação por membranas

	Pressão (bar)	Tamanho de poro (nm)	Retenção
Microfiltração	0,05–5	50 – 10 ⁴	Sólidos suspensos e colóides grandes.
Ultrafiltração	1- 10	5 – 100	Macromoléculas, patógenos e proteínas.
Nanofiltração	< 40	1 – 10	Açúcares, sais multivalentes e compostos orgânicos de tamanhos menores.
Osmose Inversa	>50-100	< 2	Sais monovalentes.

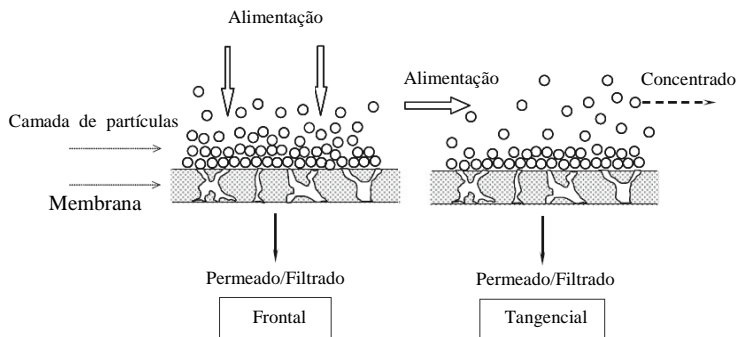
Fonte: Adaptado de FANE; WANG; JIA (2011)

As membranas também podem ser caracterizadas pelo peso molecular de corte (MWCO - molecular weight cut-off pela sigla em inglês) que corresponde ao grau de exclusão de um soluto conhecido (geralmente sódio, cloreto, magnésio, sulfato, dextrose e alguns corantes) determinado no laboratório.

3.4.2. Modos de operação e configurações

Dois modos de filtração por membranas são considerados: frontal e tangencial. Na filtração frontal a corrente de alimentação flui perpendicularmente de forma que as partículas são retidas e depositadas na superfície da membrana. Na filtração tangencial o líquido flui paralelamente à superfície da membrana, com a passagem de uma fração do líquido através da membrana, o que resulta em um maior fluxo permeado, visto que o material retido na superfície da membrana é constantemente removido. Esta característica conduz ao uso mais generalizado deste tipo de filtração, a nível industrial, embora o fluxo tangencial ocasione um maior gasto energético devido a recirculação da corrente de alimentação (FANE; WANG; JIA, 2011). Os modelos de filtração indicados podem ser observados na Figura 9.

Figura 9. Modelo esquemático de filtração frontal e filtração tangencial.



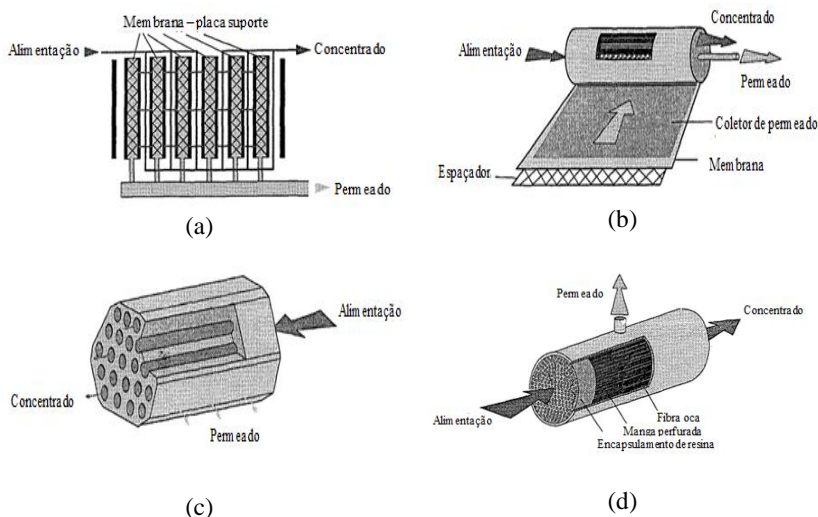
Fonte: Adaptado de FANE; WANG; JIA, (2011)

Em escala industrial são tratadas elevadas vazões de água, razão pela qual as áreas de membranas requeridas para estas aplicações também são elevadas. Considerando este fator, foram desenvolvidos módulos de membranas, que consistem em unidades ou pacotes onde se dispõem as membranas para o seu uso, provendo as máximas superfícies de filtração possíveis por unidade de volume (EYKAMP, 1995; AWWARF; LdE; WRC, 1998; BAKER, 2004).

Estes módulos constam dos suportes das membranas, dos sistemas de pressão, entrada, saídas de concentrado e permeado,

sendo que deve ser o mais compacto possível e ter facilidade de acesso para limpeza e substituição das membranas. Normalmente, se encontram configurações com membranas planas, tubulares, de fibra oca ou em espiral (AWWARF; LdE; WRC, 1998; BAKER, 2004). Na Figura 10 são apresentadas diferentes configurações dos módulos de membranas.

Figura 10. Configurações de módulos de membranas
 (a) Módulo de membranas planas (b) Módulo em espiral (c) Módulo tubular (d) Módulo de fibra oca



Fonte: Adaptado de AWWARF, LdE e WRC (1998)

As membranas planas têm uma camada ativa e são fabricadas como lâminas contínuas para serem cortadas posteriormente segundo o tamanho das placas. As placas servem como suporte das membranas e ao mesmo tempo permite a drenagem do permeado (AWWARF; LdE; WRC, 1998). Este tipo de módulo geralmente tem custo mais elevado em comparação com outras alternativas, e tem aplicação a pequena escala (BAKER, 2004)

As membranas em espiral consistem em membranas planas alternadas com espaçadores e folhas flexíveis porosas (igual número de membranas, espaçadores e folhas porosas). O conjunto de membranas, espaçadores e folhas porosas se encontra fechado em

três extremos, enquanto que o quarto extremo aberto constitui a única saída possível de permeado, sendo todo o conjunto enrolado sobre um tubo perfurado. Este tipo de arranjo é mais compacto e tem menores perdas de pressão que os módulos de membranas planas com bastidores, porém, apresentam maiores problemas de obstrução, sendo requeridos outros tratamentos previamente ao uso destas membranas quando as águas apresentam turbidez elevada (AWWARF; LdE; WRC, 1998).

Existem membranas tubulares moldadas sobre a parede de um tubo de suporte poroso com diâmetros que variam entre 6 e 40 mm (AWWARF; LdE; WRC, 1998) e mais recentemente foram desenvolvidas membranas com vários tubos de 5 a 10 mm de diâmetro contidos dentro de um tubo maior. Geralmente a direção do fluxo é de dentro para fora e são comumente utilizados quando são requeridas maiores resistências ao *fouling* (detalhado no item 3.4.5.) (BAKER, 2004).

Nos módulos de membranas de fibra oca se reúnem milhares ou até milhões de fibras dispostas em feixes e montadas dentro dos vasos de pressão (membranas empacotadas) ou diretamente nos tanques atmosféricos (membranas submersas, imersas, ou a vácuo). Geralmente a direção do fluxo é de fora para dentro. Estes tipos de unidades são bastante compactas (AWWARF; LdE; WRC, 1998) e tem a vantagem de apresentar grandes superfícies por cada módulo (BAKER, 2004).

3.4.3. Materiais das membranas

As membranas podem ser fabricadas em diversos materiais incluindo materiais cerâmicos e polímeros diversos tais como poliamidas, polisulfona, polifurano, policarbonato (AWWARF; LdE; WRC, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; REN; WANG, 2011). Os polímeros são amplamente utilizados na fabricação das membranas devido ao seu desempenho na separação de contaminantes, custos, estabilidade térmica a amplos intervalos de temperatura, e a sua estabilidade química a diferentes valores de pH, além da sua resistência mecânica (REN; WANG, 2011).

Materiais tais como ésteres celulósicos ou poliamida apresentam elevada hidrofiliçidade, no entanto materiais como o polietileno e ou polipropileno são mais hidrofóbicos. Algumas das características dos materiais utilizados são descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Características das membranas segundo os materiais de fabricação

Material	Características
Material cerâmico AWWARF, LdE e WRC (1998) Trejo (2008) Habert, Borges e Nobrega (2006)	Principalmente elaboradas com óxidos de zircônio e alumínio, tem baixo custo de manutenção, amplo intervalo de pH (0-14), alta resistência térmica, fluxos elevados, resistência ao <i>fouling</i> e alta seletividade, limites de temperatura de operação mais elevados (>150°C) e possibilidade de trabalho em meios químicos mais agressivos.
Acetato de celulose Ren e Wang (2011)	Resistentes ao cloro, tolerantes a oxidação, propensas a hidrólise e ataque biológico, têm menores limites de temperatura de operação, o intervalo de pH está entre 4,5 e 7,5, são usadas em microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, são de fácil fabricação e baixo custo, e a compactação deve ser realizada a elevadas pressões. Tem elevada hidrofobicidade pelo qual são menos propensas ao <i>fouling</i> .
Poliamida e poliureia Ren e Wang (2011)	Maiores rejeições de sais e compostos orgânicos, suportam maiores temperaturas, são resistentes a ataque biológico e compactação, menor resistência ao cloro e susceptível a oxidação. Usada em osmose inversa e nanofiltração.
Polisulfona Ren e Wang (2011), Trejo (2008)	Alta estabilidade térmica e química (limite normalmente de 75°C), resistência ao cloro e outros oxidantes, limpeza com ácido ou base, amplo intervalo de pH (1-13), amplo intervalo de tamanho de poro (1-20nm), não suportam pressões muito elevadas. Usadas em microfiltração e ultrafiltração, e como camada de suporte de membranas de nanofiltração e osmose inversa.
Outros materiais	O polifluoreto de vinilideno (PVDF) e politetrafluoroetileno (PTFE) associados a outros polímeros utilizados em microfiltração, tem elevada resistência térmica e estabilidade química, mas as permeabilidades são baixas devido à sua hidrofobicidade.

3.4.4. Caracterização das membranas

Seletividade

A seletividade da membrana pode ser avaliada a partir do fator de rejeição para os compostos estudados, e é calculada a partir das concentrações de entrada e saída dos mesmos ao sistema de filtração, como é descrito por Kabsch-Korbutowicz e Winnicki (1996) a partir da Equação 4.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: C_p = concentração do composto no permeado (mg/L)
 C_o = concentração do composto na alimentação (mg/L)

A porcentagem de remoção corresponde ao valor da rejeição multiplicado por 100.

Fluxo de permeado

As membranas podem ser caracterizadas em função do fluxo de permeado que é uma medida da vazão de permeado e pode ser calculado utilizando a Equação 5.

$$J = \frac{1}{A} \times \frac{dV}{dt} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde: J = fluxo da membrana (L/m²-h)
 A = área da membrana (m²)
 V = volume de filtrado (L)
 T = tempo (h)

A permeabilidade hidráulica (Equação 6) fornece informação do transporte de componentes através da membrana sob uma determinada pressão aplicada.

$$K = \frac{J}{\Delta P} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde: J = fluxo da membrana (L/m²-h)
 P = pressão (bar)
 K = permeabilidade hidráulica (L/m²-h-bar)

Quando a membrana é testada com um solvente puro, como água ultrapura, o fluxo deve permanecer constante no tempo, sendo que quando se observa um declínio do fluxo este deve ser produto da compactação da membrana, ou seja, o adensamento da microestrutura da membrana. A permeabilidade hidráulica das membranas pode ser determinada como o fluxo de permeado em função da pressão quando alimentada por água ultrapura.

3.4.5. *Fouling* e limpeza das membranas

O fluxo do permeado pode sofrer um declínio devido à retenção do material na superfície da membrana, sendo vários os fenômenos responsáveis por esta ocorrência, tais como polarização por concentração, consolidação de uma camada de gel e colmatção. O termo *fouling*, comumente utilizado, é produto da formação da camada de gel e da colmatção (BASSETTI, 2002; BAKER, 2004).

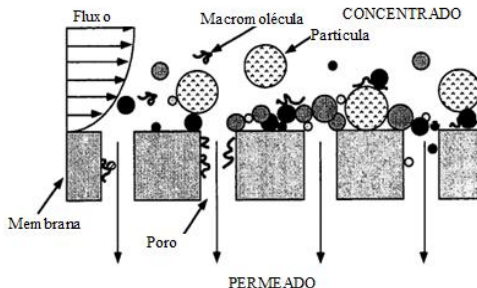
A polarização por concentração, que ocasiona a queda rápida do fluxo no início da filtração, é consequência do aumento da concentração do soluto na proximidade da membrana, provocando um movimento difusivo deste soluto para o seio da solução, estabelecendo-se desta maneira, um perfil de concentração na região adjunta à membrana. Na filtração tangencial este fenômeno é afetado pelas condições de escoamento da alimentação e se estabiliza nos momentos iniciais da filtração (BASSETTI, 2002).

Uma diminuição mais lenta no fluxo, ocasionado pelo *fouling*, ocorre com o decorrer do tempo de filtração e é dependente do tipo de água ou solução tratada, e de difícil controle (BAKER, 2004). O *fouling* pode ocorrer por vários mecanismos como adsorção de macromoléculas nos poros, bloqueio dos poros e a formação de torta sobre a superfície da membrana que oferece uma resistência adicional ao fluxo de permeado e altera a seletividade da membrana (BASSETTI, 2002).

Em muitos casos, o *fouling* apresentado nas membranas de ultrafiltração e nanofiltração é fruto do acúmulo de partículas coloidais, macromoléculas e matéria orgânica natural na superfície da membrana. Quando o declínio do fluxo causado por este fenômeno é muito elevado, a operação com a membrana pode ser inviabilizada. Na Figura 11 é apresentada uma representação

esquemática da acumulação de matérias na superfície da membrana operando tangencialmente.

Figura 11. Acumulação de materiais na superfície da membrana com operação tangencial



Fonte: Adaptado de AWWARF, LdE e WRC (1998)

A limpeza das membranas por retrolavagem promove a remoção de materiais acumulados na superfície da mesma, permitindo desta maneira uma recuperação parcial do fluxo de permeado (AWWARF; LdE; WRC, 1998).

A retrolavagem comumente é realizada periodicamente (com períodos entre 15 e 60 minutos), sendo que o fluxo é revertido durante 2 a 3 min (SHAMMAS; WANG, 2011). Devido à frequência estabelecida para estas etapas, normalmente os sistemas de membranas utilizam um controle automático.

A retirada de materiais que não são passíveis de remoção apenas por retrolavagem pode ser efetuada a partir de limpezas químicas, de forma que o fluxo do permeado seja restaurado. Dependendo do material da membrana e da natureza do soluto, escolhem-se os produtos mais adequados para a limpeza da membrana, assim como a frequência, a temperatura e tempos de contato desta etapa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), que faz parte do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no laboratório de análises da ETA da empresa Habitasul, no bairro Jurerê Internacional, em Florianópolis-SC.

4.1. LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS

Foram escolhidos dois tipos de água, uma superficial (lago) e outra subterrânea (ponteira), que apresentam teores de matéria orgânica e, no caso da água de ponteira, adicionalmente concentrações de ferro e manganês dissolvidos. Os locais de coleta de amostras se encontram localizados no bairro Jurerê Internacional, na cidade de Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, e são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Locais de coleta de amostras de água



Fonte: Google Maps e fotografia de arquivo pessoal

Foi escolhida uma fonte de água com maiores teores de ferro e manganês dissolvidos (ponteira), e outra com menores teores destes metais (lago), para poder avaliar a influencia das interações entre as substâncias húmicas e estes metais na remoção dos mesmos.

4.2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi realizado em quatro etapas, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Etapas de desenvolvimento do trabalho

Etapa 1	Caracterização das águas de estudo: superficial e subterrânea.
Etapa 2	Estudo dos coagulantes (cloreto férrico, sulfato de alumínio, policloreto de alumínio - PAC) – Construção dos diagramas de coagulação.
Etapa 3	Determinação das condições operacionais para o coagulante escolhido (PAC).
Etapa 4	Ensaio de filtração tangencial com membranas: ultrafiltração e nanofiltração (Com e sem pré-tratamento por coagulação, floculação e sedimentação).

4.2.1. Etapa 1 - Caracterização das águas de estudo

A caracterização das águas de estudo foi realizada a partir da determinação dos parâmetros pH, cor aparente, cor verdadeira, turbidez, ferro dissolvido, manganês dissolvido, absorvância ao UV_{254nm}, e aromaticidade. Também foram medidos os valores de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), alcalinidade, dureza, cloretos, sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos nas águas de estudo. Na Tabela 6 encontram-se indicados os métodos de determinação para os parâmetros mencionados.

Tabela 6. Métodos utilizados para determinação dos parâmetros analíticos considerados para a caracterização das águas de estudo.

Parâmetro	Equipamento	Método	Limite de detecção	Referência
pH	pHmetro Marca Novatécnica Modelo NT PHM	Potenciométrico	0 – 14	APHA (2005)
Cor aparente (uH)	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra	0-500	APHA (2005)
Cor verdadeira (uH)	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra filtrada	0-500	APHA (2005)
Turbidez (uT)	Turbidímetro Marca HACH Modelo 2100P	Nefelométrico		APHA (2005)
Ferro total (mg/L)	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Colorimétrico mediante ferrozine	0,009-1,300	HACH método 8147
Manganês (mg/L)	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Colorimétrico mediante método de 1 - (2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	0,006-0,700	HACH, método 8149
Alumínio (mg/L)	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Colorimétrico	0,008-0,800	APHA (2005)
Absorbância UV _{254nm}	Espectrofotômetro UV-Vis Marca HACH Modelo 5000	Leitura de absorbância a 254 nm	-	APHA (2005)

Tabela 6 (Cont). Métodos utilizados para determinação dos parâmetros analíticos considerados para a caracterização das águas de estudo.

Parâmetro	Equipamento	Método	Limite de detecção	Referência
COD	Analizador COT Marca Shimadzu Modelo TOC-LCSH	Combustão a 680°C com detecção de CO ₂ em infravermelho	4µg/L	APHA (2005)
	Espectrofotômetro Marca HACH Modelo DR2010	Oxidação a dióxido de carbono por digestão com persulfato	0,30-20,0 mg/L	HACH método 10129
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	-	Titulométrico com H ₂ SO ₄ 0,0964N	5,0	APHA et al (2005)
Dureza (mgCaCO ₃ /L)	-	Titulométrico com EDTA	2,0	APHA et al (2005)
Coliformes totais (NMP/100ml)	Incubador	Sistema cromogênico com placas de contagem incubadas a 35°C por 24 horas	1,0	Método Idexx mediante Colilert® Quanti/Tray 2000
E. Coli (NMP/100ml)	Incubador Lâmpada UV	Sistema cromogênico com placas de contagem (fluorescentes) incubadas a 35°C por 24 horas	1,0	Método Idexx mediante Colilert® Quanti/Tray 2000

Considerando o interesse na quantificação de ferro e manganês dissolvidos, previamente à determinação destes constituintes pelo método colorimétrico adotado, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose, com tamanho de poro de 0,45µm (APHA, 2005).

Os valores de cloretos, sulfatos, nitratos, nitritos e fosfatos foram determinados a partir de cromatografia líquida iônica no cromatógrafo marca Dionex modelo ICS-5000.

As amostras destinadas a quantificação do carbono orgânico dissolvido foram previamente estocadas e tiveram o pH ajustado para 2 com ácido sulfúrico.

4.2.2. Etapa 2 - Construção dos diagramas de coagulação e escolha do coagulante

Esta etapa consistiu na elaboração de diagramas de coagulação para a avaliação da remoção de cor aparente, turbidez e absorbância ao UV_{254nm} (indicativo da presença de matéria orgânica), após a coagulação, floculação e sedimentação.

Para a água do lago foram construídos os diagramas utilizando três coagulantes, cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) e para a água da ponteira foram testados dois coagulantes, cloreto férrico e PAC. As características dos coagulantes utilizados são apresentadas na Tabela 7. As concentrações finais aplicadas nos ensaios de *jar-test* se encontram nos Apêndices A e B.

Tabela 7. Características dos coagulantes utilizados nos ensaios de coagulação

Coagulante	Especificações
Cloreto férrico $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Teor 97-102%
Sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O$	PM: 630,40 Isento de ferro
Policloreto de alumínio (PAC)	16,22% m/m Al_2SO_3 Basicidade livre 40,16% Fabricante Casquímica

Os testes foram conduzidos no equipamento *jar test* (Figura 13) marca Nova Etica, modelo 218, constituído por 6 jarros em acrílico transparente e volume útil de 2 L cada. Esses ensaios foram realizados no laboratório de análises da ETA da Empresa Habitasul.

Figura 13. Equipamento *Jar Test* para realização dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação.



