

# TRATAMENTO DE ÁGUA EUTROFIZADA ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE PRÉ-OXIDAÇÃO, COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

*Diego Macedo Veneu<sup>1</sup>*

*Marcos Paulo Matos da Silva<sup>2</sup>*

*Ana Maria Di Salvio<sup>3</sup>*

*Iata Anderson Zeferino Delphino<sup>4</sup>*

**Resumo:** Os efeitos do dióxido de cloro como agente pré-oxidante aos processos de coagulação e floculação em água eutrofizada com alta concentração de algas foram apresentados neste estudo. O efeito da dosagem do coagulante PAC sobre a superfície das algas foi analisado mediante a determinação do potencial zeta. Na pré-oxidação com o dióxido de cloro os melhores resultados de remoção de turbidez e cor foram alcançados nas concentrações de 1,0 e 1,8 mg/L. Na etapa de coagulação, após a pré-oxidação, as concentrações de PAC correspondentes a 30 e 50 mg/L foram as que apresentaram os melhores resultados. Na floculação, a concentração de 5,0 mg/L de floculante foi a que obteve as melhores remoções de turbidez e cor, correspondendo aos valores de 99% e 95,5%, respectivamente. A suspensão de algas antes das etapas de tratamento apresentou carga negativa na faixa de pH de 2 a 10 correspondendo a -5,6 e -21 mV, respectivamente. Após as etapas de pré-oxidação e coagulação, os valores de potencial zeta apresentaram-se menos negativos (-6,8 a -4,1 mV).

**Palavras-Chave:** Tratamento de água, eutrofização, algas, dióxido de cloro, potencial zeta.

**Abstract:** The effects of chlorine dioxide as oxidizing agent to the pre-coagulation and flocculation in eutrophic water with high algae concentration were shown in this study. The effect of the PAC coagulant dose onto algae surface were analyzed by determining the zeta potential. In the pre-oxidation with chlorine dioxide the best results for removal of turbidity and color were achieved at concentrations of 1.0 and 1.8 mg/L. In the coagulation step, after pre-oxidation, the PAC concentrations corresponding to 30 and 50 mg/L were the best results. In flocculation, concentration of 5.0 mg/L of flocculant, that was obtained the best removal of turbidity and color, corresponding to the values of 99% and 95.5%, respectively. The algal suspension before to the processing steps presented negative charge in the pH range from 2 to 10 corresponding to -5.6 and -21 mV, respectively. After the pre-oxidation and coagulation steps, zeta potential values were less negative (-6.8 to -4.1 mV).

**Key-words:** Water treatment, eutrophication, algae, chlorine dioxide, zeta potential.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro/Universidade Severino Sombra/Centro Universitário Geraldo Di Biase. E-mail: diegomvneu@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Severino Sombra/Grupo Metalúrgica Barra do Pirai S.A. E-mail: marcosmatos@mbp.com.br

<sup>3</sup> Secretaria Municipal de Água e Esgoto de Barra do Pirai. E-mail: amsalvio@ig.com.br

<sup>4</sup> D-oxitec. E-mail: iata@doxitec.com.br

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar dos grandes avanços no desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas para abastecimento público nos últimos 100 anos, muito há por se caminhar na busca por soluções seguras para garantir a produção de água potável em estações de tratamento de água a partir de mananciais de superfície (Pádua, 2006). A produção de água potável a partir de mananciais eutrofizados potencializa os problemas e desafios a serem enfrentados pelos profissionais do setor que devem adequar-se a uma nova visão sobre o projeto e operação destas estações.

A eutrofização das águas superficiais é um problema mundial que está crescendo em termos de importância. A eutrofização é causada pela entrada excessiva de nutrientes, especialmente o fósforo e o nitrogênio, que estimulam o crescimento incômodo de algas. A presença de algas causada pela eutrofização das águas superficiais é um problema atual e crescente para a produção de água potável (Ma e Liu, 2002). No tratamento de água potável, a coagulação convencional ainda é o principal processo empregado para a remoção de algas, outros processos de tratamento como flotação por ar dissolvido e filtração também são empregados (Edzwald e Wingler, 1990 ; Fetruzevski et al., 1996). Crescimentos massivos de algas podem causar muitos problemas como sabor e odor desagradável, entupimento em filtros e promover o surgimento de precursores de subprodutos de desinfecção, conduzindo à deterioração da qualidade da água potável. A remoção de algas em sistemas de tratamento de água é difícil por causa do seu pequeno tamanho e de sua baixa densidade específica.