Anteriormente aos ensaios, as amostras de água (do lago ou da ponteira) foram coletadas e homogeneizadas em recipiente de 50 L e em seguida, adicionadas aos jarros em volume igual a 2 litros.

Previamente à adição de coagulante, o pH inicial da água foi ajustado a partir da adição de volumes de NaOH e H₂SO₄. Foram considerados valores de pH inicial entre 5,0 e 9,0.

As condições operacionais de mistura e tempo de contato para coagulação e floculação e tempo de sedimentação definidos inicialmente (Tabela 8), foram programadas no aparelho. Estes parâmetros foram adotados considerando intervalos obtidos em estudos já realizados (VARGAS, 2004; GUO, 2011)

Tabela 8. Condições operacionais utilizadas para construir os diagramas de coagulação

Gradiente de mistura rápida G_{MR}	340 s ⁻¹
Tempo de mistura rápida T_{MR}	60 s
Gradiente de floculação G_F	48 s ⁻¹
Tempo de floculação T_F	10 min
Tempo de sedimentação T_S	30 min

Após a correção do pH, foram adicionados os volumes correspondentes à dosagem de coagulante para cada um dos jarros. Foram consideradas dosagens acima de 15 mg/L (Apêndices A e B), sendo que os valores acima de 100 mg/L foram assumidos no

decorrer dos testes de acordo com as características das água testadas.

Uma vez completadas as etapas de coagulação e floculação eram desligados os agitadores e ativado o cronômetro para controlar o tempo de sedimentação de 30 minutos. Passado este tempo, eram coletadas amostras em volume igual a 150 mL, tendo-se desprezado uma alíquota inicial para prevenir erros analíticos.

Com os resultados dos testes de jarros foram construídos os diagramas de coagulação que compilam os resultados obtidos nos ensaios com os diferentes coagulantes e nas diferentes condições de dosagem e pH, para ambas as águas. Estes diagramas foram construídos com o auxílio do programa Surfer 8.0, versão Demo. A Krikagem foi utilizada como método de interpolação na elaboração dos diagramas, sendo que neste método são usadas funções matemáticas a fim de conferir maior relevância aos pontos correspondentes às amostras analisadas, na demarcação das curvas.

Como resultado desta etapa foi definido o coagulante mais adequado e as faixas de dosagem para tratar as duas águas de estudo.

4.2.3. Etapa 3 - Determinação das condições operacionais de coagulação e floculação com o coagulante escolhido

A partir dos resultados dos diagramas de coagulação foram avaliadas as melhores condições de mistura rápida e floculação para a água do lago. Para cada uma das condições operacionais (G_{MR} , T_{MR} , G_F , T_F) foram avaliados três valores como indicado na Tabela 9.

Foi considerado que, após a floculação, deve ser obtida uma boa porcentagem de decaimento de turbidez e cor aparente e que existe um gradiente de velocidade apropriado para cada tempo de floculação, onde a qualidade do floco obtida permite uma boa remoção na etapa de sedimentação (DI BERNARDO et al., 1993). Com estas considerações, foram estabelecidos os parâmetros de operação para a etapa de coagulação e floculação a serem usados no tratamento inicial das águas para a avaliação das etapas de filtração posteriores.

Tabela 9. Condições dos ensaios para determinação de parâmetros de coagulação e floculação

	Seleção G_{MR}	Seleção G_F	Seleção T_F	Seleção T_{MR}
Parâmetros fixados teste	$T_{MR} = 60$ s $G_F = 48$ s ⁻¹ $T_F = 10$ min	$G_{MR} =$ escolhido $T_{MR} = 60$ s $T_F = 10$ min	$G_{MR} =$ escolhido $G_F =$ escolhido $T_{MR} = 60$ s	$G_{MR} =$ escolhido $G_F =$ escolhido $T_F =$ escolhido
Parâmetro variado	G_{MR} 340 s ⁻¹ 450 s ⁻¹ 680 s ⁻¹	G_F 12 s ⁻¹ 27 s ⁻¹ 48 s ⁻¹	T_F 10 min 15 min 20 min	T_{MR} 10 s 30 s 60 s

G_{MR} : Gradiente de mistura rápida, T_{MR} : Tempo de mistura rápida,
 G_F : Gradiente de floculação, T_F : Tempo de floculação.

Ajuste das dosagens de coagulante

Com as condições operacionais escolhidas foram testadas 6 dosagens do coagulante escolhido, para cada uma das águas de estudo e escolheu-se a faixa de dosagem adequada para atingir um equilíbrio entre qualidade da água sedimentada apta para ser tratada posteriormente nas membranas e consumo de produtos coagulantes. Nesta etapa foram avaliadas as remoções de turbidez, cor aparente, ferro e manganês dissolvidos, COD e absorvância UV_{254nm}.

4.2.4. Etapa 4 – Ensaios de filtração com membranas

Os testes de filtração foram realizados em escala de bancada utilizando membranas planas de ultrafiltração e nanofiltração. Na Figura 14 apresenta-se o fluxograma da sequência dos testes de filtração com membranas.

Os testes foram realizados em batelada, no equipamento LABCELL-CF1, propriedade da Koch Membranes Systems, conforme mostrado na Figura 15. O equipamento possui uma superfície efetiva de membrana de 28 cm² (0,0028 m²) e um volume máximo do recipiente de 500 mL. O dispositivo de filtração foi operado em fluxo tangencial, a partir de uma bomba de recirculação. As pressões requeridas para os testes, estabelecidas mediante um manômetro, foram atingidas usando nitrogênio pressurizado conectado ao equipamento. A membrana era suportada sobre uma placa metálica porosa.

Figura 14. Fluxograma dos testes de filtração com membranas

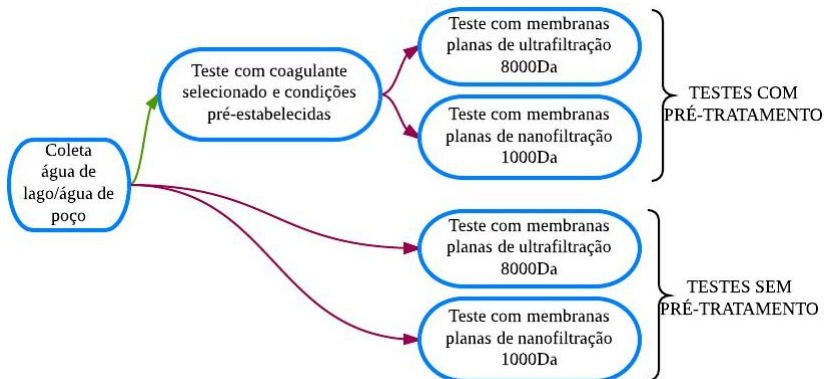
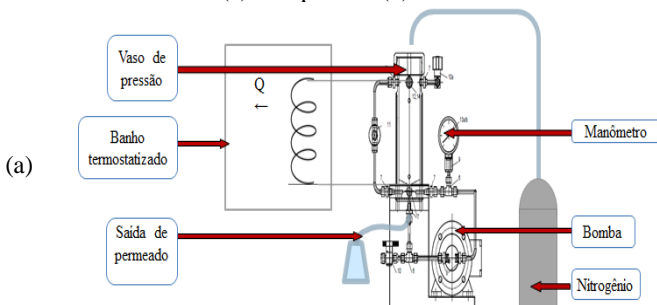


Figura 15. Equipamento em escala de bancada para filtração com membranas planas

(a) Esquema (b) Foto



(b)



A temperatura de trabalho foi estabelecida em 25°C e controlada com um banho termostatizado. A determinação do volume de permeado foi realizada mediante pesagem do volume coletado em balança, que era convertido ao volume correspondente em litros.

As membranas utilizadas têm as características indicadas na Tabela 10.

Tabela 10. Características das membranas planas utilizadas no equipamento de bancada

	ROGA CA-UF	SelRO® MPF-36
Tipo	Ultrafiltração	Nanofiltração
Material	Acetato de celulose	Membrana composta hidrofílica (patenteado)
Peso molecular de corte	8.000 Da	1.000 Da
Pressão de operação	3,45 bar (Típica) 10,3 bar (Máxima)	15 – 30 bar (recomendada) 35 bar (Máxima)
pH em operação contínua	3-7	1-13
Temperatura máxima	40 °C	70 °C

Fonte: catálogo Koch Membrane Systems

Foi utilizada uma membrana nova para cada teste realizado. As membranas foram deixadas em água deionizada durante 24 horas para retirar a solução de preservação onde eram fornecidas e enxaguadas abundantemente com água ultrapura, previamente ao seu uso. De acordo com as recomendações do fabricante as membranas de nanofiltração foram acondicionadas com solução de NaOH 0,2% por 30 minutos, seguido de uma limpeza com água ultrapura por 30 minutos no começo dos testes.

As membranas foram compactadas antes de cada teste a uma pressão superior à pressão de trabalho utilizando água ultrapura, a fim de permitir o adensamento da microestrutura da membrana, evitando assim a interferência deste fenômeno nos testes de permeabilidade e de filtração.

4.2.4.1. Permeabilidade das membranas

Inicialmente foram realizados os testes para avaliar a permeabilidade de cada uma das membranas sob diferentes pressões, aplicadas em forma crescente, utilizando água ultrapura. No caso da membrana de ultrafiltração ROGA CA, foram utilizadas as pressões de 2, 3, 4, 5 e 6 bar para realizar esta avaliação. Para a da membrana de nanofiltração SeIRO® MPF-36, foram utilizadas as pressões de 6, 8, 10 e 12 bar.

Os dados de massa de água foram determinados a cada 10 minutos e o fluxo de água foi calculado utilizando a equação 3 (Item 3.4.4).

A partir dos resultados obtidos com água ultrapura foram estabelecidas as pressões de trabalho que foram utilizadas para a realização dos testes de filtração com as águas de estudo.

4.2.4.2. Remoção de substâncias húmicas, ferro e manganês

Os testes para avaliação da remoção de substâncias húmicas, ferro e manganês foram realizados na água do lago e na água da ponteira, com as duas membranas (ultrafiltração e nanofiltração). Os ensaios foram realizados com água tratada previamente mediante coagulação, floculação e sedimentação, e com a água bruta sem tratamento prévio.

Adicionalmente, foram determinadas as remoções de cor aparente, turbidez e coliformes totais e fecais.

Os métodos usados para a medição dos parâmetros mencionados foram os mesmos utilizados para caracterização das águas de estudo, que se encontram indicados na Tabela 6.

4.2.4.3. Avaliação do fluxo de permeado em função do tempo de operação

Com a finalidade de estimar a possível ocorrência de *fouling* na filtração com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração, foram realizadas medições da massa de permeado em função do tempo, tanto para os testes com água sem tratamento prévio, como para a água previamente coagulada, floculada e sedimentada, sendo

calculado o fluxo de permeado utilizando a equação 4 (Item 3.4.4).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA UTILIZADAS NO ESTUDO

Os resultados das análises para caracterização das águas utilizadas neste estudo, provenientes de manancial superficial (lago) e subterrâneo (ponteira) estão apresentados na Tabela 11.

Os resultados são decorrentes de análises realizadas no período de abril de 2012 a janeiro de 2013.

Tabela 11. Caracterização da água do lago e da ponteira

Parâmetro	Lago		Ponteira	
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
pH*	7,30 – 8,22	7,70 ± 0,21	7,15 - 7,85	7,58 ±0,20
Cor aparente (uH)*	106 – 347	151 ± 55	113 - 344	174 ± 60
Cor verdadeira (uH)*	57 – 106	79 ± 17	95 – 200	144 ± 30
Turbidez (uT)*	4,6– 24,3	8,3 ± 4,6	0,6 – 16,5	3,1 ± 4,3
Ferro dissolvido (mg/L)*	0,018 – 1,580	0,336 ± 0,396	0,375 – 1,074	0,661±0,181
Manganês dissolvido (mg/L)*	0,014– 0,096	0,036 ± 0,026	0,135 – 0,312	0,227 ± 0,051
Absorbância UV _{254nm} * [*]	0,403 – 0,918	0,622 ± 170	0,535 – 1,059	0,805 ± 0,184
COD (mg/L)**	10,20 – 17,20	12,84 ± 2,34	12,46 – 17,70	16,19 ± 2,15
SUVA (L/mg-m)**	3,09 – 4,83	3,74 ± 0,61	3,85 – 4,38	4,15 ± 0,23
Rel E ₂ /E ₃ *	3,54 – 5,43	4,60 ± 0,45	4,33 – 5,01	4,70 ± 0,23
Aromaticidade*	15,74 – 28,52	21,34 ± 3,07	18,55 – 23,16	20,65 ± 1,53
Rel E ₄ /E ₆ *	0,50 – 12,33	4,91 ± 3,01	2,29 – 9,00	5,45 ± 2,18
Dureza (mgCaCO ₃ /L)**	169,0 – 224,0	193,0 ± 20,7	192,0 – 247,0	226,0 ± 21,5
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)*	91,6 – 226,5	168,50 ± 56,96	212,1 – 272,3	252,2 ± 26,7

* 15 amostras analisadas

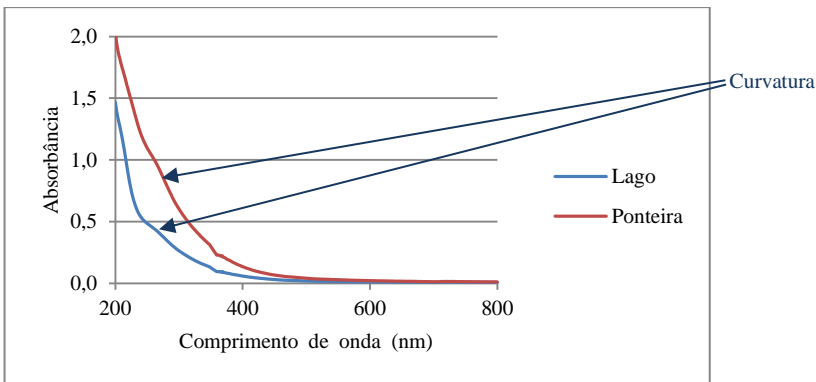
** 6 amostras analisadas

Os elevados valores de cor aparente, cor verdadeira, COD e de absorbância UV_{254nm}, apresentados pelas duas águas são indicativos da presença de substâncias húmicas.

Os espectros de absorbância UV-Visível, obtidos para as águas do lago e da ponteira, correspondem aos espectros tipicamente

apresentados para as substâncias húmicas, sendo que é observado um decréscimo da absorbância com o incremento do comprimento de onda, com uma curvatura na região próxima ao comprimento de onda de 270 nm. Na Figura 16 pode-se observar o espectro para duas amostras de água de estudo analisadas, sendo uma delas do lago e a outra da ponteira.

Figura 16. Espectro UV-Vis para amostras provenientes da água do lago e água da ponteira



Contrariamente ao inicialmente esperado, a água da ponteira apresentou um maior teor de substâncias húmicas em comparação com a do lago. Isto fica evidenciado na Figura 16 onde pode-se observar os maiores valores da absorbância da água da ponteira em comparação com a água do lago. Similarmente, as amostras analisadas provenientes da ponteira apresentaram maiores valores de COD em relação às do lago.

Os valores de COD reportados comumente nas águas superficiais variam entre 1,5 e 20 mg/L (THURMAN, 1985), sendo que na presente avaliação as medições deste parâmetro na água do lago se enquadram dentro desta faixa, encontrando-se entre 10,20 e 17,20 mg/L, com um valor médio de $12,84 \pm 2,34$ mg/L.

As águas subterrâneas, geralmente, apresentam conteúdos de matéria orgânica natural, indicados por valores de COD variando entre 0,2 e 15 mg/L (THURMAN, 1985). Na presente avaliação, porém, os conteúdos de COD na água do ponteira foram

superiores a esta faixa na maioria dos casos, encontrando-se entre 12,46 e 17,70 mg/L, com um valor médio de $16,19 \pm 2,15$ mg/L.

Estes conteúdos de matéria orgânica nas águas provenientes tanto do lago como da ponteira, podem ser consequência de que a região onde se encontram localizadas estas duas fontes, originariamente constituía uma região de mangue ou de terrenos alagadiços, que foram alteradas mediante terraplanagem e drenagem do terreno, para permitir a expansão urbana (LANZIOTTI, 2008).

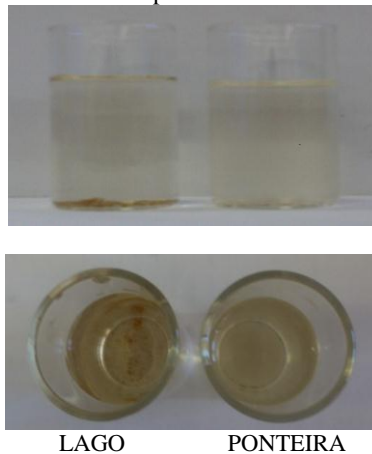
Manguezais são ecossistemas com elevados teores de matéria orgânica, sendo que a matéria orgânica pode ser transportada desde o solo ao lençol freático, mediante escoamento pelas chuvas (LOWE; HOSSAIN, 2008), resultando nos elevados conteúdos de substâncias húmicas nas amostras provenientes da ponteira.

As amostras provenientes da ponteira apresentaram também maiores valores de cor aparente e verdadeira se comparadas com a água do lago. Este fato provavelmente é consequência não apenas da presença de substâncias húmicas nessa água, mas também da presença de maiores teores de ferro e manganês dissolvidos. Na Figura 17 pode-se observar visualmente, a diferença de cor das duas amostras de água.

Na água do lago, as concentrações de manganês dissolvido foram inferiores ao limite especificado na Portaria Nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) de 0,1 mg/, (entre 0,014 e 0,096 mg/L), pelo qual não representaria um problema no tratamento desta água para potabilização. No entanto, as concentrações de ferro dissolvido, em várias ocasiões, foram superiores ao valor limite de 0,3 mg/L, estabelecido nesta portaria, indicando, portanto, a necessidade de tratamento para sua remoção.

Na água da ponteira, o ferro total dissolvido apresentou valores entre 0,375 e 1,074 mg/L com valor médio de $0,661 \pm 0,181$ mg/L e o manganês dissolvido exibiu valores entre 0,135 e 0,312 mg/L, com valor médio de $0,227 \pm 0,051$ mg/L, sendo que estes dois elementos excedem o limite estabelecido na portaria anteriormente mencionada e devem ser removidos da água.

Figura 17. Aspectos visuais das amostras de água de lago e de água de ponteira



Os maiores teores de ferro e manganês na água da ponteira provavelmente são consequência de dois fatores, a ausência de oxigênio dissolvido (que não possibilita a oxidação destes elementos como hidróxido férrico e óxido de manganês), podendo aparecer na forma de bicarbonato ferroso dissolvido, e a presença de teores elevados de matéria orgânica, onde o ferro se encontra complexado, possivelmente em estado coloidal (MORUZZI; REALI 2012).

Os parâmetros cor, relação E_2/E_3 , aromaticidade e SUVA determinados sugerem que, tanto na água do lago como na da ponteira, predominam substâncias húmicas de baixo peso molecular, que corresponderiam principalmente a ácidos fúlvicos. Isto se encontra em concordância com o afirmado por vários autores (THURMAN, 1985, MALCOLM, 1986; EDZWALD; TOBIASON, 2011; RODRIGUEZ; NUÑEZ, 2011), que indicam que as substâncias húmicas predominantes nas águas são os ácidos fúlvicos devido a sua maior solubilidade. Os resultados de cada um dos parâmetros são apresentados à continuação:

- Visualmente, a cor amarelada clara das amostras, tanto da água do lago como a da ponteira, sugere a predominância de frações húmicas com menores pesos moleculares, como indicado por IHSS (2007). Em seu estudo, Santos (2009)

ilustra, a partir de extratos de diferentes frações húmicas obtidas, a relação cor x fração húmica (Anexo A), como corroborado pelo autor, a coloração amarela corresponde a frações húmicas de menor peso molecular.

- Segundo Kukkonen (1992), valores de relação E_2/E_3 próximos a 4 são característicos dos ácidos fúlvicos, em água onde estão presentes substâncias húmicas. Para as águas deste estudo, onde os valores médios deste parâmetro foram 4,6 e 4,7, para água do lago e da ponteira respectivamente, pode-se sugerir que as substâncias húmicas predominantes correspondem aos ácidos fúlvicos.
- O grau de aromaticidade médio, calculado para as duas águas de estudo, que foi 21,34% para a água do lago e 20,65% para a água da ponteira, é representativo de ácidos fúlvicos. Malcolm (1986) reporta valores de aromaticidade de ácidos fúlvicos entre 16 e 21% e Zomerem (2008) indica valores para estas frações entre 8,3 e 19,5%. De acordo aos resultados de Sloboda *et al.* (2009), valores de aromaticidade inferiores a 25% poderiam ser indicativos da presença de frações húmicas com pesos moleculares inferiores a 5.000 Da.
- Os valores de SUVA relativamente baixos (entre 3,09 e 4,83 L/mg-m de COD para a água do lago e entre 3,85 e 4,38 L/mg-m de COD para a água da ponteira), indicariam que as águas contêm compostos orgânicos de baixo peso molecular, com maior hidrofiliidade, sendo referente a predominância de ácidos fúlvicos, nas águas (EDZWALD; TOBIASON, 2011).
- Os valores da relação E_4/E_6 , tanto para a água do lago como para a água da ponteira, são menores que os valores esperados para ácidos fúlvicos, indicados a partir dos parâmetros anteriormente descritos como predominantes nas águas de estudo, sendo que alguns autores reportam valores desta relação superiores a 5,8 (GIOVANELA, 1997; KUKKONEN, 1992; CHEN, 2002; DOBBS *et al.* 2009). Apesar disto, o estudo de Giovanela (1997),

realizado especificamente nos sedimentos presentes na área próxima onde se localizam as fontes de água do presente estudo, apresentam valores para esta relação de 5,8, o que estaria mais próximo do valor médio encontrado na água da ponteira (5,45). O valor médio na água da ponteira foi ligeiramente superior ao da água do lago, indicando um grau de condensação dos constituintes aromáticos levemente inferior, o que concorda com o valor inferior de aromaticidade na água da ponteira. Isto poderia ser explicado considerando que as frações com maiores pesos moleculares (que apresentam um maior grau de aromaticidade) são retidas no solo, no caso da água da ponteira.

Outros parâmetros avaliados

Foram verificados os valores de cloretos, sulfatos, fosfatos, nitritos e nitratos, que podem ocasionar alguma interferência na medição da absorvância ao UV_{254 nm}, sendo os valores médios obtidos apresentados na Tabela 12. Como os valores resultantes destes parâmetros foram baixos, foi descartada a influência na medição da absorvância UV_{254 nm}, pelo qual só foram realizadas duas determinações.

Adicionalmente, em relação aos limites de potabilidade estabelecidos, pode-se considerar que a água apresentou-se dentro do exigido pela Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011) quanto a estes parâmetros.

Tabela 12. Outros parâmetros medidos na água do lago e da ponteira

Parâmetro	Lago	Ponteira
Cloretos (mg/L)	38,29	55,40
Sulfatos (mg/L)	38,81	23,83
Nitratos (mg/L)	2,76	0,82
Nitritos (mg/L)	0,52	0,09
Fosfatos (mg/L)	0,04	0,23

Foi avaliada também a presença de coliformes totais e fecais, cujos resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Coliformes totais e fecais medidos na água do lago e da ponteira

Parâmetro	Lago	Ponteira
Coliformes totais (NMP/100mL)	920,4	6,50
Coliformes fecais (NMP/100mL)	4,6	< 1

Os resultados destas análises indicam a necessidade de desinfecção das águas para poder destiná-las ao abastecimento público.

5.2. ETAPA 2 - SELEÇÃO DO COAGULANTE – CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Os diagramas de coagulação que compilam os resultados obtidos nos ensaios com os diferentes coagulantes e nas diferentes condições de dosagem e pH, para ambas as águas, foram construídos com o auxílio do programa Surfer 8.0, versão Demo. A Krikagem foi utilizada como método de interpolação na elaboração dos diagramas, sendo que neste método são usadas funções matemáticas a fim de conferir maior relevância aos pontos correspondentes às amostras analisadas, na demarcação das curvas.

As tabelas com os resultados dos testes que foram utilizados para a construção dos diagramas de coagulação são apresentados nos apêndices A e B, correspondentes à água do lago e à água da ponteira, respectivamente.

5.2.1. Diagramas de coagulação para a água do lago

Nas Figuras 18 a 20 são apresentados os diagramas de coagulação para água do lago em termos de cor aparente remanescente, turbidez remanescente e porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao UV_{254 nm}, utilizando cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio como coagulantes, respectivamente.

Nos diagramas de coagulação para água do lago com cloreto férrico (Figura 18), pode-se observar que os melhores resultados para cor aparente remanescente, turbidez remanescente e remoção de absorvância ao UV_{254 nm}, foram obtidos na faixa de pH entre 5,5 e 6,0, com dosagens próximas a 200 mg/L de coagulante, obtendo-se valores de cor aparente inferiores a 10 uH, turbidez

inferior a 1,0 uT e remoções de matéria orgânica (expressada como absorvância ao UV_{254 nm}) superiores a 95%.

Nos testes da água do lago utilizando como coagulante sulfato de alumínio (Figura 19), os valores de remoção de cor aparente e turbidez foram baixos, tendo-se obtido os menores valores de cor aparente (próximos a 60 uH) e turbidez (próximos a 6 uT) para valores de pH entre 6,5 e 7,0 e dosagens de coagulante entre 100 e 300 mg/L.

Considerando o fraco desempenho do sulfato de alumínio na remoção de cor aparente e turbidez, foram escolhidas seis amostras (onde os valores de cor aparente e turbidez remanescentes foram menores), para realizar a análise de remoção matéria orgânica expressa como absorvância UV_{254 nm}, sendo que em todos os casos esta remoção esteve entre 86 e 88%.

Possivelmente, a baixa eficiência do sulfato de alumínio foi resultante da obtenção de flocos pequenos e pouco densos, incapazes de sedimentar no tempo estabelecido para os testes, o que pode ser consequência da baixa turbidez da água, que não apresenta núcleos suficientes para permitir o desenvolvimento de flocos. A adição deste coagulante nas águas de estudo poderia ser realizada se considerada a adição de floculantes auxiliares.

A coagulação da água do lago com PAC indicou uma faixa de pH adequada entre 6,0 e 7,0, sendo que para atingir-se uma turbidez próxima o inferior a 2 uT foi necessário utilizar dosagens superiores a 200 mg/L, nas condições de mistura rápida e floculação estabelecidas. No diagrama de cor aparente remanescente observa-se que uma dosagem pontual de 220 mg/L resultou em uma cor aparente remanescente de 10 uH e similarmente com dosagens superiores a 350 mg/L.

As remoções de matéria orgânica expressas como absorvância UV_{254 nm} na mesma faixa de pH (6,0 a 7,0) foram superiores a 82%, quando utilizadas dosagens próximas ou superiores a 180 mg/L de PAC.

Figura 18. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando cloreto férrico como coagulante.

- (a) Cor aparente remanescente (b) Turbidez remanescente
(c) Porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$

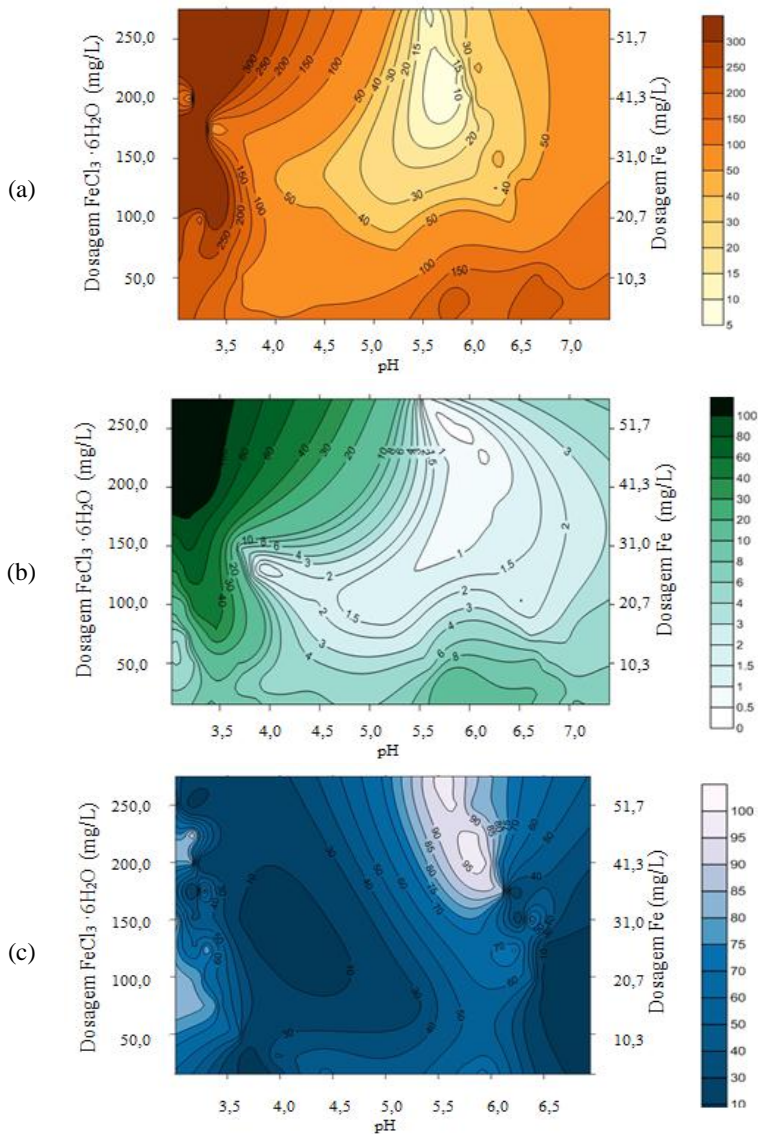


Figura 19. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

- (a) Cor aparente remanescente (b) Turbidez remanescente
- (c) Porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$

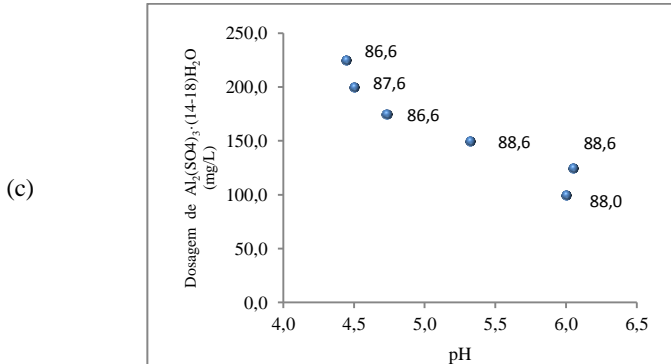
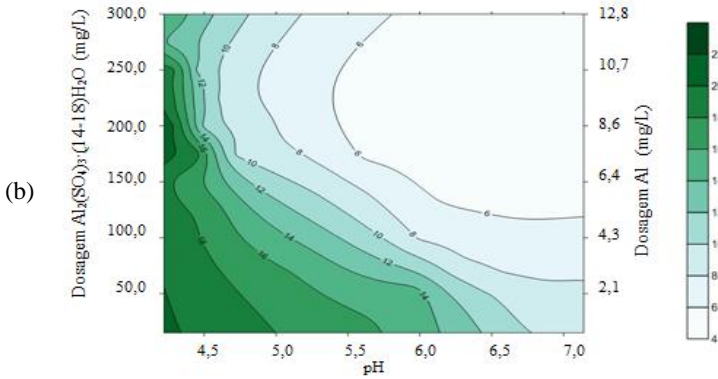
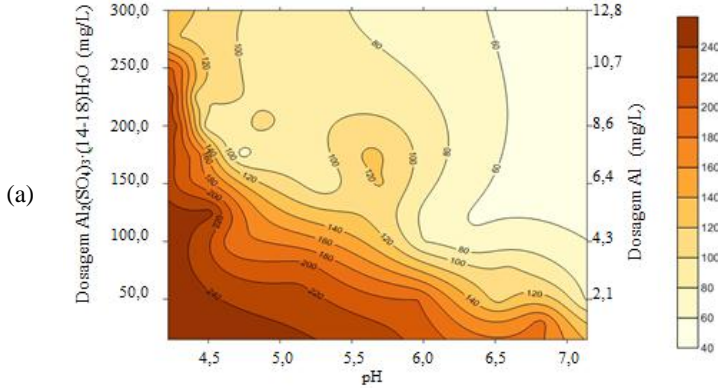
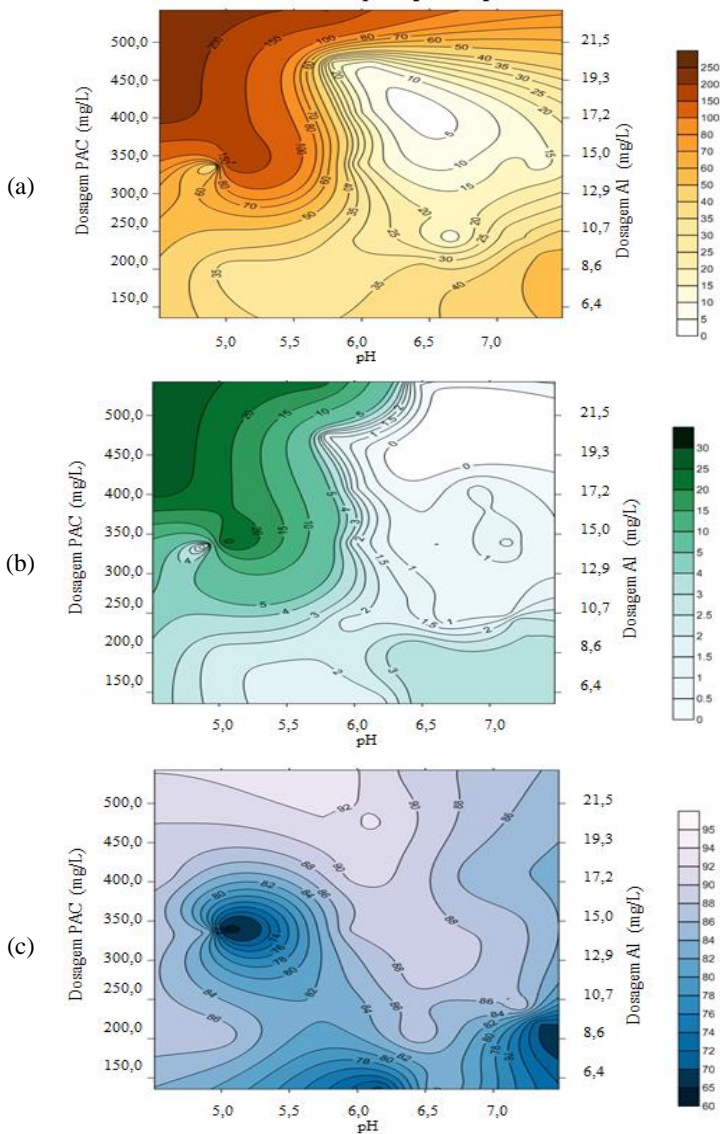


Figura 20. Diagramas de coagulação para água do lago utilizando policloreto de alumínio como coagulante.

- (a) Cor aparente remanescente (b) Turbidez remanescente
(c) Porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$



5.2.2. Diagramas de coagulação para a água da ponteira

Nas Figuras 21 e 22 são apresentados os diagramas de coagulação para água da ponteira, em termos de cor aparente remanescente, turbidez remanescente e porcentagem de remoção de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$, utilizando cloreto férrico e policloreto de alumínio como coagulante, respetivamente.

Não foram realizados os testes de coagulação com a água da ponteira utilizando o sulfato de alumínio, pois para a filtração da água após a sedimentação através das membranas são requeridos valores de turbidez menores do que os atingidos com este coagulante, segundo ficou evidenciado nos resultados obtidos nos testes para água do lago (Ver Figura 19).

Nos diagramas de coagulação para a água da ponteira com cloreto férrico, pode-se observar duas regiões onde se apreciam os melhores resultados da cor aparente remanescente e turbidez, a primeira no pH entre 5,5 e 6,0 e dosagens superiores a 175 mg/L e a segunda com pH entre 7,0 e 8,0 e dosagens superiores a 175 mg/L. No entanto, mesmo sendo os valores de turbidez inferiores a 1 uT, os menores valores de cor aparente alcançados foram próximos de 20 uH nas duas condições descritas.

Com condições de pH entre 5,5 e 7,0 e dosagens superiores a 175 mg/L, as remoções de matéria orgânica, expressa em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$, foram próximas a 95%.

Considerando que a remoção das substâncias húmicas, responsáveis principais da cor na água, foi bastante elevada, a cor aparente remanescente na água coagulada com cloreto férrico pode ser produto da adição das elevadas dosagens do coagulante que tem uma coloração amarela alaranjada característica, que pode ter ocasionado um tingimento da água.

A coagulação da água da ponteira com PAC indicou que uma faixa de pH entre 7,0 e 7,5 pode ser adequada, sendo que com dosagens próximas a 250 mg/L de coagulante a cor remanescente encontrou-se entre 30 e 40 uH, a turbidez inferior a 2,5 uT e as remoções de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ próximas de 80%.

Figura 21. Diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando cloreto férrico como coagulante.

- (a) Cor aparente remanescente (b) Turbidez remanescente
(c) Porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$

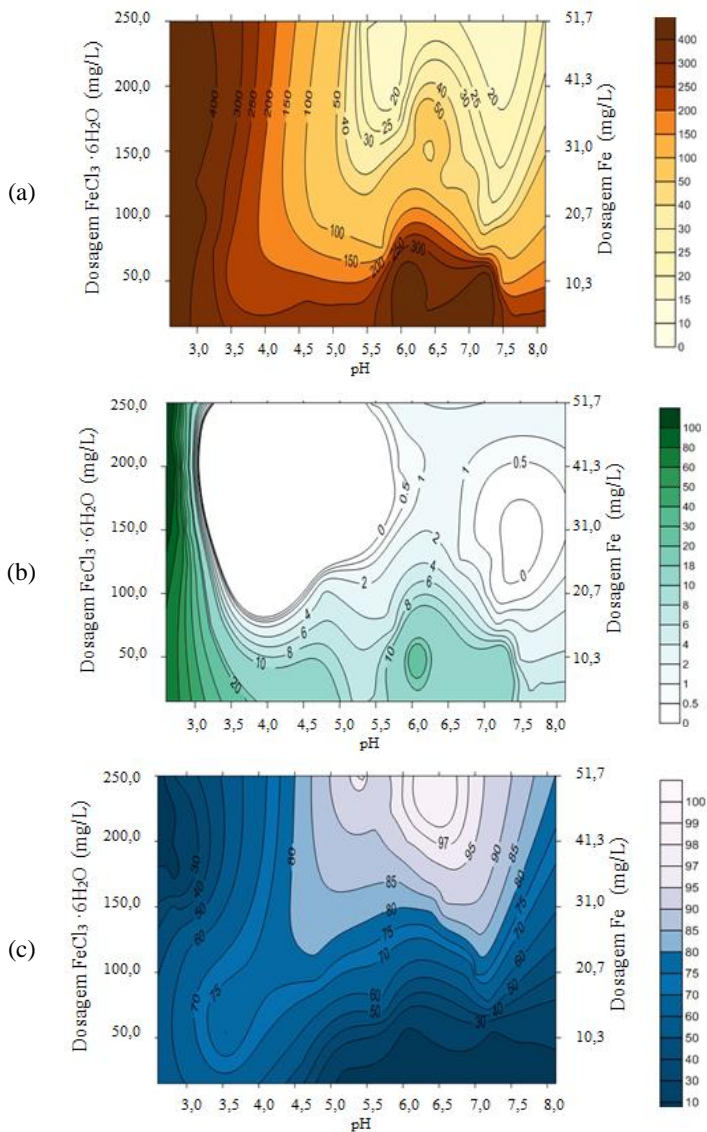
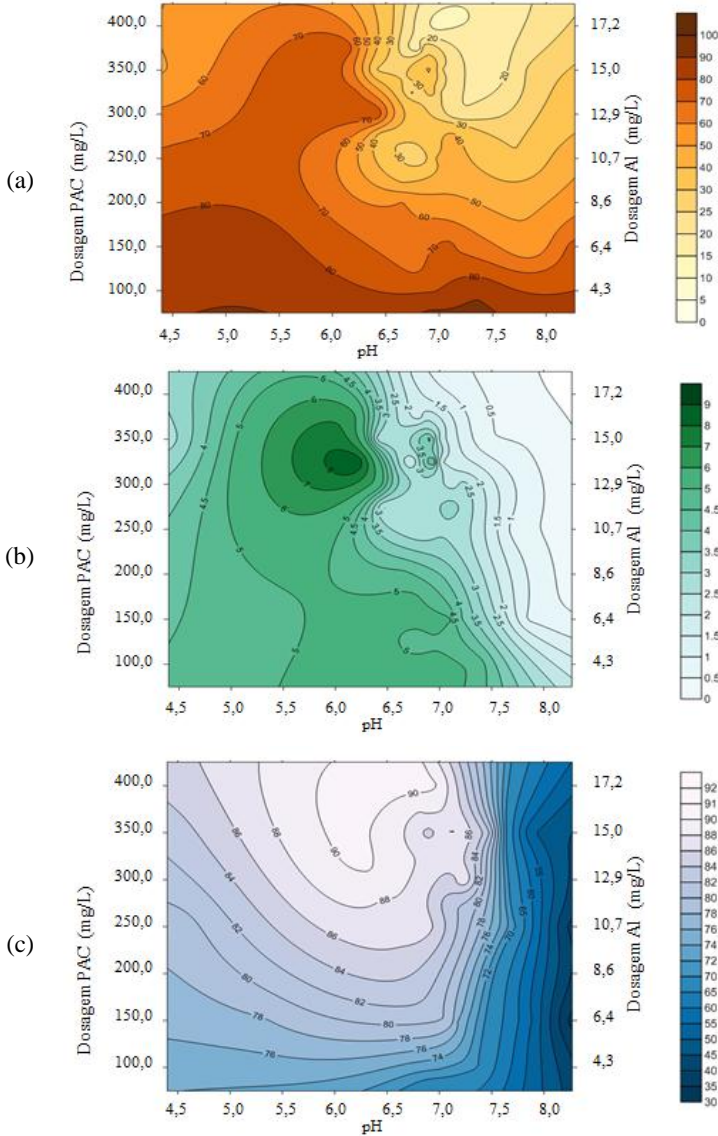


Figura 22. Diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando policloreto de alumínio como coagulante.