Vários estudos relataram que o pré-tratamento com agentes de oxidação tais como ozônio, cloro, permanganato de potássio e ferrato de potássio podem melhorar o processo de coagulação, remoção de algas e outros materiais particulados em etapas de tratamento subsequentes (Ma e Liu, 2002 ; Sukenik

et al., 1987 ; Ma et al., 1997 ; Henderson et al., 2008). O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) é, geralmente, aplicado em processos que necessitem reduzir/eliminar microrganismos patogênicos, sulfetos, fenóis, compostos nitrogenados, cianetos, aminas, aldeídos, THMs, pesticidas, algas, ferro e manganês (Ramos, 2010). Masschelein (1979) relatou que o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) facilita a coagulação e floculação de águas, em conjunto com a sua atividade desinfetante, um processo durante o qual apenas uma pequena quantidade de subprodutos clorados são produzidos.

A matéria orgânica natural (MON), as algas/microalgas e as cianobactérias e seus metabólitos, inclusive suas toxinas, são os principais precursores com os quais os halogênios reagem para formar subprodutos da oxidação. De acordo com Singer (1994), os trihalometanos e ácidos haloacéticos param de ser formados quando há diminuição do teor de cloro residual livre (CRL), embora alguns subprodutos da oxidação continuem a ser formados por reações de hidrólise. Os perigos físicos estão geralmente associados às características estéticas da água, tais como cor, turbidez, sabor e odor. A legislação que estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade no Brasil é a Portaria nº 2.914/2011, do Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

Os efeitos da pré-oxidação com  $\text{ClO}_2$  antes e após as etapas de coagulação com policloreto de alumínio (PAC) e da floculação com um floculante aniônico sobre uma água eutrofizada com alta concentração de algas foi investigado no presente trabalho. Além disso, os efeitos do coagulante sobre a superfície das algas foram analisados mediante a determinação do potencial zeta.

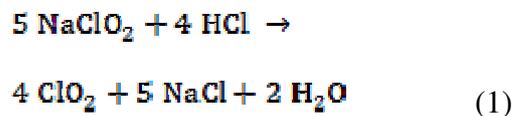
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Localização e análise da água bruta do lago

A água bruta utilizada no parque fabril é proveniente de um lago de onde é conduzida para uma estação de tratamento de água (ETA) convencional que abastece todo o parque (Figura 1A). A água deste lago utilizada para o estudo apresenta uma coloração verde, indicando uma alta concentração de algas/microalgas (Figura 1B e C). Resultados da observação por microscopia mostra que a água do lago apresenta diversas algas verdes com predominância do gênero *Chlorella*. A análise bruta da água é apresentada na Tabela 1 em termos de parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

### 2.2 Preparo das soluções estoques

A solução de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) foi preparada a partir do clorito de sódio e o ácido clorídrico através da seguinte reação:



Foi preparada uma solução estoque de dióxido de cloro de 400 mg/L a partir do  $\text{NaClO}_2$  (24%) e  $\text{HCl}$  (33%) fornecidos pela Clariant. As soluções estoque de PAC (18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 1% e do floculante aniônico a 0,1% foram preparados a partir dos produtos Fongrafloc e Bozefloc fornecido pela Clariant, respectivamente. Todas soluções estoque foram preparadas com água destilada e adicionadas aos testes a partir de diluições para obtenção das concentrações iniciais empregadas nos ensaios de *Jar-Test*.