- (a) Cor aparente remanescente
- (b) Turbidez remanescente
- (c) Porcentagem de remoção de matéria orgânica expressa em termos de absorvância ao UV₂₅₄ nm



O resumo dos melhores resultados obtidos nos testes de coagulação são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Melhores resultados obtidos nos testes de coagulação

	Coagulante	Faixa de pH	Dosagem de coagulante (mg/L)	Cor aparente uH	Turbidez remanescente uT	Remoção de absorbância UV _{254nm}
LAGO	Cloreto férrico	5,5-6,0	175-225	<10	<1	95%
	Sulfato de alumínio	6,5-7,0	100-300	<60	<6	88%
	PAC	6,0-7,0	200-220	10-30	<2	80%
PONTEIRA	Cloreto férrico	5,5-6,0	175-250	<20	<1	95%
	PAC	7,0-7,5	225-250	30-40	<2,5	80%

Elevadas dosagens de coagulante foram requeridas para a obtenção de remoções adequadas de cor aparente, turbidez e substâncias húmicas com os três coagulantes, podendo encaixar-se dentro da chamada coagulação melhorada (*enhanced coagulation*) citada por alguns autores (USEPA, 1999; CHENG *et al.*, 2003; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010), onde elevadas quantidades de coagulante são introduzidas, diminuindo o pH e aumentando a eficiência na remoção de COD.

O termo de coagulação melhorada é normalmente aplicado quando se faz referência à necessidade de obtenção de melhores remoções de precursores de subprodutos derivados da desinfecção (SPD) utilizando processos convencionais. Os SPD têm relação com a quantidade de COD presente na água, pelo qual são medidos geralmente em função deste parâmetro (USEPA, 1999).

Di Bernardo (1993) indica que com valores de cor muito elevados em relação à turbidez, como no caso das águas estudadas no presente trabalho, as quantidades de coagulante requeridas aumentam, aparecendo uma única região de coagulação efetiva nos diagramas. No presente estudo, este fenômeno pôde ser observado quando utilizado sulfato de alumínio e policloreto de alumínio. Para o cloreto férrico duas regiões de coagulação foram observadas.

No caso do sulfato de alumínio e do policloreto de alumínio, pode presumir-se que a remoção das partículas acontece principalmente pelo mecanismo de arraste de partículas ou varredura, que acontece com valores de pH superiores, sendo necessário adicionar maiores quantidades de coagulante para ocasionar a rápida precipitação, mediante o arraste das moléculas pelo precipitado de hidróxido de alumínio formado em excesso. Edwards e Amirtharajah (1985) apud Sampaio (1995) consideram que com valor de pH acima de 5,75, a remoção parece corresponder ao envolvimento da superfície das substâncias húmicas pelo precipitado de hidróxido de alumínio.

No caso da coagulação com cloreto férrico, duas regiões de coagulação foram obtidas nos diagramas de cor aparente e turbidez remanescentes, sendo que cada uma delas corresponde a um mecanismo de coagulação predominante. Estima-se que na região com valores de pH menores, a predominância se dá pelo mecanismo de neutralização de cargas, com formação de fulvatos de ferro, e na de pH maiores, predomina o mecanismo de varredura (PERNITSKY; EDZWALD, 2006; YAN *et al.*, 2008).

Na água do lago, estas duas regiões ficam mais evidentes no diagrama de remoção de turbidez, onde a primeira aparece com valores de pH entre 4,0 e 4,5 e a segunda com valores de pH entre 5,5 e 6,0.

No caso da água da ponteira, para o diagrama de cor aparente remanescente, a primeira região aparece com valores de pH entre 5,5 e 6,0 e a segunda com valores de pH entre 7,0 e 7,5, enquanto que para remoção de turbidez as regiões são maiores, encontrando-se a primeira nos valores de pH entre 3,5 e 5,5 e a segunda nos valores entre 7,0 e 8,0.

Independentemente do mecanismo de remoção de partículas envolvido, as dosagens de coagulante foram elevadas. No caso do mecanismo de varredura, a razão das quantidades elevadas de coagulante é similar à considerada para os coagulantes a base de alumínio. No caso da neutralização de cargas a elevada alcalinidade das águas estudadas ganha importância, dado que se faz necessária a adição de maiores quantidades de coagulante para que o pH, seja reduzido até valores ótimos de coagulação.

Para a remoção de substâncias húmicas não foram evidentes estas duas regiões de coagulação, sendo que pode se observar uma região de remoção máxima, que corresponde a região de remoção de partículas por varredura, indicando que no caso das presentes águas de estudo, com elevados valores de substâncias húmicas presentes na água bruta, este mecanismo seja mais adequado para a sua remoção.

Adicionalmente ao mecanismo de coagulação, que conduz a elevadas dosagens de coagulante para atingir uma remoção eficiente de cor, turbidez e absorvância ao UV_{254 nm}, a presença predominante de substâncias húmicas aquáticas com baixo peso molecular, ácidos fúlvicos, dificulta a etapa de coagulação, fazendo-se necessária a adição de ainda maiores dosagens de coagulante para atingir uma remoção apreciável destes parâmetros.

Campos *et al.* (2007) explica isto considerando que as frações húmicas de pesos moleculares menores possuem maiores porcentagens de oxigênio (como consequência da maior predominância de grupos carboxílicos, éteres e metoxi, na sua estrutura), o que ocasiona uma elevada densidade de cargas negativas que se repelem, permanecendo dispersas, o que faz com que as quantidades de cargas positivas, que devem ser aportadas pelo coagulante para obter a aglomeração, sejam maiores.

A influência do tamanho das substâncias húmicas nas quantidades de coagulante requeridas, também foi apresentada por Sloboda *et al.* (2009), onde os resultados indicam que as remoções de cor aparente são menores quanto menor o tamanho molecular das substâncias húmicas nas águas testadas.

No caso do estudo de Sloboda *et al.* (2009), onde a coagulação com cloreto férrico foi acompanhada do processo de filtração direta, as dosagens de coagulante foram superiores a 60 mg/L para a obtenção de valores de cor aparente remanescentes inferiores a 10 uH. Por outro lado, Santos (2009) estudou a influência do tamanho molecular na coagulação seguida de filtração direta, tendo o hidroxicloreto de alumínio (outra denominação do PAC) como coagulante. Observou que com dosagens acima de 120 mg/L, os resultados de cor aparente eram inferiores a 1 uH com pH variando entre 5,3 e 6,7. A diferença nas dosagens de coagulante obtidas no

presente estudo, em relação aos estudos de Sloboda *et al.* (2009) e Santos (2009), além da diferença nas condições de coagulação, provavelmente está relacionada ao tamanho molecular das substâncias húmicas presentes nas amostras. Nestes estudos substâncias húmicas inferiores a 30 kDa foram utilizados, enquanto no presente estudo presumem-se valores da ordem de 5 kDa, o que provavelmente dificulta ainda mais a coagulação.

Pavanelli (2001), que comparou o tratamento de água com elevada cor a baixa turbidez (semelhante ao observado no presente estudo) com quatro coagulantes distintos, (sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC e sulfato férrico), apresentou faixas ótimas de coagulação quando dosagens elevadas dos coagulantes foram adotadas. Foram definidas as seguintes relações ótimas dose x pH de coagulação para os coagulantes avaliados: dosagens entre 127 e 178 mg/L e pH entre 5,78 e 6,25 para cloreto férrico; dosagens entre 170 e 275 mg/L e pH entre 6,43 e 6,82 para sulfato de alumínio e dosagens superiores a 250 mg/L e pH entre 6,50 e 7,12 para PAC. As dosagens reportadas como ótimas por Pavanelli (2001) são semelhantes às encontradas no presente caso e ligeiramente superiores para o cloreto férrico. Contrariamente ao observado no presente estudo, o autor obteve remoções satisfatórias de cor aparente e turbidez com dosagens de sulfato de alumínio inferiores a 275 mg/L, sendo que este autor realizou os seus estudos com água preparadas artificialmente. As diferenças podem ser produto dos tipos de substâncias húmicas presentes, que poderiam afetar em maior grau o processo de coagulação com o sulfato.

A superioridade no desempenho do policloreto de alumínio em comparação com o sulfato de alumínio no tratamento das águas estudadas no trabalho pode estar associada ao fato do primeiro produto ser prehidrolizado, o que faz com que predominem as espécies de Al médio polinuclear, que são consideradas mais efetivas na coagulação, devido aos seus maiores tamanhos e maiores cargas positivas (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Kabsch-Korbutowicz (2006) também indica no seu estudo que o uso de espécies prehidrolizadas de alumínio é mais efetivo na remoção de matéria orgânica natural presente, onde predomina o

mecanismo de arraste mediante os hidróxidos de alumínio formados.

No que diz respeito especificamente à remoção de absorvância ao UV_{254 nm}, como indicativo da presença de substâncias húmicas, os resultados da remoção com cloreto férrico foram superiores àqueles atingidos com o uso do sulfato de alumínio ou policloreto de alumínio, sendo que no primeiro caso chegou-se a remoções de até 98% e zonas amplas de coagulação com remoções acima de 90%. Matilainen, Vepsäläinen e Sillanpää (2010) afirmam que coagulantes à base de ferro tem demonstrado especial efetividade na remoção de matéria orgânica natural de baixo peso molecular, entre 1.000 a 4.000 g/mol, dada a alta densidade de carga dos coagulantes de ferro. Os flocos produzidos pelo cloreto férrico são numerosos e de tamanho adequado, facilitando a sedimentabilidade das partículas.

Apesar da superioridade do cloreto férrico na remoção de substâncias húmicas, na escolha do coagulante devem ser considerados também outros fatores como os valores de cor aparente e turbidez, assim como o uso de alcalinizantes ou acidificantes.

O coagulante selecionado foi o policloreto de alumínio, avaliando as dosagens requeridas *versus* qualidade de água tratada com os três coagulantes testados. Uma das vantagens que traz o uso deste coagulante é que não se faz necessária a adição de produtos acidificantes ou alcalinizantes à água bruta, para adequar o pH, antes ou após o tratamento. Adicionalmente, os flocos produzidos, visualmente se apresentam de bom tamanho e com boas características de sedimentabilidade e a dependência com a temperatura é menor do que com outros produtos.

Visando a aplicação em estações de tratamento de água, o policloreto de alumínio apresenta vantagens, como fácil manuseio, estocagem e dosagem, podendo ser diluído nas concentrações requeridas, unido ao fato de, geralmente, não precisar de auxiliares de coagulação para apresentar remoções de cor e turbidez satisfatórias.

Ainda, a quantidade de lodo gerada com este coagulante é menor se comparado aos outros coagulantes, e não apresenta caráter corrosivo como o procedente da coagulação com cloreto férrico, pelo qual os impactos ambientais derivados do

tratamento são menores (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Como os flocos obtidos pelo mecanismo de varredura (que é o caso da coagulação das águas de estudo com PAC) são de maior tamanho e apresentam melhores características de sedimentabilidade, é conveniente contar com o sistema completo que inclui coagulação, floculação e sedimentação, como foi proposto neste caso. Desta maneira pode-se presumir um aumento no tempo de operação entre retrolavagens do sistema de tratamento por filtração com membranas que constitui a seguinte etapa no tratamento.

5.3. ETAPA 3 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO UTILIZANDO PAC

Foram avaliados os valores remanescentes de turbidez e cor aparente para determinar as melhores condições operacionais (gradiente médio de velocidade e tempo) na etapa da mistura rápida e floculação. Os testes foram feitos para a água do lago utilizando as dosagens de 200, 220 e 240 mg/L de policloreto de alumínio (PAC) de acordo com os resultados encontrados nos ensaios de elaboração dos diagramas de coagulação.

Posteriormente, com as condições de coagulação encontradas para a água do lago foi avaliada a água da ponteira. As características das águas utilizadas nesta etapa são indicadas na Tabela 15.

Tabela 15. Características das águas de lago e da ponteira para determinação das condições de coagulação

Parâmetro	Lago	Ponteira
pH	7,74	7,38
Cor aparente (uH)	166	138
Cor verdadeira (uH)	70	124
Turbidez (uT)	7,83	0,74
Ferro dissolvido (mg/L)	0,18	0,60
Manganês dissolvido (mg/L)	0,063	0,193
COD (mg/L)	10,20	16,30
Absorbância ao UV _{254nm}	0,40	0,71

5.3.1. Escolha das condições operacionais de coagulação e floculação

Os resultados dos testes para a seleção das condições operacionais: gradiente de velocidade médio de mistura rápida (G_{MR}), tempo de mistura rápida (T_{MR}), gradiente de velocidade médio de floculação (G_F) e tempo de floculação (T_F), são apresentados na Tabela 16.

Para a seleção do gradiente médio de mistura rápida mais adequado, foram fixadas as outras condições de coagulação, floculação, sedimentação, de acordo com as utilizadas nos testes para construir os diagramas de coagulação, T_{MR} : 60 s, G_F : 48 s^{-1} , T_F : 10 min., tempo de sedimentação: 30 min, e foi variado o gradiente de mistura rápida em 340, 450 e 680 s^{-1} . Foi selecionado o menor valor de G_{MR} , 340 s^{-1} , que proporcionou os menores valores de turbidez e cor remanescente para as três dosagens testadas.

Para a seleção do gradiente médio de floculação mais adequado, foram mantidas as outras condições de coagulação utilizadas na seleção do gradiente de mistura rápida, sendo que o valor de G_{MR} foi fixado em 340 s^{-1} , segundo o melhor resultado obtido no teste anterior. Foi variado o gradiente de floculação em 12, 27 e 48 s^{-1} . A partir dos resultados obtidos foi selecionado o menor valor de G_F testado, 12 s^{-1} , o qual proporcionou os menores valores de turbidez e cor remanescente para as três dosagens testadas.

Para a seleção do tempo de floculação mais adequado, foram fixados G_{RM} em 340 s^{-1} e G_F em 12 s^{-1} , segundo os resultados encontrados na determinação destas condições, sendo que T_{MR} foi mantido em 60 s. O tempo de floculação foi variado em 10, 15 e 20 minutos. Os menores valores de cor e turbidez remanescentes foram encontrados para tempo de floculação igual a 20 minutos, sendo este valor, portanto adotado.

Tendo selecionado os valores de G_{MR} , G_F e T_F , foi variado finalmente o tempo de mistura rápida em 10, 30 e 60 s. Com base nos resultados obtidos, selecionou-se o T_{MR} de 10 s, cuja escolha baseou-se nos valores de cor aparente remanescente, uma vez que os valores de turbidez remanescentes não apresentaram uma tendência clara em função deste parâmetro, sendo todos muito próximos e inferiores a 1 uT.

Como observado nos testes realizados para determinar as condições de coagulação e floculação adequadas, estas variáveis exercem grande influência nos resultados de remoção de cor aparente e turbidez das águas.

Amirtharajah e Mills (1982 apud VARGAS, 2004) encontraram que, quando o mecanismo que domina a coagulação é o arraste de partículas, os parâmetros operacionais que tem maior influência na eficiência da coagulação são os correspondentes a etapa de floculação.

No presente estudo, como pode ser observado nos resultados da Tabela 16, o parâmetro que tem maior influência no processo de coagulação-floculação é o gradiente de floculação, provavelmente como consequência da influência que tem este parâmetro no tamanho dos flocos obtidos nesta etapa do tratamento e, por conseguinte, nas características de sedimentabilidade dos mesmos.

Tabela 16. Resultados de cor aparente e turbidez remanescentes variando as condições operacionais da coagulação-floculação

Parâmetros operacionais fixados	Parâmetro variável	TURBIDEZ REMANESCENTE (uT)			COR REMANESCENTE (uH)			
		200mg/L	220mg/L	240mg/L	200mg/L	220mg/L	240mg/L	
T_{MR} : 60 s G_F : 48 s^{-1} T_F : 10 min TSedim: 30 min	G_{MR}	340 s^{-1}	3,45	2,86	2,54	43	34	27
		450 s^{-1}	3,82	3,66	2,86	58	52	40
		680 s^{-1}	4,57	4,09	3,72	63	59	54
G_{MR} : 340 s^{-1} T_{MR} : 60 s T_F : 10 min TSedim: 30 min	G_F	12 s^{-1}	1,87	1,67	1,26	14	23	18
		27 s^{-1}	2,14	2,08	1,55	32	34	27
		48 s^{-1}	5,79	4,12	2,90	97	61	39
G_{MR} : 340 s^{-1} T_{MR} : 60 s G_F : 12 s^{-1} TSedim: 30 min	T_F	10 min	1,72	1,64	1,43	20	19	16
		15 min	0,87	0,75	0,67	13	13	9
		20 min	0,89	0,69	0,64	12	10	9
G_{MR} : 340 s^{-1} G_F : 12 s^{-1} T_F : 20 min TSedim: 30 min	T_{MR}	10 s	0,85	0,78	0,72	10	10	10
		30 s	0,86	0,66	0,56	11	11	10
		60 s	0,99	0,77	0,63	14	11	10

Os melhores resultados foram obtidos com o menor valor de gradiente testado, que neste caso foi 12 s^{-1} . Cogollo (2011), indica que quando o policloreto de alumínio é utilizado como coagulante, as velocidades de agitação requeridas são inferiores, dado que os flocos formados têm maiores tamanhos e, conseqüentemente, maiores velocidades de sedimentação. Maiores velocidade de agitação tendem a provocar a quebra do floco, o que reduz o seu peso e assim a sua sedimentabilidade.

Benefield (1982) apud Sampaio (1995) ressalta que o tipo de coagulante utilizado tem influência no gradiente de velocidade de floculação mais adequado, sendo que com sais de ferro e alumínio os valores ótimos estão entre 25 e 100 s^{-1} , enquanto que com polímeros, são recomendados valores menores de gradiente, entre 15 e 20 s^{-1} , o que concorda com o resultado obtido nos testes realizados com policloreto de alumínio.

O tempo de floculação teve influência nas eficiências de remoção de cor aparente e turbidez num menor grau que o gradiente de velocidade desta etapa. O aumento do tempo de floculação de 10 para 15 minutos promoveu uma redução significativa dos valores de cor e turbidez. O aumento do tempo para 20 minutos, se comparado com o tempo de 15 minutos promoveu uma leve redução nestes parâmetros para todas as dosagens avaliadas, sendo que esta variação não afetaria consideravelmente o desempenho da etapa de tratamento posterior de filtração com membranas. Pode-se considerar, portanto, que qualquer tempo entre 10 e 20 minutos de floculação conduziria a resultados satisfatórios em termos de cor e turbidez remanescentes, o que corrobora ao indicado por De Julio *et al.* (2009).

Apesar de que alguns autores indicaram que os parâmetros de mistura rápida tem influência mínima no desempenho do coagulante (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982 apud VARGAS, 2004), verificou-se no presente estudo que o gradiente de velocidade médio desta etapa exerceu uma influência considerável nas características da água tratada, sendo que os melhores resultados foram proporcionados pelo menor valor de G_{MR} testado. Esta condição é provavelmente ocasionada pelo tipo de coagulante utilizado, policloreto de alumínio, sendo que as velocidades superiores podem provocar a ruptura das cadeias poliméricas, diminuindo o tamanho dos flocos

Este resultado concorda com os obtidos por De Julio *et al.* (2009) para a coagulação com PAC, onde os menores gradientes de mistura rápida proporcionaram menores valores de turbidez remanescente.

Neste caso, o tempo de mistura rápida não teve uma influência considerável no desempenho do coagulante, sendo que o menor tempo testado (10 s) proporcionou melhoras leves na remoção de cor aparente e valores muito semelhantes quanto a turbidez. No estudo de De Julio *et al.* (2009), tendo como coagulante o policloreto de alumínio, menores tempos de mistura rápida conduziram a resultados melhores quanto a remoção de turbidez. Rossini, Garrido e Galluzzo (1999) observaram que maiores tempos de mistura rápida afetam negativamente o desempenho da coagulação, sendo que são os menores tempos de mistura rápida os que proporcionam menores valores de turbidez residual.

Pode-se ressaltar que no presente caso da coagulação com policloreto de alumínio, os gradientes médios de mistura rápida e floculação mais adequados foram os menores avaliados, o que constitui uma vantagem, considerando que, na implantação de sistemas em escala real, isto refletiria em consumos de potência menores dos mecanismos de agitação e, portanto, em menores custos de implantação e manutenção.

Para implantação de novos sistemas de tratamento ou quando se deseja ajustar as condições já existentes nas estações em funcionamento, torna-se importante realizar uma avaliação e ajuste destes parâmetros para atender às características da água a ser tratada.

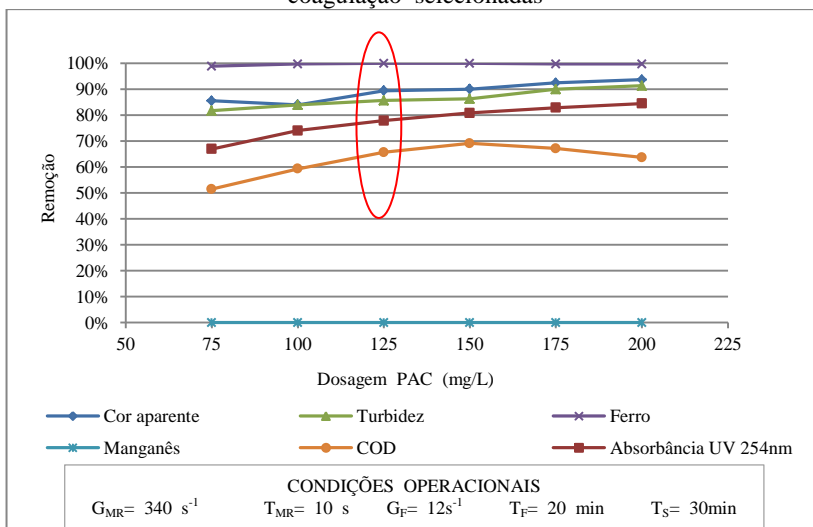
5.3.2. Ajuste da dosagem de PAC com as condições operacionais de coagulação e floculação selecionadas

Dos testes realizados para a seleção das condições operacionais, pode-se observar que a remoção tanto em termos de cor aparente como de turbidez aumentam com o ajuste destas condições. Considerando isto e buscando reduzir o consumo do coagulante no processo foram realizados novos testes com as condições finais de coagulação e floculação estabelecidas anteriormente, tanto para água do lago como da ponteira, tendo-se aplicado dosagens de PAC entre 75 e 200 mg/L no caso da água do lago e entre 125 e 275 mg/l no caso da água da ponteira.

As mesmas condições foram adotadas para ambas as águas devido à similaridade quanto à elevada cor aparente e verdadeira e a baixa turbidez.

Os resultados dos testes de ajuste de dosagem para as águas do lago e da ponteira são apresentados nas Figuras 23 e 24 respectivamente.

Figura 23. Remoções de cor aparente, turbidez, ferro, manganês, COD e absorvância ao UV_{254nm} para água do lago com as condições de coagulação selecionadas

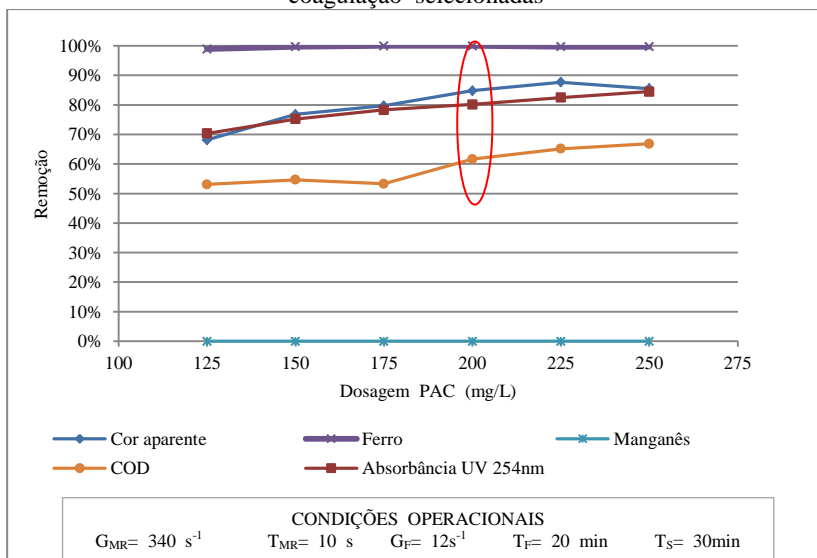


Na Figura 24 não são apresentados os resultados de remoção de turbidez, dado que este parâmetro aumentou após a coagulação, floculação e sedimentação (0,74 uT na água bruta e entre 1,65 e 2,76 na água tratada). Este aumento da turbidez não foi considerado um problema, considerando que este valor se reduz na etapa de filtração posterior.

Para ambas as águas, menores valores de dosagem de PAC foram necessárias neste ensaio, 125 mg/L para água do lago e 200 mg/L para água da ponteira, se comparados aos valores obtidos quando da elaboração dos diagramas de coagulação para o PAC (200 mg/L e 250 mg/L para água do lago e da ponteira respectivamente).

Assim, é possível estabelecer que as condições selecionadas permitem obter uma situação de maior equilíbrio entre a economia (custo de produtos químicos) e a qualidade da água tratada. Observou-se, por conseguinte, a importância do ajuste das condições de mistura rápida e floculação para cada sistema, por elas afetarem diretamente e em grande medida a dosagem requerida de produto.

Figura 24. Remoções de cor aparente, turbidez, ferro, manganês, COD e absorvância ao UV_{254 nm} para água da ponteira com as condições de coagulação selecionadas



Com as condições ajustadas, para ambas as águas de estudo, foram obtidas remoções de cor aparente superiores a 80%, remoções superiores a 75% para MON como absorvância ao UV_{254 nm}, maiores que 70% para MON como COD e a remoção total para ferro dissolvido. Em ambos os casos não se verificou remoção de manganês dissolvido.

Outros autores já indicaram que as eficiências para eliminação de manganês em sistemas de potabilização, com o uso de coagulantes e na ausência de sistemas de oxidação conjuntos, são baixas. Agudelo (2010) obteve remoções entre 7 e 8% de remoção de manganês com cloreto férrico como coagulante, sem aplicar oxidantes. Sampaio (1995) utilizando sulfato de alumínio, obteve

somente 27% de remoção deste elemento em águas reforçadas mediante adição de sais (sulfato manganoso e sulfato ferroso amoniacal), com concentração inicial de 1,5 mg/L, sendo que para o ferro adicionado conjuntamente ao manganês, as eficiências de remoção foram superiores a 95%. Este mesmo comportamento foi observado neste estudo.

A baixa remoção de manganês provavelmente está relacionada com a diferença na estabilidade dos complexos formados entre o ferro e o manganês com a matéria húmica (PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000). Como indicado no Item 3.2.2, os complexos de ferro têm valores de constante de estabilidade maiores que os de manganês o que sugere que os íons de ferro estão complexados numa maior proporção que os íons de manganês. Os valores das constantes de estabilidade apresentados no estudo de Pandey, Pandey e Misra (2000) para complexação de substâncias húmicas com ferro e manganês podem ser verificados no anexo B. Possivelmente por esta razão, o ferro é retirado com a matéria orgânica juntamente ao lodo formado na etapa de sedimentação, enquanto que o manganês só é retirado numa fração mínima (que se encontra complexada), e a quantidade restante continua dissolvida na água.

5.4. ETAPA 4 – ENSAIO DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as membranas planas de ultrafiltração e nanofiltração, com equipamento em escala de bancada.

Inicialmente, foi avaliada a permeabilidade das membranas e posteriormente o seu desempenho na remoção de substâncias húmicas, ferro e manganês para as duas águas de estudo, com e sem tratamento prévio.

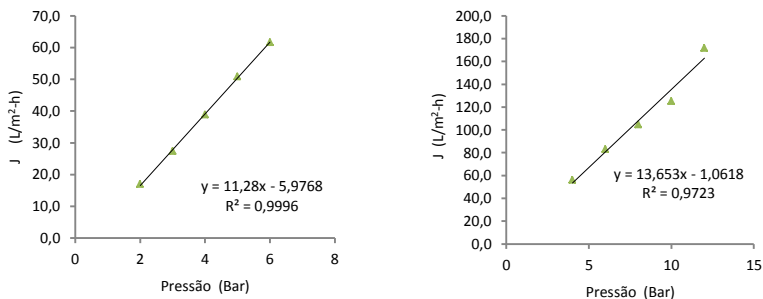
5.4.1. Ensaio de permeabilidade das membranas

Com a finalidade de determinar a permeabilidade das membranas, foi avaliado o fluxo de permeado utilizando água ultrapura sob diferentes pressões de operação. Para a membrana de ultrafiltração foram adotados os valores de pressão de 2, 3, 4, 5 e

6 bar e para a membrana de nanofiltração os valores de pressão de 4, 6, 8, 10 e 12 bar. Os testes foram realizados com temperatura controlada a 25 °C.

Os valores médios de fluxo de permeado, obtidos às diferentes pressões testadas, são apresentados no Apêndice C e a representação gráfica dos mesmos pode-se observar na Figura 25.

Figura 25. Fluxo de permeado ($L/m^2 \cdot h$) em função da pressão (bar) a 25°C.



(a) Membrana de ultrafiltração

(b) Membrana de nanofiltração

Como observado na Figura 25, os fluxos de permeado para ambas as membranas aumentam a medida que aumenta a pressão de operação, sendo que este comportamento corresponde como esperado. A inclinação da reta resultante permite obter o valor da permeabilidade hidráulica, aplicando a Equação 6 (Item 3.4.4.), sendo que para a membrana de ultrafiltração este valor seria $11,28 L/m^2 \cdot h \cdot bar$ e para a membrana de nanofiltração seria $13,65 L/m^2 \cdot h \cdot bar$.

Como pode ser observado na Figura 25, os fluxos fornecidos pela membrana de nanofiltração são consideravelmente superiores aos fornecidos pela membrana de ultrafiltração (para as pressões de 4 e 6 bar que são comuns aos testes para as duas membranas), apesar da membrana de nanofiltração apresentar menores tamanhos de poro que a de ultrafiltração.

Para a membrana de ultrafiltração foi escolhida uma pressão de trabalho de 4 bar, levemente superior à típica reportada pelo fabricante que é 3,4 bar, e para a membrana de nanofiltração foi escolhida uma pressão de trabalho de 8 bar, inferior a faixa típica

indicada pelo fabricante, entre 15 e 35 bar. A escolha das pressões foi baseada principalmente visando ter períodos de operação entre 1 e 8 h.

5.4.2. Remoção de poluentes

Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados os resultados dos testes realizados com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração para água do lago e da ponteira respectivamente. Nestas tabelas se encontram os resultados das medições realizadas após a filtração, aplicando e sem aplicar o tratamento prévio por coagulação, floculação e sedimentação, assim como o resultado após aplicar unicamente este tratamento prévio. Os testes foram realizados em duplicata.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os gráficos com os dados de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês dissolvidos, absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$ e COD para as águas do lago e da ponteira respectivamente, obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17. Valores dos parâmetros avaliados da água de lago bruta e tratada após ultrafiltração/nanofiltração, com e sem tratamento prévio por coagulação, floculação e sedimentação

Parâmetro	Água bruta do lago	Água do lago após sedimentação	Água do lago após sedimentação e ultrafiltração	Água do lago após sedimentação e nanofiltração	Água lago após ultrafiltração	Água lago após nanofiltração
Cor aparente (uH)	205	37	5	1	10	0
Turbidez (uT)	13,05	1,85	0,09	0,09	0,15	0,10
Ferro dissolvido (mg/L)	0,237	0,001	0,001	ND	0,001	ND
Manganês dissolvido (mg/L)	0,018	0,018	0,017	0,017	0,010	0,011
COD (mg/L)	13,20	6,68	2,78	1,54	3,78	0,92
Absorbância UV _{254nm}	0,602	0,168	0,067	0,023	0,106	0,0156
SUVA (L/mg-m)	4,56	2,51	2,39	1,49	2,8	1,72
Aromaticidade (%)	21,11	11,91	14,85	18,44	13,51	25,97
Dureza (mgCaCO ₃ /L)	169,0	160,0	143,0	136,0	156,5	132,5
Coliformes totais (NMP)	829,7	-	ND	ND	ND	ND
Coliformes fecais (NMP)	7,2	-	ND	ND	ND	ND
Alumínio (mg/L)	0,01	0,43	0,04	0,02	-	-

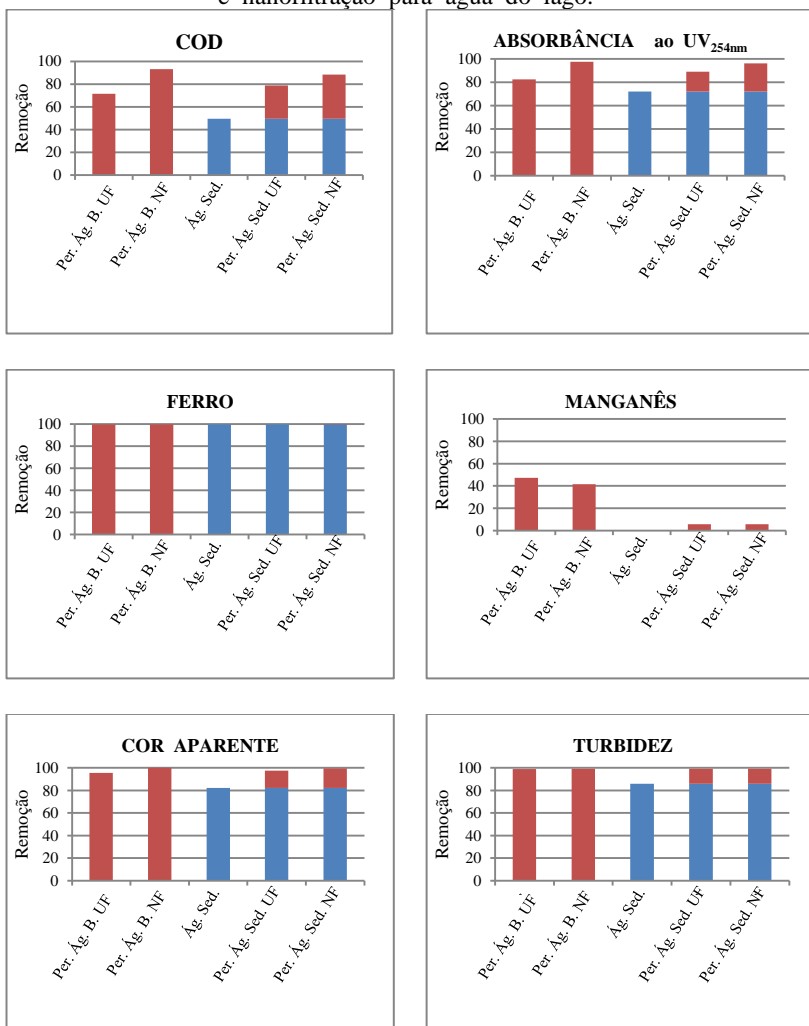
ND: Não detectado

Tabela 18. Valores dos parâmetros avaliados da água da ponteira bruta e tratada após ultrafiltração/nanofiltração, com e sem tratamento prévio por coagulação, floculação e sedimentação

Parâmetro	Água bruta da ponteira	Água da ponteira após sedimentação	Água da ponteira após sedimentação e ultrafiltração	Água da ponteira após sedimentação e nanofiltração	Água da ponteira após ultrafiltração	Água da ponteira após nanofiltração
Cor aparente (uH)	217	11	4,75	1	21	1
Turbidez (uT)	16,50	1,32	0,15	0,13	0,61	0,10
Ferro dissolvido (mg/L)	0,784	0,001	0,001	0,001	0,001	ND
Manganês dissolvido (mg/L)	0,199	0,188	0,145	0,092	0,117	0,102
COD (mg/L)	17,48	6,26	3,26	1,30	6,94	1,03
Absorbância UV _{254nm}	0,744	0,146	0,068	0,015	0,204	0,018
SUVA (L/mg-m)	4,26	2,34	2,09	1,14	2,94	1,72
Aromaticidade (%)	18,86	7,38	9,81	23,69	11,80	11,42
Dureza (mgCaCO ₃ /L)	247,0	236,0	204,1	180,0	220,0	202,0
Coliformes totais (NMP)	1,0	-	ND	ND	ND	ND
Coliformes fecais (NMP)	ND	-	ND	ND	ND	ND
Alumínio (mg/L)	0,01	0,25	0,08	0,02	-	-

ND: Não detectado

Figura 26. Remoção de contaminantes com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração para água do lago.



Per. Água Bruta UF: Permeado de água bruta após ultrafiltração

Per. Água Bruta NF: Permeado de água bruta após nanofiltração

Água Sed.: Água após sedimentação

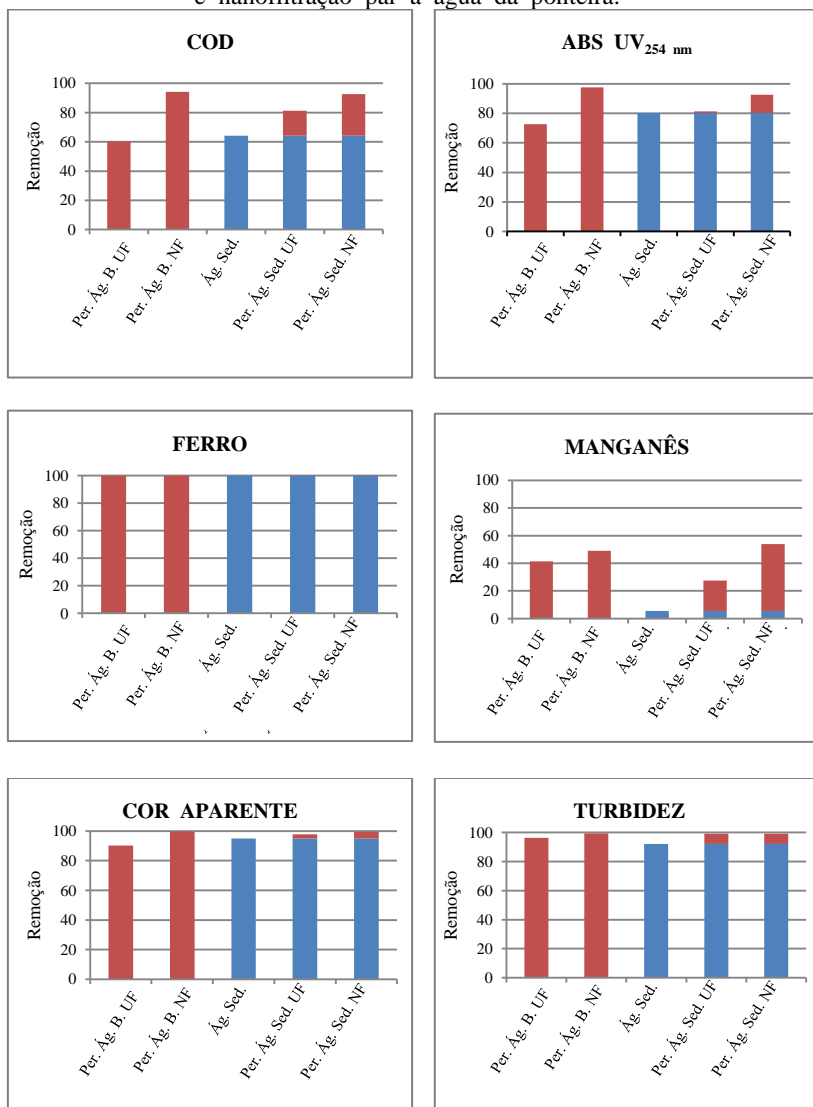
Per. Água Sed. UF: Permeado após sedimentação e ultrafiltração

Per. Água Sed. NF: Permeado após sedimentação e nanofiltração

■ Filtração (UF/NF)

■ Coagulação - floculação - sedimentação

Figura 27. Remoção de contaminantes com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração par a água da poenteira.