### 2.3 Ensaios de jar-test

Os ensaios foram realizados em béckers com capacidade de 1,0 L cada, com auxílio de um *Jar-Test* modelo Q305M3 da Quimis equipado com 3

provas e 3 agitadores tipo paleta. Os efeitos das várias concentrações de dióxido de cloro, PAC e floculante sobre os parâmetros turbidez, alumínio dissolvido, cloreto, cor, cloro residual livre e *Coliformes* fecais foram realizados na seguinte sequência: (i) pré-oxidação, (ii) coagulação e (iii) floculação. Inicialmente as amostras de água bruta do lago foram homogeneizadas e colocadas nos béckers da plataforma do *Jar-Test* a uma temperatura de 25° C. Na etapa de pré-oxidação, a água bruta contida nos béckers foi submetida a uma velocidade de agitação de 150 rpm e a um tempo de oxidação de 10 min com dosagens variadas de  $\text{ClO}_2$  de 1,0 a 3,0 mg/L.

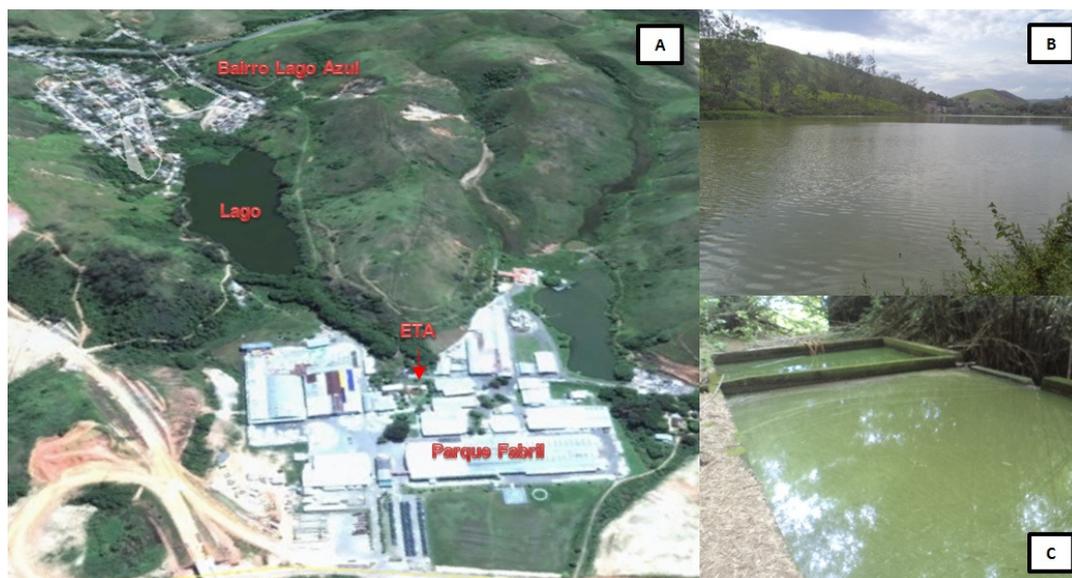
Na etapa seguinte de coagulação, a velocidade de agitação era mantida em 150 rpm a um tempo de coagulação de 1,0 min com dosagens de 5,0 a 50 mg/L de PAC, sendo o pH mantido na faixa de 6,5 a 7,5. Na etapa de floculação, a velocidade de agitação era reduzida para 30 rpm a um tempo de floculação de 10 min com variações de floculante de 2,0 a 5,0 mg/L, ao término do tempo de floculação, as amostras eram submetidas a um tempo de sedimentação dos flocos de 30 min. Antes e após os ensaios eram retiradas alíquotas de aproximadamente 200 mL para a realização das análises físico-químicas e microbiológicas. Todas as análises foram realizadas de acordo com os métodos analíticos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

### 2.4 Medições de Potencial Zeta

As medições de potencial zeta das células algais antes e após a pré-oxidação/coagulação foram realizadas usando um equipamento denominado Zeta Meter System 3.0+ para diferentes valores de pH.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água bruta do lago