Per. Água Bruta UF: Permeado de água bruta após ultrafiltração

Per. Água Bruta NF: Permeado de água bruta após nanofiltração

Água Sed.: Água após sedimentação

Per. Água Sed. UF: Permeado após sedimentação e ultrafiltração

Per. Água Sed. NF: Permeado após sedimentação e nanofiltração



Filtração (UF/NF)



Coagulação - floculação - sedimentação

Como pode ser observado nas Tabelas 17 e 18 e nas Figuras 26 e 27, o tratamento da água a partir dos processos sequenciais de coagulação, floculação e sedimentação, mostrou-se eficiente para a melhoria de qualidade da água em quanto à turbidez, ferro dissolvido e absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$ (com remoções superiores a 70%), e apresentou remoções próximas a 50 para COD, SUVA e aromaticidade. Para estes últimos parâmetros, a etapa posterior de filtração por NF e UF, propiciou a obtenção de remoções ainda superiores (próximos a 80%), que foram semelhantes para as águas do lago e da ponteira.

5.4.2.1. Remoção de substâncias húmicas

A remoção das substâncias húmicas pode ser avaliada em termos de remoção de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$, COD e SUVA (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

Tanto para água do lago como da ponteira pode-se observar uma diminuição no teor destas substâncias já na etapa de coagulação, floculação e sedimentação, sendo que, em termos de absorvância ao $UV_{254\text{ nm}}$ na água do lago se atingiu uma remoção de 72% e na água da ponteira de 80%. Em termos de COD a remoção foi de 49% para água do lago e 64% para água da ponteira. Nesta etapa, esta remoção é devida principalmente ao arraste das partículas pelo hidróxido de alumínio formado, como foi indicado no Item 5.2.3.

Como os valores remanescentes de COD ainda foram elevados (6,68 mg/L para água do lago e 6,26 mg/L para água da ponteira), foi utilizada a etapa seguinte de ultrafiltração ou nanofiltração com a finalidade de diminuir este conteúdo de substâncias húmicas ainda presente.

Com a passagem pelas membranas houve uma redução considerável do conteúdo de matéria orgânica remanescente, sendo que após a ultrafiltração obteve-se valores de COD de 2,78 mg/L na água do lago (79 % de remoção) e 3,26 mg/L na água da ponteira (81 % de remoção). Com a nanofiltração foram atingidos valores de COD de 1,54 mg/L na água do lago (88 % de remoção) e 1,30 mg/L (92 % de remoção) na água da ponteira.

Xu *et al.* (2011) obtiveram remoções superiores a 90 % de ácidos húmicos, utilizando um processo de coagulação (policação $[Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ e policloreto de alumínio como coagulantes) seguido de ultrafiltração.

Rojas *et al.* (2011) verificou que com concentrações acima de 30 mg/L de ácidos húmicos no afluente, a remoção deste contaminante pode chegar a 90% em sistemas de ultrafiltração em espiral com aeração (MWCO 50 kDa), utilizando FeCl_3 como coagulante, incluindo sedimentação.

Pode-se observar que somente a filtração com membranas (tanto a ultrafiltração como a nanofiltração) atingiram remoções elevadas de substâncias húmicas aquáticas, medidas como COD ou como absorbância ao $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$. As membranas de nanofiltração atingiram mais de um 90% de eliminação destas substâncias, medidas como COD (93 % para água do lago e 94% para água da ponteira) e mais de 95% medida como absorbância ao $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ (97% para ambas as águas estudadas), mostrando-se mais eficientes que as membranas de ultrafiltração, conforme já esperado. Com as membranas de ultrafiltração, foram atingidas remoções de 60% (água da ponteira) e 70% (água do lago), medidas como COD e entre 72% (água da ponteira) e 82% (água do lago), em termos de absorbância ao $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$.

A remoção das substâncias húmicas sem aplicação de tratamento prévio de coagulação é possível, devido ao peso molecular de corte (MWCO) das membranas (8.000 Da no caso da ultrafiltração e 1.000 Da no caso na nanofiltração). As substâncias húmicas presentes nas águas têm tamanhos moleculares predominantemente maiores que os poros das membranas. Como o MWCO da membrana de nanofiltração é menor ao da de ultrafiltração, esta membrana retém uma maior fração das substâncias presentes, que possuem pesos moleculares inferiores a 8.000 Da, resultando então nas melhores eficiências de remoção.

Gorenflo, Velazquez-Padrón e Frimmel (2002) apresentaram o tratamento de água subterrânea com elevados conteúdos de cálcio, magnésio e MON, utilizando membranas de nanofiltração de 200 Da de MWCO, onde a rejeição de matéria orgânica natural foi quase completa para este sistema sendo superior a 95%. Hwang, Jedal e Lee (2002) também reportaram eficiências de remoção de ácidos húmicos superiores a 95% utilizando igualmente membranas de nanofiltração.

Galambos, Vatai e Bekássy-Molnár (2004) no seu estudo sobre MWCO adequado para remoção de substâncias húmicas, encontraram que com membranas de NF de MWCO entre 300 e 400 Da a remoção de substâncias húmicas é total, enquanto que membranas de ultrafiltração com MWCO inferior a 2.000 Da

proporcionaram rejeições próximas de 83%. Com membranas de MWCO entre 5.000 e 15.000 Da os teores de substâncias húmicas remanescentes não se encaixaram dentro do limite superior estabelecido pelos autores de 3,5 mg/L de substâncias húmicas.

Lowe e Hossain (2008) testaram três membranas de ultrafiltração de 3.000 Da, 5.000 Da e 10.000 Da e obtiveram eficiências de remoção de ácidos húmicos próximas a 90% (com as três) a partir de soluções sintéticas preparadas com ácido húmico comercial com concentrações de 15 mg/L

Em termos de SUVA também pode ser evidenciada a redução dos teores de substâncias húmicas, no entanto, no presente estudo, a avaliação em termos de SUVA não parece ser um indicativo apropriado. Tanto após a sedimentação como após a ultrafiltração, os valores deste parâmetro variaram entre 2 e 2,9 L/mg-m, e após a nanofiltração o valor se encontrava entre 1 e 2 L/mg-m, sendo que segundo o indicado por Edzwald e Tobiasson (2011), valores inferiores a 4 L/mg-m são indicativos de substâncias neutras hidrofílicas e próximos a 1 L/mg-m indicam presença de ácidos hidrofílicos.

5.4.2.2. Remoção de ferro dissolvido

Para o ferro, foram atingidas remoções praticamente totais para ambas as membranas, com ou sem as etapas prévias de coagulação, floculação e sedimentação, obtendo-se valores finais de ferro dissolvido iguais ou inferiores a 0,001 mg/L para as duas águas de estudo.

Como observado, a remoção total do ferro foi alcançada com a coagulação, floculação e sedimentação, sendo que a etapa posterior de filtração com membranas não influencia a sua remoção neste caso.

A remoção do ferro mediante as técnicas de coagulação com PAC, como mediante as membranas de ultrafiltração e nanofiltração é possível, devido à formação de agregados entre as substâncias húmicas presentes nas águas e o ferro, que se encontra na forma de Fe^{+3} .

Park e Yoon (2009) indicam que os complexos de ácidos húmicos com ferro são formados quando duas ou mais posições de coordenação no ferro são ocupadas por grupos doadores dos ácidos húmicos, formando uma estrutura de anel interno. Esta conformação prevê alta estabilidade aos complexos formados entre

ferro e as substâncias húmicas, o que permitiria a eliminação praticamente total do ferro das águas, por meio dos tratamentos aplicados de coagulação-floculação/sedimentação ou filtração com membranas.

Pandey, Pandey e Misra (2000) estudando as constantes de estabilidade dos complexos de substâncias húmicas com vários metais, corroboram que a estabilidade dos complexos formados entre as ditas substâncias e o ferro é elevada (Anexo B).

Barriquello *et al.* (2012) observaram em seu estudo a formação de complexos entre as substâncias húmicas e o Fe^{+3} , apresentando a forma de alguns agregados dispersos e estruturas em forma esférica. O tamanho dos conglomerados formados (diâmetros laterais próximos de 107 nm) é plausível de remoção mediante membranas de ultrafiltração e nanofiltração, como foi corroborado no presente estudo (Anexo C).

Kabsch-Korbutowicz e Winnicki (1996) aplicaram ultrafiltração a soluções de ácido húmico com conteúdo de ferro, apresentando completa remoção do ferro e remoção de ácido húmico de 92%. Quando incrementado o valor de ferro inicial, melhorou a remoção de ácidos húmicos, sendo que o autor atribui isto a uma co-precipitação com flocos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Xia *et al.* (2008) também reporta remoção total do ferro utilizando ultrafiltração direta e em combinação com coagulação com PAC.

5.4.2.3. Remoção de manganês

No caso do manganês dissolvido, as remoções obtidas neste estudo foram baixas. Na água do lago este elemento apresentou concentrações baixas, não interferindo na qualidade da água para uso em abastecimento, enquanto que, para a água da ponteira, os valores encontrados na água bruta foram superiores ao limite estabelecido para água potável (0,1 mg/L) (BRASIL, 2011). A associação dos processos de coagulação-floculação-sedimentação e nanofiltração resultou em valores inferiores ao limite permitido pela legislação.

No tratamento da água da ponteira com esta membrana de nanofiltração a remoção foi próxima a 50% (com e sem pré-tratamento), enquanto que com a membrana de ultrafiltração, a remoção chegou a apenas 27% com pré-tratamento, aumentando para 41% sem pré-tratamento.

Estas diferenças nos resultados de remoção do manganês com a aplicação de ultrafiltração e nanofiltração e ao ser utilizado ou não pré-tratamento são devidas provavelmente às diferenças (na estabilidade e tamanho) nos complexos formados entre as substâncias húmicas e este elemento em comparação com outros como ferro e alumínio.

Barriquello *et al.* (2012) estudaram a formação de complexos entre os compostos húmicos e o Mn^{+2} , indicando a formação de agregados (diâmetros de ordem de 70-80 nm), com uma grande quantidade de partículas dispersas. Os autores indicam a presença de partículas de forma cônica, distintamente das partículas esféricas que são apresentadas com os complexos do ferro (Anexo C).

O menor tamanho apresentado pelos complexos de manganês, somado à grande presença de partículas dispersas, dificulta a sua remoção pelas membranas de ultrafiltração e nanofiltração. Isto justifica a baixa eficiência de remoção encontrada na ultrafiltração com uma tendência de melhora com a aplicação das membranas de nanofiltração.

A presença de partículas dispersas pode ser resultado da menor estabilidade dos complexos de manganês com as substâncias húmicas (a diferença do ferro) como é apresentado por Pandey, Pandey e Misra (2000) (Anexo B). Esta baixa estabilidade dos complexos indicaria que uma fração grande de íons Mn^{+2} fica livre, não podendo ser removida pelas membranas ao apresentar tamanhos inferiores ao tamanho de poro.

A diferença entre as remoções de manganês observadas com e sem aplicação do pré-tratamento por coagulação, floculação e sedimentação, pode ser ocasionada pela competição entre o alumínio adicionado na coagulação e o manganês presente, para ligar-se a matéria húmica da água.

Tippling, *et al.*, (2002) indicam que com pH entre 4 e 9 o alumínio compete com outros íons metálicos presentes na formação de ligações com a matéria húmica. Outros autores (ARAUJO *et al.*, 2002, BOTERO, 2010) estabelecem que o alumínio possui maior capacidade complexante e forma ligações mais estáveis com as substâncias húmicas aquáticas que o manganês. Considerando este fator, quando realizada a coagulação com PAC, a fração de manganês que se encontra complexada com a matéria húmica poderia ser deslocada pelo alumínio adicionado, ficando principalmente na forma de íon livre, que não seria possível retirar

nesta etapa de tratamento, nem na etapa posterior de filtração com membranas.

A medição da concentração do alumínio residual após a filtração com as membranas tanto de ultrafiltração como de nanofiltração confirma o anteriormente mencionado, sendo que, nos dois casos o valor do alumínio presente foi inferior a 0,08 mg/L, o que indicaria que o alumínio adicionado foi retido nas membranas, devido provavelmente a formação dos complexos deste elemento com a matéria húmica presente.

Costa (2005) indica que para realizar a remoção de manganês trabalha-se geralmente com pH superior a 8, sendo requeridas, desta maneira, elevadas dosagens de coagulante e alcalinizante. Em condições desta natureza, o processo convencional passa a se mostrar inconveniente na prática, sendo recomendável a adoção de outros mais específicos, como a filtração em leitos especiais tais como zeólita, ou o uso de oxidantes, como oxigênio introduzido mediante aeração ou permanganato de potássio, devendo-se considerar, neste último caso, a formação de MnO_2 como precipitado, geralmente a pH maiores a 8.

Considerando os problemas derivados da cloração da água em presença de substâncias húmicas, gerando produtos derivados da desinfecção que causam riscos na saúde, não seria recomendável utilizar cloro como oxidante. Moruzzi, Patrizzi e Reali (2001) reportam a necessidade do uso de oxidantes para eliminação do manganês presente nas águas em quantidades consideráveis.

5.4.2.4. Remoção de cor aparente

Para as águas do lago os valores de cor aparente remanescente obtidos após a sedimentação, não se enquadram dentro do limite exigido (15 uH) pela Portaria N° 2914 (BRASIL, 2011). Nessa condição, obteve-se o valor de 37 uH, apesar de ocorrer remoções elevadas nesta etapa do processo (82%). Com a posterior aplicação das membranas de ultrafiltração e de nanofiltração, foram obtidos valores que atenderam ao padrão de potabilidade (5 uH para ultrafiltração e 1 uH para nanofiltração), com remoções globais de 97% e 99% para ultrafiltração e nanofiltração, respectivamente.

Esta redução considerável na cor aparente é consequência da remoção das substâncias húmicas e do ferro presentes, que são responsáveis pela coloração das águas estudadas. Em virtude do menor tamanho de poros que apresenta a membrana de

nanofiltração, a retenção destas substâncias foi superior quando ela foi aplicada.

A aplicação da membrana de nanofiltração sem pré-tratamento permitiu atingir valores de cor aparente inferiores ao estabelecido pela portaria mencionada, considerando que ela permite uma remoção quase total de substâncias húmicas e ferro, responsáveis da cor. No entanto, na membrana de ultrafiltração, os valores de cor aparente resultantes não foram satisfatórios para a água da ponteira (10 uH para água do lago e 21 uH para água da ponteira). Considerando as menores remoções de substâncias húmicas obtidas com este processo unicamente, há necessidade do tratamento químico prévio.

5.4.2.5. Remoção de turbidez

As duas águas estudadas se caracterizam por apresentarem valores de turbidez baixos (menores a 20 uT geralmente), sendo que tipicamente as águas do lago apresentavam maiores valores de turbidez que a água da ponteira.

Como resultado do tratamento, tanto com coagulação, floculação, sedimentação seguido de filtração (UF/NF), como da filtração (UF/NF) unicamente, a turbidez foi reduzida a valores inferiores a 1 uT, que é um valor que atende ao estabelecido (5 uT) na Portaria N° 2914 (BRASIL, 2011).

Somente com a coagulação, floculação e sedimentação atingiu-se valores ligeiramente superiores a 1 uT (1,85 uT para água do lago e 1,32 uT para água da ponteira). Este resultado evidencia a contribuição da etapa de coagulação, floculação e sedimentação na redução da deposição de partículas que ocasionam o *fouling* na superfície da membrana.

5.4.2.6. Remoção de coliformes

A remoção de coliformes com as duas membranas testadas foi total para as duas águas de estudo.

Xia *et al.* (2004) também reportam remoção total de coliforme utilizando membranas de ultrafiltração.

5.4.2.7. Remoção de dureza

A remoção de dureza foi baixa, sendo que as membranas de nanofiltração superaram ligeiramente as de ultrafiltração, com valores próximos de 20% de remoção, em comparação com o intervalo de 10% (sem pré-tratamento) a 15% (com pré-tratamento) de remoção atingida na ultrafiltração.

As baixas remoções de dureza observadas são consequência da baixa capacidade complexante dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} com as substâncias húmicas, sendo inferior à apresentada pelo manganês (BOTERO, 2010) que, como indicado, pode ser considerada baixa.

Contrariamente ao presente caso, Gorenflo, Velazquez-Padrón e Frimmel (2002) apresentaram o tratamento de água subterrânea com elevados conteúdos de cálcio, magnésio e MON, utilizando membranas de nanofiltração de 200 Da de MWCO, onde a rejeição de Ca^{+2} foi superior a 74% e de Mg^{+2} superiores a 86%, sendo que o autor atribui estas elevadas remoções a formação de complexos destes íons com a matéria orgânica presente na água. Esta diferença dos resultados com os obtidos no presente trabalho deriva, possivelmente, do menor peso molecular de corte da membrana utilizada e por outro lado a ausência de íons metálicos que possam competir com o cálcio e o magnésio.

5.4.3. Filtrabilidade com as membranas de ultrafiltração e nanofiltração

A ocorrência de *fouling* na operação dos sistemas de filtração com membranas é um dos aspectos mais problemáticos na aplicação destes processos, considerando que ocasiona, além de decréscimo na performance do sistema pela diminuição do fluxo, o incremento nos custos operacionais (energia e substituição de membranas) (AL-MOUDI, 2010).

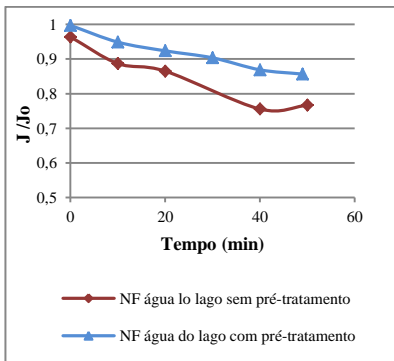
Vários autores (LI, 2004; HOWE *et al.* 2006; MOUSA, 2007; GAO *et al.* 2011; AL-MOUDI, 2010) indicam as substâncias húmicas como a principais causadoras do *fouling* orgânico, sendo que quanto maior a concentração de poluentes, maior o decréscimo do fluxo permeado.

A ocorrência de *fouling* nas duas membranas utilizadas (UF e NF) pode ser observada pelo decréscimo do fluxo de permeado produzido, em função do tempo de operação. Na Figura 28 são apresentados os resultados do fluxo de permeado normalizado J/Jo

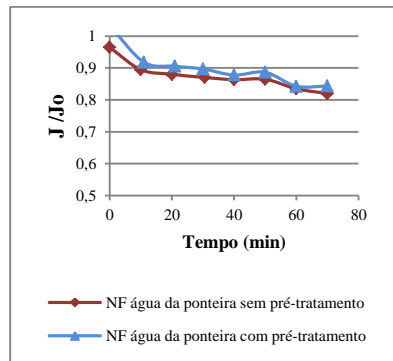
(J fluxo de permeado com a amostra e J_0 fluxo com água ultrapura) em função do tempo, para as duas membranas testadas, utilizando água do lago e água da ponteira.

Figura 28. Decréscimo do fluxo de permeado em função do tempo para água com pré-tratamento e sem pré-tratamento utilizando as membranas de NF e UF

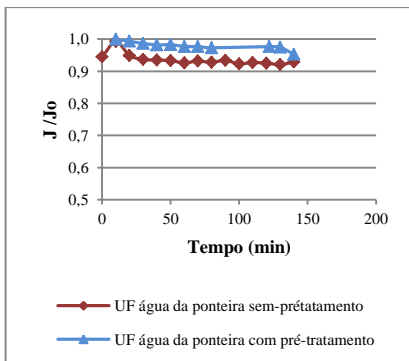
(a) NF de água do lago, (b) NF de água da ponteira, (c) UF de água do lago e (d) UF de água da ponteira



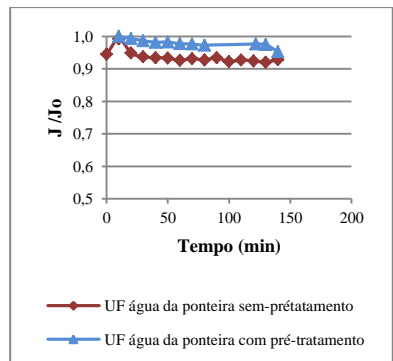
(a)



(b)



(c)



(d)

O *fouling* coloidal é atribuído à acumulação de partículas presentes formando uma camada sobre a membrana, e absorção de partículas menores no interior da membrana, bloqueando a entrada

do poro (MOUSA, 2007) e no caso da nanofiltração a formação de biofilme.

O maior efeito do *fouling* na membrana de nanofiltração em comparação com a membrana de ultrafiltração, que pode ser observado na Figura 30, está relacionado não apenas com a diferença do tamanho de poro das membranas (1.000 Da para NF e 8.000 Da para UF), mas também com a diferença nas pressões de operação utilizadas (8 bar para NF e 4 bar para UF).

Li (2004) indica que as membranas com menores pesos moleculares de corte apresentam maior tendência ao *fouling*, em virtude da maior retenção de matéria orgânica por estas membranas em comparação com as de pesos moleculares de corte maiores, o que coincide com as maiores eficiência de remoção de substâncias húmicas obtidas com estas membranas.