<b>pH</b>	9,6 - 10,1	<b>Nitrogênio Amoniacal</b>	0,24 - 0,32 mg/L
<b>Temperatura</b>	18 a 20 °C	<b>Nitrato</b>	0,15 - 0,31 mg/L
<b>Cor Verdadeira</b>	40 - 100 uH	<b>Nitrito</b>	0,06 - 1,1 mg/L
<b>Turbidez</b>	39 - 128 uT	<b>Fósforo</b>	0,01 - 0,015 mg/L
<b>Cloreto Total</b>	17 - 50 mg/L	<b>Oxigênio Dissolvido</b>	10,0 - 12,0 mg/L
<b>Alumínio Dissolvido</b>	0,01 - 0,1 mg/L	<b>Sulfato Total</b>	8,2 - 9,5 mg/L
<b>Ferro Total</b>	0,12 - 0,21 mg/L	<b>Sulfeto</b>	0,06 - 0,08 mg/L
<b>Coliformes Fecais</b>	Presença		



**Figura 1.** A - Localização do parque fabril, lago, ETA e bairro Lago Azul; B – lago; C – tomada de água para ETA.

Com esta variação é possível verificar a influência das espécies hidroxiladas de alumínio nas propriedades de superfície das algas.

Na determinação do potencial zeta das células algais, empregou-se como eletrólito indiferente 0,01 mM de NaCl. Suspensões de algas com concentração de 1 g/L em 50 mL de solução contendo o eletrólito foram preparadas para medição do potencial zeta. Foram feitas soluções independentes com a finalidade de obter medições em diversos valores de pH aplicando soluções com 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH para ajuste.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Efeito da Pré-oxidação com Dióxido de Cloro

Qualquer que seja o oxidante alternativo deve-se atentar para que este seja: (i) efetivo na inativação de bactérias, vírus, protozoários, algas, cianobactérias, toxinas e outros organismos patogênicos; (ii) sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos não complexos; (iii) não produza qualquer composto secundário que cause risco à saúde pública e; (iv) que apresente atributos semelhantes aos do cloro, tais como fornecer residual persistente na água (Pádua, 2006). A Figura 2 mostra o efeito da concentração inicial de dióxido de cloro na turbidez, cor e CRL.

Na Figura 2 pode-se observar que em todas as concentrações de dióxido de cloro a cor manteve uma remoção acima de 90%. O incremento da concentração do oxidante não foi favorável à diminuição da cor, apresentando os

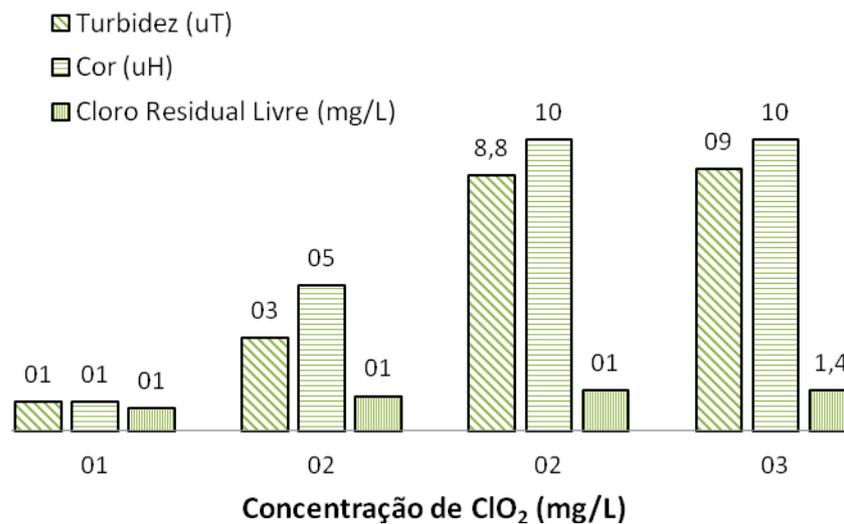
melhores resultados nas menores concentrações. Segundo Ramos (2010), o aumento da dosagem de dióxido de cloro concorreu para redução da cor verdadeira da água de estudo, já o pH não influenciou significativamente nos valores de cor, resultado que reforça dados de literatura que relatam que o  $\text{ClO}_2$  é um forte oxidante em uma ampla faixa de pH. No presente estudo, observa-se que o aumento da cor em concentrações mais elevadas do oxidante pode estar associado à liberação de componentes intracelulares das algas, conferindo assim uma coloração com tonalidade marrom mais acentuada à medida que a concentração de oxidante era incrementada. Apesar das variações observadas de cor, todos os valores estão dentro dos padrões da Portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde de 15,0 uH.

A remoção de turbidez manteve-se acima de 90% para as concentrações de 1,0 e 1,8 mg/L e de aproximadamente 78% para as concentrações de 2,0 e 3,0 mg/L. Este aumento da turbidez em concentrações mais elevadas pode estar associado a uma maior concentração de matéria orgânica extracelular (MOE) produzidas pelas espécies de algas contidas na água bruta do lago. Segundo Paralkar e Edzwald (1996), a MOE dependendo da concentração e do peso molecular podem melhorar ou impedir a floculação, baixas concentrações de MOE auxiliam a coagulação, mas doses mais elevadas afetam a estrutura da MOE (redução do tamanho molecular), o que pode impedir a coagulação subsequente. Pelos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, somente os ensaios com concentrações iniciais de 1,0 e 1,8 mg/L de  $\text{ClO}_2$  estariam dentro do valor máximo permitido (5,0 uT).

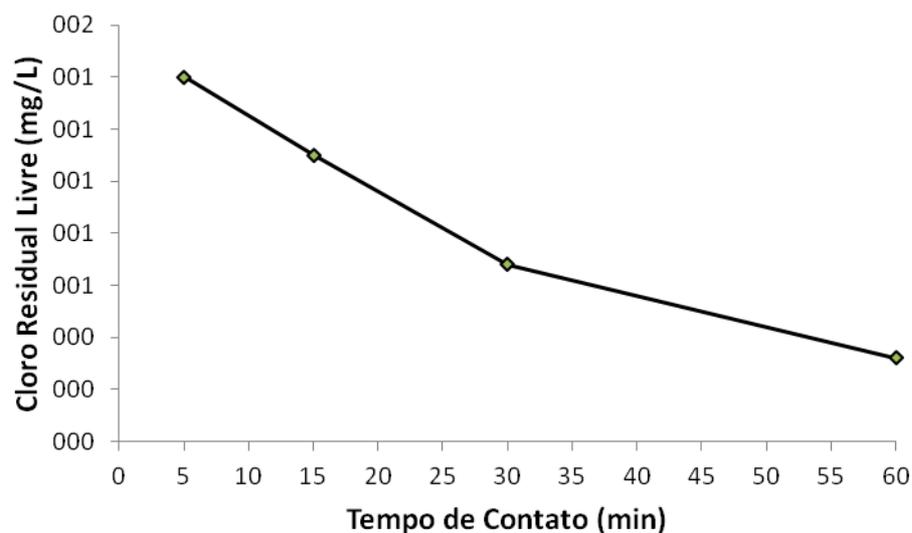
Após os ensaios realizados com as concentrações de  $\text{ClO}_2$  de 1,0 a 3,0 mg/L, não foi detectada presença de *Coliformes* totais em nenhuma das amostras analisadas. Estudos realizados por Junli et al. (1997), demonstraram

que os efeitos letais do oxidante  $\text{ClO}_2$  na desinfecção de água contendo bactérias *Escherichia coli* aumentavam gradualmente à medida que a concentração do mesmo era incrementada. Para uma inativação de 99% de *E. coli* foi necessário cerca de 1,4 mg/L de  $\text{ClO}_2$ , já para uma inativação de 99,9%, era necessária uma concentração de 3,0 mg/L.

Uma grande preocupação em estudos que envolvem oxidantes clorados e que em concentrações elevadas os compostos orgânicos podem reagir com estes e formar organo-halogenados. Segundo Fiessinger et al. (1981), os halometanos formam-se apenas quando os precursores orgânicos e o cloro residual livre (CRL) estão ambos presentes durante um tempo de contato suficiente. A Figura 3 mostra a concentração de CRL ao longo do tempo para uma concentração inicial de  $\text{ClO}_2$  de 3,0 mg/L. Pode-se observar que a matéria orgânica consumiu rapidamente 47% do oxidante nos primeiros 5 min, apresentando neste tempo uma concentração de CRL de 1,4 mg/L. Para os tempos de contato de 15, 30 e 60 min, a concentração de CRL atingiu os valores de 1,1; 0,68 e 0,32 mg/L, respectivamente. Estes residuais estão dentro da faixa recomendada pela Portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde onde recomenda-se que o teor de cloro residual livre em qualquer ponto de distribuição, seja de, no mínimo 0,2 e no máximo 2,0 mg/L.