No que diz respeito a pressão, Gao *et al.* (2011) observaram que este parâmetro tem um efeito forte na deposição da MON na superfície da membrana, sendo que maiores pressões causam uma maior deposição nas membranas, como observado nas membranas de nanofiltração.

Considerando que a membrana de nanofiltração é mais afetada pelo *fouling*, foi realizado um teste de filtração com esta membrana utilizando um tempo de operação maior (6 h), com água do lago com e sem sedimentação prévia, cujos resultados são apresentados na Figura 29. Na Figura 30 apresentam-se as imagens das membranas de nanofiltração utilizadas, após o período de filtração.

Figura 29. Decréscimo do fluxo de permeado em função do tempo para água do lago bruta e sedimentada, utilizando as membranas de nanofiltração.

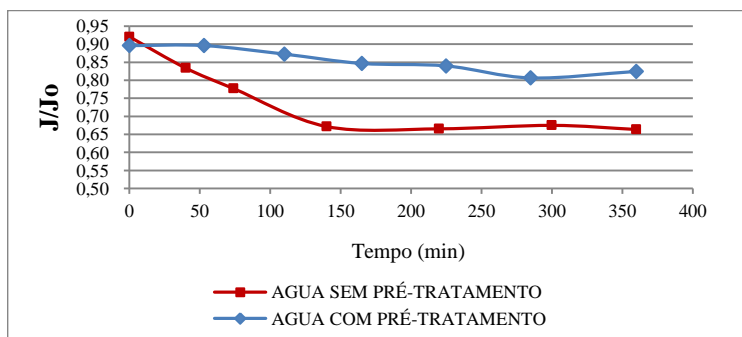
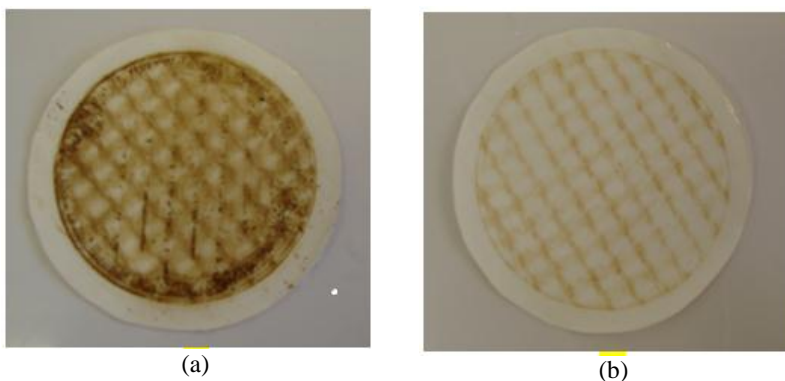


Figura 30. Fotografias das membranas de nanofiltração após uso com (a) água bruta do lago e (b) água coagulada e sedimentada do lago



O decaimento do fluxo na água bruta foi constante até aproximadamente uma perda de um pouco mais de 30% do fluxo inicial, atingido no tempo próximo a 120 minutos de operação, sendo que ficou relativamente estável no tempo restante do teste. Por outro lado, com água coagulada, o decaimento foi constante durante os 280 minutos iniciais de operação, chegando a um valor de aproximadamente 80% do fluxo obtido para água ultrapura, sendo que após este tempo permaneceu relativamente estável durante o tempo do teste.

Al-Amoudi (2010) indica que o *fouling* orgânico, ocorre principalmente na fase do início da filtração. Este comportamento pode ser observado claramente no desempenho da nanofiltração da água bruta do lago, em comparação com a água previamente coagulada, floculada e sedimentada. O decréscimo inicial observado na água bruta pode ser atribuído então a frações maiores de substâncias húmicas e ferro em menor proporção, que por serem removidos no processo de sedimentação não afetam o desempenho no caso da filtração da água com tratamento prévio.

Ainda, o mesmo autor expressa que os depósitos encontrados em análises de membranas na filtração de águas superficiais consistem em mistura de matéria orgânica, ferro, cálcio, magnésio, fósforo, entre outros constituintes químicos tipicamente encontrados nas águas.

No caso da filtração da água bruta, tanto a matéria orgânica como o ferro contribuiriam em maior medida com a ocorrência de *fouling*, sendo que outras substâncias que foram removidas em menor medida pelas membranas, tais como os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , também contribuiriam na ocorrência deste fenômeno.

Como esperado, a água sedimentada apresenta um decréscimo menor no fluxo de permeado com o tempo, se comparado à água bruta.

Alguns autores (HOWE et al., 2006; SHENGJI et al., 2008; GAO et al., 2011) já indicaram a coagulação como um pré-tratamento adequado para os processos com membranas, pois a mesma consegue remover compostos que contribuem para a ocorrência de *fouling* nas membranas.

Li (2004) indica que as frações húmicas de maiores tamanhos moleculares ocasionam maior decaimento no fluxo, sendo que no presente caso as substâncias com maiores pesos são removidas na coagulação, floculação e sedimentação, melhorando assim a performance da membrana na filtração e reduzindo o decréscimo do fluxo.

Desta maneira, o decréscimo do fluxo apresentado com água coagulada possivelmente é causado pelas frações de substâncias húmicas de menor tamanho não removidas no processo de coagulação, assim como outras substâncias orgânicas tais como polissacarídeos ou proteínas (que são uma parte minoritária da matéria orgânica natural), ocasionando *fouling* irreversível, segundo dados de GAO et al. (2011).

Em processos realizados em maior escala esta melhora na filtrabilidade por conta do pré-tratamento realizado traz não só um aumento na produtividade dos sistemas derivado do maior fluxo de permeado, mas também um aumento no tempo entre retrolavagens e limpezas químicas, o que prolonga a vida útil das membranas.

Considerando a remoção de contaminantes e as características de fluxo de permeado, a técnica de nanofiltração precedida de coagulação, floculação e sedimentação, apresentaram-se como uma boa alternativa no tratamento de água com elevados teores de substâncias húmicas de baixo peso molecular e ferro dissolvido.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1. CONCLUSÕES

- Os diferentes parâmetros analisados, cor, Rel E_2/E_3 , aromaticidade e SUVA, sugerem que a fração de substâncias húmicas predominante nas águas, tanto do lago como da ponteira, corresponde aos ácidos fúlvicos, os quais apresentam menores tamanhos moleculares.
- Os teores de ferro e manganês dissolvidos na água da ponteira foram superiores aos encontrados na água do lago, o que pode ser associado à ausência de oxigênio dissolvido e à presença de teores elevados de matéria orgânica, na qual o ferro se encontra complexado, possivelmente em estado coloidal.
- Foi escolhido como coagulante o PAC, buscando um compromisso entre qualidade da água tratada, não uso de alcalinizantes ou acidificantes, baixas quantidades de lodo e boas condições de manuseio e preparação.
- As dosagens de coagulante requeridas foram elevadas (no caso do PAC 125 mg/L para água do lago e 200 mg/L para água da ponteira), devido, possivelmente, à predominância de substâncias húmicas com baixo peso molecular, considerando que a maior quantidade de grupos contendo oxigênio ocasiona a sua maior dispersão, dificultando a sua aglomeração.
- Os gradientes médios de coagulação e floculação, assim como o tempo de floculação, exerceram influência nos resultados de remoção de cor aparente e turbidez das águas, sendo que os menores gradientes testados (340 s^{-1} de mistura rápida e 12 s^{-1} de floculação) e o tempo de floculação de 20 minutos levaram a uma diminuição das dosagens requeridas e à melhora na qualidade da água tratada.
- O processo de coagulação-floculação-sedimentação, exibiu um bom desempenho no que diz respeito à remoção de substâncias húmicas (remoções superiores a 50% medidas como COD e superiores a 70% medidas como absorbância ao $UV_{254\text{nm}}$) e ferro dissolvido (remoção total), presentes na água.
- A membrana de nanofiltração utilizada apresentou remoções praticamente totais quanto à cor aparente, turbidez e ferro dissolvido, e remoções próximas a 95% para a matéria orgânica, analisada em termos de absorção $UV_{254 \text{ nm}}$ e como COD.

- A membrana de ultrafiltração apresentou remoções quase totais de ferro dissolvido e remoção de turbidez atingindo valores inferiores a 1 uT. A cor aparente obtida ao final da filtração com esta membrana ficou acima do limite estabelecido nos padrões de potabilidade. A remoção de matéria orgânica foi determinada como inferior a 71% como COD e menor de 82% como absorção UV_{254 nm}.
- O processo utilizado de coagulação, floculação, sedimentação seguido de ultrafiltração/nanofiltração, removeu eficientemente ferro dissolvido, substâncias húmicas, cor aparente e turbidez. Porém, não se apresentou efetivo (remoções inferiores a 50%) na remoção de manganês dissolvido, sendo que para tratar água com elevada quantidade desta substância é necessário implementar algum processo adicional tal como oxidação ou filtração adsortiva com leitos especiais.
- A coagulação, floculação, sedimentação como pré-tratamento das membranas de ultrafiltração e nanofiltração permitiu melhorar o desempenho do sistema, diminuindo as perdas de fluxo na filtração com as membranas, tanto de ultrafiltração como de nanofiltração, devido a remoção de grande parte de matéria orgânica.
- Considerando a remoção de contaminantes e as características de fluxo de permeado, a filtração utilizando membranas de nanofiltração precedida de coagulação, floculação e sedimentação, apresentou-se como uma boa alternativa no tratamento de água com elevado conteúdo de substâncias húmicas de baixo peso molecular e ferro dissolvido e com moderada quantidade de manganês dissolvido presentes.

6.2. RECOMENDAÇÕES

Como forma de aprimoramento deste trabalho, recomenda-se:

- Realizar a classificação das substâncias húmicas presentes na água em diferentes frações de acordo com o peso molecular. Isto pode ser feito mediante técnicas de ultrafiltração, extração com solventes ou adsorção com resinas.
- Realizar medições de potencial zeta nos testes de coagulação a fim de obter maiores informações sobre os mecanismos

envolvidos na coagulação, permitindo ao mesmo tempo, monitorar a remoção de MON.

- Realizar testes para as águas da ponteira com um processo adicional para remoção de manganês, podendo ser uma pré-oxidação ou filtração com leitos especiais.
- Realizar testes com equipamento de filtração com membranas em escala piloto, com maiores fluxos e tempos de operação, a fim de estabelecer a sua aplicabilidade em sistema de tratamento em escala real.
- Realizar análises de potencial de formação de trihalometanos nas águas estudadas e após o tratamento para verificar a efetividade deste na remoção de precursores.
- Realizar uma análise de custos da implantação do sistema de tratamento com as membranas de ultrafiltração ou nanofiltração, juntamente ao pré-tratamento com coagulante, para verificar a viabilidade econômica da sua aplicação em uma maior escala.
- Estudar e avaliar de forma detalhada os mecanismos de *fouling* nas membranas, tais como adsorção ou a obstrução de poros, visando um melhor desempenho das mesmas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGUDELO, D. **Remoção de sulfeto de hidrogênio, ferro e manganês de águas de abastecimento a traves dos processos de dessorção gasosa, nanofiltração e oxidação com permanganato de potássio.** 2010. (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

AL-AMOUDI, A. S. Factor affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review. **Desalination**, v. 259, p. 1-10. 2010.

AMARAL, P.A.P. **Utilização da flotação por ar dissolvido associada a microfiltração para remoção de cianobactérias em águas de abastecimento.** 2011. 139p. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

American Water Works Association, Research Foundation; Lyonnaise des Eaux; y Water Research Commission of South Africa – AWWARF, LdE y WRC. **Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana – Principios, Procesos y Aplicaciones.** McGraw-Hill Interamericana de España, S. A. U., traducido de la edición en inglés de Water Treatment Membrane Processes, 1998. 837 p.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater.** 20th ed. APHA/WWA-WEF. New York, 2005.

ARAÚJO, A.B.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C; ROMÃO, L.P.C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1103-1107. 2002.

ARBOLEDA, J. **Teoria y práctica de la purificación del agua.** Acodal, Colombia, 1992. 72 p.

BAKER, R. **Membrane technology and applications.** DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** Wiley, 2004. 538p.

BARRENECHEA, A. **Coagulación.** In:____ VARGAS, L. (coordinadora). **Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría. Tomo I.** OPS/CEPIS/PUB/04.109 Lima. p. 152-224. 2004.

BARRIQUELLO, M.F.; LEITE, F DE L.; DEDA, D.K.; SAAB, S DA C.; CONSOLIN-FILHO, N.; PIZA, M.A.MERTIN-NETO, L. **Study of a Model Humic Acid-Type Polymer by Fluorescence Spectroscopy and Atomic Force Microscopy.** Materials Sciences and Applications, v. 3, p. 478-484. 2012.

BASSETTI, F.J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas.** 2001. 180p. (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

BOTERO, W.G. **Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes.** 2010. 75p. (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.E SPIVAKOV, B.YA. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. **Talanta** v. 45, p. 977-988. 1998.

CAMPOS, S.X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E.M. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3 p. 194-199. 2005.

CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; DI BERNARDO, L. Estudo comparativo de remoção de cor de águas preparadas Com substâncias húmicas de diferentes Características. **Revista AIDIS de Ingenieria y Ciencias Ambientales: Invetigación, Desarrollo y Práctica**, v.1, n. 3, p. 1-10. 2007.

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E.J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v.48, p. 59–68. 2002.

CHENG, W.P.; YU, R.F.; CHEN, C.S.; CHI, C.H. Enhanced Coagulation on Reservoir Water by Dual Inorganic Coagulants. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 3, p.229-235. 2003

COGOLLO, J.M. Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: caso del hidroxiclorigo de aluminio. **Dyna**, v. 78, n. 165, p. 18-27. 2011.

CORAL, L.A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração**. 2009. 198p. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

COSTA, E.R.H. **Estudos de tratabilidade para redução do consumo de coagulante e remoção eficiente de ferro e do manganês (estudo de caso)**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande (MS). 9p. 2005.

DA SILVEIRA, A.N.; SILVA, R.; RUBIO, J. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil: Comparative active processes and water reuse. **International Journal of Mineral Processing**, v. 93, 2, p. 103-109. 2009.

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D.A.; SELHORST FILHO, O.; DE JULIO, T.S.; OROSKI, F.I. Influência dos parâmetros de mistura rápida, floculação e decantação no tratamento da água afluenta à ETA de Ponta Grossa/PR. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia - Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 2, p. 038-054. 2009.

DI BERNARDO. **Métodos e técnicas de tratamento de água. Volumen I e II**. Associação Brasileira de Engenharia sanitária e Ambiental – ABES. Rio de Janeiro, 481 p. 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: RIMA. 2005.

DOBBSS, L.B.; RUMJANECK, V.M.; BALDOTTO, M.A.; VELLOSO, A.C.X.; CANELLAS, L.P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 33, p. 51-63. 2009.

DOMANY, Z.; GALAMBOS, I.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. **Desalination** v.145, p. 333-337. 2002.

DURANCEAU, S.T.; TAYLOR, J.; ALEXANDER, A. **Membranes**. In: ____ EDZWALD, J.K. (Editor). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edição. Mac Graw Hill. 2011.

EDZWALD, J.K.; TOBIASON, J.E. **Chemical principles, source water composition, and watershed protection**. In: ____ EDZWALD, J.K. (Editor). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edição. Mac Graw Hill. 2011.

ELDER, D.; BUDD, G.C. **Overview of water treatment processes**. In: ____ EDZWALD, J.K. (Editor). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edição. Mac Graw Hill. 2011.

EYKAMP, W. **Microfiltration and Ultrafiltration**. In: ____ NOBLE, R.D.; STERN, S.A. (Editores). **Membrane separations Technology: Principles and Applications**. ELSEVIER SCIENCE B.V. 1995. 717p.

FANE, A.G.; WANG, R.; JIA, Y. **Membrane Technology: Past, Present and Future**. In: ____ WANG, L.; CHEN, J.P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N.K. **Membrane and desalination technologies**. Humana Press Springer. 2011.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 81p. (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

FOLZKE, C. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando a quitosana.** 2013. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GAFFNEY, J.; MARLEY, N.; CLARK, S. **Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment.** In: ____ Humic and Fulvic Acids; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. 1996.

GALAMBOS, I.; VATAI, G.; BEKÁSSY-MOLNÁR, E. Membrane screening for humic substances removal. **Desalination**, v. 162, p. 111-116. 2004.

GAO, W.; LIANG, H.; MA, J.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. **Desalination**, v. 272, p. 1-8. 2011.

GARCÍA, I. **Removal of natural organic matter by enhanced coagulation in Nicaragua.** 2005, 56p. (Licentiate) Department of Chemical Engineering and Technology. Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden.

GHERNAOUT, D; NACEUR, M.W.; AOUABED, A. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. **Desalination**, v. 270, p. 9-22. 2011.

GIOVANELA, M. **Extração, purificação e caracterização Química de compostos húmicos estuarinos sedimentares.** Relatório de estagio. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 39p. 1997

GORENFLO, A., VELAZQUEZ-PADRÓN, D.; FRIMMEL, F.H. Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. **Desalination**, v.151, p.253-265. 2002.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements.** 2nd Ed. Butterworth-Heinemann editors, Oxford, 1997. 1341p.

GREGORY, R.; EDZWALD, J.K. **Sedimentation and flotation**. In: ____ EDZWALD, J.K. (EDITOR). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edicao. Mac Graw Hill. 2011.

GUEDES, T. **Tratamento de água de chuva através de microfiltração tangencial**. 2012. 100p. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GUO, J.; MA, J. Characterization the NOM and its fractions with respect to their treatability. **IEEE**, v.4, p. 827-831. 2011.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers Serviços Editorias, Ltda., 2006. 180p.

HACH COMPANY. **Procedures Manual. DR2010 Spectrophotometer**. 2000.

HAMID, N.A.A.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; ZULARISAM, A.W.; LAU, W.J.; YULIWATI, E. ABDULLAH, M.S. Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. **Desalination**, v.273, p.82-92, 2011.

HWANG, J.; JEGAL, J.; LEE. K. Separation of Humic Acid with Nanofiltration Polyamide Composite Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p.2847–2853. 2002.

HOWE, K.J.; MARWAH, A.; CHIU, K-P., ADHAM, S. Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 7908-7913. 2006.

INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS). **What are humic substances?** <http://www.humicsubstances.org>, Postado em dezembro de 2007. Acesso setembro de 2012.

KABSCH-KORBUTOWICZ, M.; WINNICKI, T. Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions

containing humic substances and metal ions, **Desalination**, v.105, p.41-49. 1996.

KABSCH-KORBUTOWICZ, M., Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. **Desalination**, v.194, p.232-249. 2006.

KAWAMURA, S. **Integrated design and operation of water treatment facilities**. 2nd Ed. John Wiley e Sons, Inc., Canadá, 2000. 699p.

KOCH MEMBRANE SYSTEMS (KMS). **Operating manual systems Labcell CF-1**. Version 1.0 GB-08.04

KUKKONEN, J. **Effects of lignin and chlorolignin in pulp Mill effluents on the binding and Bioavailability of hydrophobic Organic pollutants**. Water Research. v. 26, n.11, p. 1523-1532. 1992.

LANZIOTTI, T.M. **Planejamento turístico e urbanização na cidade de Florianópolis: um estudo de Jurerê Internacional**. (Trabalho de Conclusão de Curso). Centro Sócio Econômico. Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

LETTERMAN, R.D., YIACOUMI, S. **Coagulation and Flocculation**. In:____ EDZWALD, J.K. (Editor). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edicao. Mac Graw Hill. 2011.

LI, C-W. **Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment**. Desalination, v. 170, p. 59-67. 2004

LIMA, I.V.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental. Centro de Recursos Ambientais. v. 04, Bahia, 2001. 112 p.

LOWE, J; HOSSAIN, M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. **Desalination**, v. 218, p.343-354. 2008.

MALCOLM, R. L.; MACCARTHY, P. Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research. **Environmental Science and Technology**, v.20, p.904-911. 1986.

MALDONADO, V. Sedimentación. In: ____ VARGAS, L. (coordinadora). **Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría. Tomo I.** OPS/CEPIS/PUB/04.109 lima, 2004

MARTINS, I.; LIMA, I.V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos.** Cadernos de Referência Ambiental.Centro de Recursos Ambientais. v. 07, Bahia, 2001. 121 p.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 189–197. 2010.

MC CLEVERTY, J; MEYER, T. **Comprehensive coordination Chemistry II - Vol 5.** Elsevier, 2003.

MENDONÇA, A.; DUARTE, A.C.; SANTOS, E. B. H. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non-vegetated sediments. **Biogeochemistry**, v.69, p.159-174. 2004.

MOUSA, H.A. Investigation of UF membranes fouling by humic acid. **Desalination**, v. 217, p. 38-51. 2007

MORUZZI, R.B.; PATRIZZI, L.J.; REALI, M.A.P. **Remoção de ferro e manganês complexados com ácido húmico presentes em águas para abastecimento utilizando a flotação.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, 10p. 2001.

MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – ma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 29-43. 2012.

PANDEY, A.K.; PANDEY, S.D.; MISRA, V. Stability constants of metal humic acid complexes and its role in environmental detoxification. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.47, p.195-200. 2000.

PARK, S., YOON, T. Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal. **Desalination**, v. 239 p. 146–158. 2009.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 216p. (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

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

PERNITSKY, D.J.; EDZWALD, J. Selection of alum and polyaluminium coagulants: principles and applications. **Journal of water supply: Research and Technology-AQUA**. IWA Publishing, V. 55, n.2, p. 121-141. 2006.

PETKOVA, V.; ILIEV, M. **Remoción de hierro y manganeso del agua para consumo humano**. Simposium “Gestión integral del agua” Calidad del agua, saneamiento y reuso. Guanajuato, México. 17p. 2001.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810-832. 2001.

POST, G., ATHERHOLT, T. e COHN, P. **Health and aesthetic aspects of drinking water**. In: _____ EDZWALD, J.K. (Editor). **Water quality & treatment. A handbook on drinking water**. American Water Works Association. (AWWA). Sexta edicao. Mac Graw Hill. 2011.

POUET, M.F.; THERAULAZ, F.; MESNAGE, V.; THOMAS, O. **Natural Water**. In: _____ THOMAS, O. e BURGESS, C. (EDITORES). **UV-visible spectrophotometry of water and wastewater**. Elsevier. P. 163-188. 2007.

RAHMAN, M.A.; HASAN, M.A.; RAHIM, A.; ALAM, A.M.S. Characterization of Humic Acid from the River Bottom sediments of Burigonga: Complexation Studies of Metals with Humic Acid. Pak. **J. Anal. Environ. Chem.**, v. 11, n. 1, p. 42-52. 2010.

REN, J.; WANG, R. **Preparation of Polymeric Membranes.** In: _____ WANG, L.; CHEN, J.P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N.K. **Membrane and desalination technologies.** Humana Press Springer. 2011

RIGOLA, M. **Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales.** Alfaomega Marcombo, 1990. 157 p.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. **Substâncias húmicas aquáticas. Interação com espécies metálicas.** São Paulo: Editora UNESP, 2003. 125p.

RODRIGUEZ, F.J. **Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización.** Ediciones Diaz de Santos S.A. Madrid, España. 2003.

RODRIGUEZ, F.; NÚÑEZ, L. Characterization of aquatic humic substances. **Water and Environment Journal**, v. 25 p. 163–170. 2011.

ROJAS, J.C.; PEREZ, J.; GARRALON, G.; PLAZA, F.; MORENO, B.; GOMEZ, M.A. Humic acids removal by aerated spiral-wound ultrafiltration membrane combined with coagulation–hydraulic flocculation. **Desalination**, v.266, p.128-133. 2011.

ROSA, A.H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I.C.; TONELLO, P.S.; ANTUNES, M.L.P.; FILHO, N.L.D.; FILHO, U.P.R. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas aquáticas Utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 59-65, 2007.

ROSSINI, M.; GARRIDO, J.G.; GALLUZZO, M. Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. **Water Resesearch**, v. 33 p. 1817–1826. 1999.

SAMPAIO, C.A.A. **Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de**

potássio. 1995. (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campina, São Paulo.

SANTOS, C.T. **Influência do Tamanho Molecular Aparente de Substâncias Húmicas Aquáticas na Eficiência da Coagulação por Hidroxicloreto de Alumínio.** 2009. 109p. (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

SARGENTINI JUNIOR, E; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; ZARA, L.F.; SANTOS, A.D. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 339-344. 2001.

SHAMMAS, N.K; WANG, L.K. **Membrane Systems Planning and Design.** In: WANG, L.; CHEN, J.P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N.K. **Membrane and desalination technologies.** Humana Press Springer. 2011.

SHENGJI, X.; XING, L.; JI, Y.; BINGGZHI, D.; JUANJUAN, Y. Application of membrane techniques to produce drinking water in China. **Desalination**, v. 222, p. 497-501. 2008.

SHIRSHOVA, L.T.; GHABBOUR, E.A.; DAVIES, G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. **Geoderma**, v.133. p. 204– 216. 2006.

SCHULTEN, H.-R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, p.62-73. 1995.

SLOBODA, E. **Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico.** 2007. 247p. (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

SLOBODA, E.; VIEIRA, E.M.; DANTAS, A.D.B.; DI BERNARDO, L. **The Influence of Aquatic Humic Substances Characteristics on the**

Coagulation Efficiency Using Ferric Chloride. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 976-982, 2009.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.** John Wiley and Sons, New York. 497p. 1994.

SUFFET, I.H.; MACCARTHY, P. (Editores). **Aquatic Humic Substances - Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants**, *Advances in Chemistry* 219. Washington, D.C.: American Chemical Society. p. xiii-xxx.1988.

TAN, K.H. **Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies.** New York, NY, USA, Marcel Dekker, Inc. 2003.

TAN, X.W.; ZHOU, X-L.; HUA, R.; ZHANG, Y-Y., Technologies for the removal of humic acid from water: a short review of recent developments. **IEEE**. 2010.

TANGERINA, E.P.; DI BERNARDO, L. Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e Fime. **Eng. sanit. ambient.** v.10, n. 4, p. 290-298. 2005.

TARPANI, R.R.Z. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** 2012. (Mestrado em Engenharia Ambiental) programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

THURMAN, E.M. **Organic geochemistry of natural Waters.** Kluwer Academic Publishers, 1985.

TIPPING, E.; REY-CASTRO, C.; BRYAN, S.E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances 5 in freshwaters, and implications for trace metal speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n.18, p. 3211-3224. 2002.

TREJO, R. **Investigación sobre eliminación de sales metálicas por procedimientos avanzados.** 2008. 532p. (Doutorado). Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.

US EPA, United States Environmental Protection Agency . **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual. Office of Water (4607)**. 1999.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry: A global perspective**. 3a Ed. Oxford University Press, 2010. 545p.

VAN ZOMEREN, A. **On the nature of organic matter from natural and contaminated materials, isolation methods, characterization and application to geochemical modeling**. Thesis (Doctoral), Energy research Centre of the Netherlands, The Netherlands. 2008.

VARGAS, L. **Mezcla rápida**. In:___**Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría. Tomo I**. Lima: OPS/CEPIS/PUB/04.109. 2004.

VISTUBA, J.P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. 2010. 110p. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis.

XIA, S.; NAN, J; LUI, R.; LI, G. Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. **Desalination**, v. 170, p. 41-47. 2004.

XU, W.; GAO, B.; MAO, R.; YUE, Q. Influence of floc size and structure on membrane fouling in coagulation–ultrafiltration hybrid process—The role of Al13 species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 249– 256. 2011.

YAN, M.; WANG, D.; NI, J.; QU, J.; CHOW, C.W.K.; LIU, H. Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. **Water Research**, v. 42, p. 3361-3370. 2008.

ZBYTNIIEWSKI, R.; BUSZEWSKY, B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1. chemical and spectroscopic properties. **Biores. Technol.**, v. 96, p. 479-484. 2005.

ZOMEREM, A.V. On the nature of organic matter from natural and contaminated materials isolation methods, characterisation and application to geochemical modelling. 2008. 204p. (Doutorado), Universidade de Wageningen.

APÊNDICE A
RESULTADOS PARA ELABORAÇÃO DE DIAGRAMAS DE
COAGULAÇÃO PARA ÁGUA DO LAGO

Tabela I. Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água do lago utilizando cloreto férrico

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
15	6,94	160	7,32	4,58
30	6,78	224	9,91	0,0
50	6,67	219	9,07	0,0
75	6,52	86	3,57	0,0
100	6,39	44	1,91	53,38
125	6,24	29	1,52	77,12
150	6,37	30	1,04	84,31
175	6,13	21	1,02	89,32
200	6,01	15	0,75	92,48
225	5,88	11	0,98	95,10
250	5,67	11	0,74	95,32
275	5,54	8	0,69	98,26
15	7,4	172	7,92	-
30	7,2	167	7	-
50	7,03	121	4,1	-
75	7,15	148	4,88	-
100	6,71	60	1,95	-
125	6,55	50	1,62	-
150	6,49	39	1,39	-
175	6,29	33	1,24	-
200	6,17	33	0,79	-
225	6,04	44	0,6	-
250	5,98	33	0,46	-
15	7,06	189	8,25	-
30	6,88	218	9,32	-
50	6,73	184	6,45	7,63
75	6,61	92	2,58	0,00
100	6,5	63	1,49	0,00
125	6,52	61	1,89	1,31
150	6,28	48	1,23	15,90
175	6,17	28	0,79	21,75
200	6,04	39	0,71	77,80
225	6,16	35	0,42	74,25
250	5,84	24	0,46	82,57

Tabela I (Cont). Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água do lago utilizando cloreto férrico

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
15	5,92	175	11	74,47
30	5,8	252	14,5	56,71
50	5,59	115	4,55	46,61
75	5,23	47	1,84	22,64
100	4,46	56	2,15	0,00
125	3,83	69	2,84	4,66
150	3,68	109	6,38	0,00
175	3,34	32	-	49,17
200	3,16	45	-	80,36
225	3,07	361	-	73,36
250	3,01	413	-	64,71
15	4,41	114	7,02	52,72
30	3,95	76	5,25	42,06
50	3,61	153	12,7	58,98
75	3,39	284	31,6	78,53
100	3,26	143	50,7	76,38
125	3,3	501	62,8	82,15
150	3,02	500	61,3	86,67
175	3,26	500	93,7	91,64
200	3,18	500	113	89,83
225	3,18	500	129	92,88
250	3,16	500	130	0,00
15	3,86	118	9	0,00
30	3,67	93	7,7	0,00
50	3,67	86	10	12,77
75	3,45	234	40	59,77
100	3,3	372	57	64,86
125	3,2	518	73	57,40
150	3,17	500	86	37,85
175	3,2	500	102	0,93
200	3,23	500	140	9,28
225	3,07	500	152	0,00
250	3,04	500	171	32,37

Tabela II. Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água do lago utilizando sulfato de alumínio

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
15	7,01	155	9,25	-
30	6,82	186	9,11	-
50	6,52	112	9,8	-
75	6,27	111	8,59	-
100	6	80	7,79	88,0
125	6,05	70	6,44	88,6
150	5,32	87	9,07	88,6
175	4,73	75	9,63	86,6
200	4,5	86	11,5	87,6
225	4,44	100	13,5	86,6
250	4,41	139	13,8	-
275	4,26	121	13,5	-
300	4,25	138	15,9	-
50	7,14	77	8,52	-
75	6,59	105	7,55	-
100	6,34	64	7,12	-
125	6,05	57	6,6	-
150	5,7	122	7,14	-
175	5,63	126	5,63	-
200	4,85	106	9,05	-
225	4,59	109	10,1	-
250	4,43	132	12,1	-
50	5,96	200	14,9	-
75	5,16	213	15,5	-
100	4,67	185	16,6	-
125	4,52	245	17,3	-
150	4,35	204	17	-
175	4,43	187	19,2	-
200	4,27	226	20,5	-
225	4,22	240	19,8	-
250	4,28	196	18,4	-

Tabela III. Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água do lago utilizando policloreto de alumínio

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
475	4,51	233	29,1	89,98
407	4,57	227	27,7	89,16
678	4,94	181	13,7	82,73
339	5,04	209	26,9	61,76
610	5,44	231	16,9	94,07
542	5,76	202	21,9	93,46
474	5,78	19	1,52	91,97
475	5,95	17	1,62	90,80
339	5,97	24	2,31	88,56
407	6	15	1,69	91,00
610	6,07	47	5,64	91,00
475	6,07	14	1,26	92,64
203	6,44	37	3,83	87,59
542	6,45	7	0,73	88,81
271	6,48	21	1,37	88,81
136	6,58	40	3,84	84,43
407	6,9	9	1,2	84,18
339	7,15	18	1,71	87,32
240	7,21	35	2,91	88,22
220	7,33	51	3	70,29
200	7,48	59	3,4	67,43
250	7,12	34	0,6	85,92
339	7,28	12	0,59	85,56
203	5,01	33	2,3	87,30
240	6,66	12	0,81	84,99
136	6,17	37	1,6	69,11
336	6,61	9	0,49	88,31
240	5,93	30	1,85	82,47
336	4,92	35	0,72	83,54

APÊNDICE B
RESULTADOS PARA ELABORAÇÃO DE DIAGRAMAS DE
COAGULAÇÃO PARA ÁGUA DA PONTEIRA

Tabela IV. Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando cloreto férrico

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
15	7,53	277	6,09	0,00
30	7,37	405	11,7	0,00
50	7,25	540	15,6	0,00
75	7,1	116	2,9	53,38
100	6,99	63	1,1	77,12
125	7,06	50	0,7	84,31
150	6,55	68	1,4	89,32
175	6,33	68	2,1	92,48
200	6,06	22	0,6	95,10
225	5,79	19	0,7	95,32
250	5,44	21	0,6	98,26
15	5,19	301	7,75	0,00
30	6,35	395	14,4	0,00
50	6,05	550	25,1	0,00
75	5,73	98	4,87	57,89
100	4,8	84	4,57	77,96
125	2,89	550	51,1	52,72
150	2,81	550	74,4	42,06
175	2,73	550	95	14,32
200	2,69	550	124	0,00
225	2,6	550	139	0,00
250	2,6	550	156	0,00
15	8,12	285	7,35	0,00
30	7,77	238	6,09	0,00
50	7,47	139	3,65	10,44
75	7,19	74	1,91	58,70
100	6,98	56	1,42	63,92
125	6,64	41	1,06	75,75
150	6,45	39	1,3	81,67
175	5,96	23	0,54	86,31
200	5,84	19	0,66	91,42
225	5,77	17	0,58	89,56
250	5,55	21	0,66	92,69

Tabela IV (Cont.) Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando cloreto férrico

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
15	5,61	300	8,66	0,00
30	4,62	262	13,9	49,17
50	3,54	224	13,1	80,36
75	3,22	304	17,9	73,36
100	3,05	453	27	64,71
125	2,99	381	29,3	57,40
150	2,88	493	36,8	37,85
175	2,83	550	40,6	3,50
200	2,82	550	37,7	11,64
225	2,74	550	60,4	0,00
250	2,86	462	31,1	34,12

Tabela V. Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando policloreto de alumínio

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
375	6,14	76	6,65	90,65
325	6,20	73	9,02	90,44
300	6,41	80	5,58	89,80
350	6,41	29	2,71	89,65
275	6,46	33	2,48	87,74
200	6,65	61	4,66	84,32
225	6,65	38	3,71	85,71
325	6,73	24	1,91	88,14
175	6,75	61	5,08	82,61
125	6,77	68	4,80	77,02
425	6,81	20	1,14	90,33
375	6,82	15	1,69	88,07
375	6,85	30	2,46	88,54
250	6,85	25	2,49	87,11
75	6,91	92	5,43	67,04
350	6,91	43	4,23	85,09
325	6,95	32	4,76	87,48

Tabela V (Cont.). Resultados para elaboração de diagramas de coagulação para água da ponteira utilizando policloreto de alumínio

Dosagem de coagulante (mg/L)	pH após coagulação	Cor aparente residual (uH)	Turbidez residual (uT)	Remoção de Absorbância ao UV _{254nm} (%)
100	6,96	80	5,13	72,52
250	6,97	41	2,94	85,65
400	6,98	13	1,20	90,12
325	7,00	26	2,07	86,40
350	7,00	26	2,33	87,34
200	7,06	54	3,87	81,11
150	7,11	74	5,10	79,50
275	7,11	44	3,24	82,25
350	7,13	24	1,72	88,14
300	7,13	23	2,23	85,05
150	7,17	68	4,20	76,21
300	7,23	21	2,71	88,14
100	7,37	89	4,84	70,06
150	5,32	86	4,78	77,81
250	4,50	73	4,22	78,79
350	4,40	49	2,73	82,72
150	7,85	51	0,95	56,72
250	7,74	30	0,70	69,72
350	7,47	16	0,56	82,73
150	8,27	74	0,58	32,95
250	8,21	46	0,37	40,24
350	7,88	27	0,43	50,77
850	4,81	10	3,45	-

APENDICE C
VALORES MÉDIOS DE FLUXO DE PERMEADO PARA A
MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO
EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO

Tabela VI. Valores médios de fluxo de permeado para a membrana de ultrafiltração e nanofiltração em função da pressão de operação

MEMBRANA ULTRAFILTRAÇÃO			MEMBRANA NANOFILTRAÇÃO		
Pressão (bar)	Fluxo (L/m ² -h)	s	Pressão (bar)	Fluxo (L/m ² -h)	s
2	16,95	2,78	4	56,18	5,37
3	27,42	4,32	6	83,10	8,69
4	38,86	7,11	8	104,74	4,41
5	50,83	6,78	10	125,05	14,69
6	61,65	6,63	12	171,73	11,78

s: desvio padrão amostral

Os fluxos apresentados na Tabela VI correspondem aos valores médios de testes realizados em triplicata, para permitir uma maior representatividade do valor, considerando que existe uma variabilidade na espessura e distribuição de tamanho de poro das membranas, próprias do processo de fabricação.

ANEXO A

COLORAÇÃO DAS DIFERENTES FRAÇÕES HÚMICAS

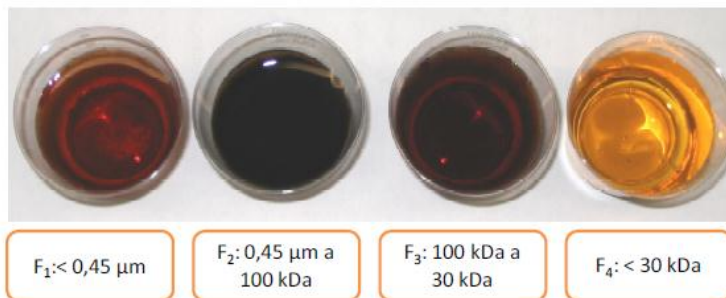


Figura 4.11: Extratos de SHA Obtidos por Ultrafiltração.

Fonte: Santos (2009), pag53.

ANEXO B
CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE FERRO E
MANGANÊS, COMPLEXADOS COM SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS.

As constantes de estabilidade determinadas no estudo de Padey *et al.* (2000) são apresentadas a continuação:

TABLE 3
Stability Constant of Fe–Humic Acid Complex at pH 3.5

Concentration of humic acid (mol/L) $\times 10^{-5}$	α_0	λ_0	λ	$\lambda_0/\lambda - 1$	x	Mole of	
						HA:Fe	log K
0	95.10	970.40					
3.0	81.96		227.16	3.272			5.04
6.0	71.89		127.87	6.589			5.04
9.0	64.02		88.97	9.907			5.04
12.0	60.21		75.66	11.826			4.99
15.0	52.10		54.38	16.845	1.00	1:1	5.05 5.03 ^a

^a Average value of conditional stability constant (log K).

TABLE 8
Stability Constant of Mn–Humic Acid Complex at pH 3.5

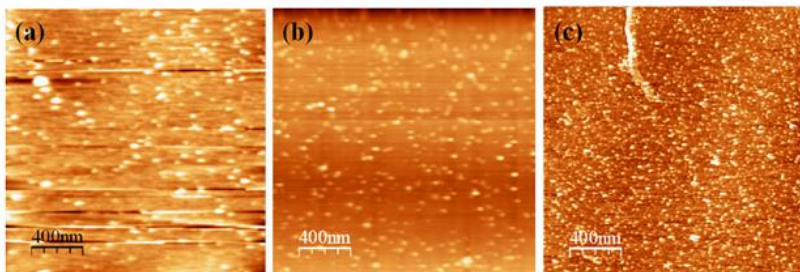
Concentration of humic acid (mol/L) $\times 10^{-5}$	α_0	λ_0	λ	$\lambda_0/\lambda - 1$	x	Mole of	
						HA: Mn	log K
0	97.95	2389.02					
3.0	95.87		1160.65	1.058			2.65
6.0	94.97		944.04	1.531			2.63
9.0	94.38		839.68	1.845			2.61
12.0	93.80		756.45	2.158			2.61
15.0	93.21		686.38	2.481	0.58	1:2	2.61 2.62 ^a

^a Average value of conditional stability constant (log K).

ANEXO C
IMAGENS AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY) DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COMPLEXADAS COM METAIS

Imagens AFM (Atomic force microscopy) de substâncias húmicas complexadas com metais, adsorbidas em mica a pH 3.5.

(a) Cobre (SH-Cu) (b) Ferro (SH-Fe) (c) Manganês (SH-Mn)



Fonte: Barriquello, *et al.* (2012)