**Figura 2.** Efeito da concentração de  $\text{ClO}_2$  na turbidez, cor e CRL (Parâmetros iniciais dos ensaios: [PAC] de 20 mg/L; [floculante] de 2,0 mg/L; turbidez de 39,8 uT; cor de 100 uH; [CRL] de 0,2 mg/L; pH de 10,1 e presença de *Coliformes* fecais).



**Figura 3.** Efeito do tempo de contato na concentração de CRL (Parâmetros iniciais dos ensaios: turbidez de 39,8 uT; cor de 100 uH; [CRL] de 0,2 mg/L; pH de 10,1 e presença de *Coliformes* fecais).

### 3.2 Efeito da Concentração de Coagulante

As algas possuem na maior parte da faixa de pH cargas superficiais negativas, o mecanismo básico de coagulação com os sais de alumínio consiste na atração e neutralização mútua do biocoloide (alga) e as espécies positivamente carregadas de alumínio (hidróxidos). Na presença de matéria orgânica natural (MON), o coagulante reage em princípio com os ácidos orgânicos naturais livres contidos na

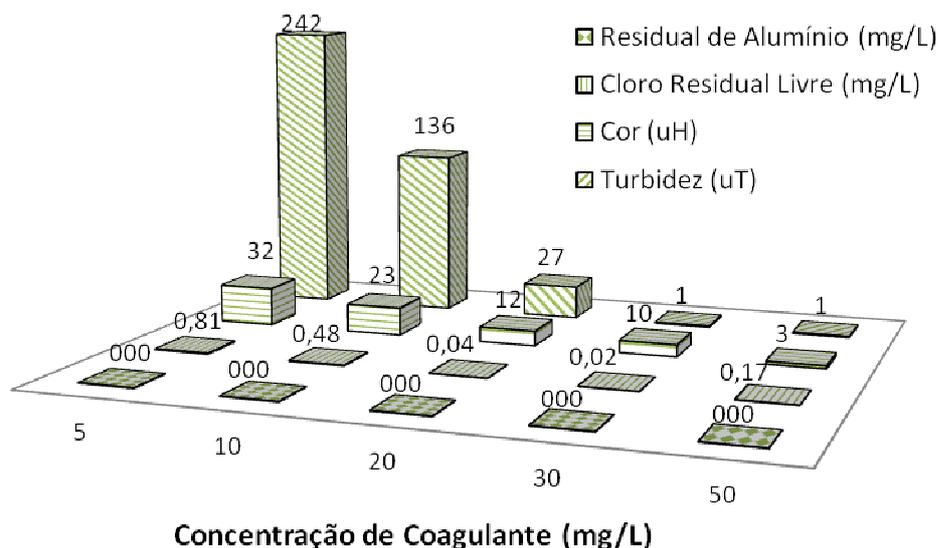
água e posteriormente com o material orgânico, sendo necessário muita das vezes, doses de coagulante elevadas para neutralizar as cargas superficiais do material (Narkis e Rebhun, 1975). Na Figura 4, pode-se observar o efeito da concentração de coagulante na turbidez, cor, CRL e residual de alumínio da água após a pré-oxidação com  $\text{ClO}_2$ .

Na concentração de 5 e 10 mg/L de coagulante a turbidez aumenta de 128 uT (água bruta) para 242 e 136 uT, respectivamente. Nestes ensaios,

observa-se que as concentrações de coagulante pareciam não ser suficiente para uma boa coagulação e posterior floculação das células algais. Segundo Sukenik et al. (1987), quando o  $\text{ClO}_2$  atinge a superfície das algas e o conteúdo celular, provavelmente macromoléculas tais como os polissacarídeos da parede, proteínas e ácidos nucleicos são eliminados acumulando-se no meio, estes por sua vez, podem causar interferências na interação entre o coagulante e as células, inibindo a floculação. Na concentração de 20 mg/L houve uma remoção de turbidez de 79% e para as concentrações de 30 e 50 mg/L a remoção foi de 99%.

Hu et al. (2006), observou em seus estudos para remoção de turbidez de uma água eutrofizada com diferentes sais de alumínio que a medida que era incrementada as dosagens do coagulante  $\text{PACl}_2$  a remoção de turbidez também aumentava até atingir um valor de aproximadamente 92%, correspondendo a uma concentração de 52 mg/L.

Seguindo a mesma tendência da turbidez, o residual de alumínio também teve um aumento nas concentrações de 5 e 10 mg/L, atingindo valores acima do valor máximo permitido pela Portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde. Nas concentrações de 20, 30 e 50 mg/L o residual de alumínio se mantém dentro da faixa de 0,2 a 2,0 mg/L.



**Figura 4.** Efeito da concentração de coagulante na turbidez, cor, CRL e residual de alumínio (Parâmetros iniciais dos ensaios:  $[\text{ClO}_2]$  de 3,0 mg/L; [floculante] de 2,0 mg/L; turbidez de 128 uT; cor de 40 uH; [CRL] de 0,7 mg/L; [Al] de 0,20 mg/L).

Segundo Duan e Gregory (2003), a coagulação em concentrações baixas de coagulante é geralmente atribuída a sorção/neutralização de carga quando apenas as espécies solúveis estão presentes. Neste contexto, tanto a turbidez quanto o residual de alumínio, podem ter sido afetados por uma má floculação/sedimentação, que não possibilitaram a formação de precipitados de hidróxido de alumínio volumosos, que ao sedimentarem, carregam boa parte deste material orgânico junto com o alumínio que antes

encontrava-se solúvel. Já a cor, decresceu a medida que a concentração de coagulante era incrementada, obtendo valores dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914 a partir da concentração de 20 mg/L.

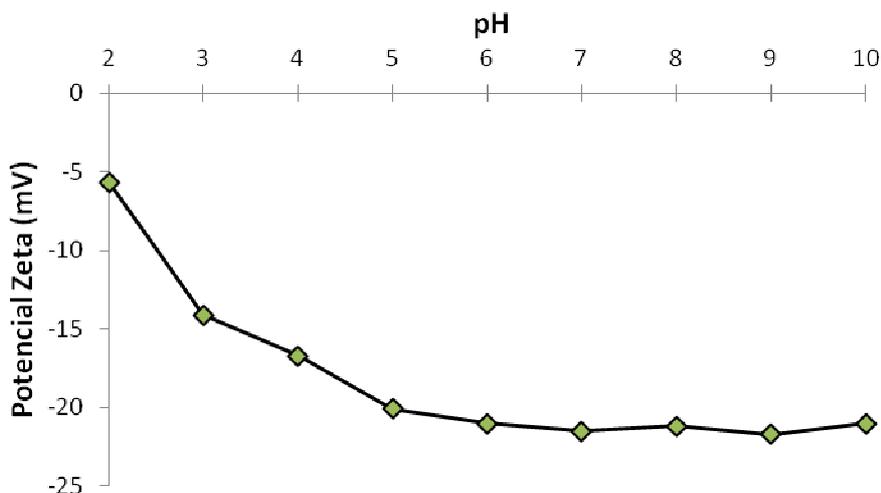
### 3.3 Efeito do Potencial Zeta na Coagulação

O valor da carga superficial das algas em suspensão depende muito da espécie, em geral todas as células algais apresentam um potencial zeta negativo em águas naturais. Segundo Hunter

(1994), as suspensões de algas se comportam de acordo com um modelo de dissociação ácida, em que a superfície sofre alterações de carga ao longo da variação do pH do meio. A Figura 5 mostra o potencial zeta da suspensão de algas provenientes da água bruta do lago em diferentes valores de pH antes das etapas de tratamento.

Podemos observar que o potencial zeta das algas mantém-se negativo na faixa de pH de 2 a 10. Em pH 2, a carga das algas apresenta o valor de potencial zeta menos negativo (-5,7 mV), a

medida que o pH aumenta, estes valores tornam-se mais negativos até o pH 5 onde aparentemente começa a estabilizar-se na faixa de -20 a -22 mV. Este comportamento, provavelmente surge como resultado da dissociação de grupos funcionais na superfície da célula, particularmente grupos de ácido carboxílico na parede celular ou na matéria orgânica extracelular excretada (MOE) ligada à superfície das células (Northcote et al., 1958 ; Bernhardt et al., 1985).



**Figura 5.** Potencial zeta da suspensão de algas antes das etapas de tratamento

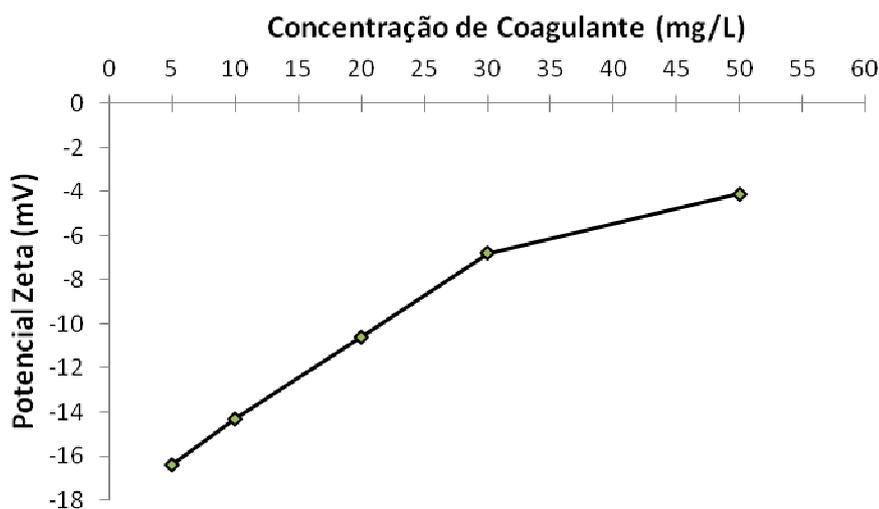
Ives (1959), em seus estudos descreveu a importância entre a carga superficial das algas e a coagulação destas. Foi sugerido que o mecanismo de coagulação era uma atração mútua e neutralização da carga das algas e os flocos de hidróxidos formados. Num estudo mais recente, o mecanismo de floculação de *Synechocystis* minuscula, utilizando como coagulante o alumínio, determinou que em pH 5 a inversão de carga foi alcançada com 7,0 mg/L de alumínio e as células começaram a formar agregados. Sugeriu-se, que a agregação ocorreu como resultado dos complexos catiônicos de hidróxi alumínio que interagem com a superfície das algas, de acordo com o princípio da adsorção com neutralização de cargas (Bernhardt e Clasen, 1994). Certamente que em uma faixa de pH mais ácida, o consumo de coagulante seria menor,

uma vez que os valores de potencial zeta apresentam-se menos negativos, ou seja, uma maior probabilidade de se atingir a faixa próxima do ponto isoelétrico (PIE). Porém, o valor de pH após a pré-oxidação com 3,0 mg/L de  $\text{ClO}_2$  manteve-se na faixa de 6,5 a 6,9, não havendo assim, a necessidade de ajuste, uma vez que nesta faixa de pH, espécies hidroxiladas de alumínio são formadas, favorecendo a formação de agregados bem estruturados e evitando custos excessivos com reagentes. A Figura 6 mostra o potencial zeta da suspensão de algas em diferentes concentrações de coagulante após a etapa de pré-oxidação.

Como pode-se observar na Figura 6, a medida que a concentração de coagulante era incrementada, o potencial zeta das algas assumiam gradativamente valores menos negativos. Como foi observado na Figura 4, os valores de

remoção de turbidez e cor nas concentrações de 5 e 10 mg/L de coagulante não foram bons, isto pode estar associado aos valores extremamente negativos de potencial zeta para estas concentrações que foram de -16,4 e -14,3 mV, respectivamente. Já para as concentrações de 20, 30 e 50 mg/L, os potenciais assumem valores menos negativos de -10,6, -6,8 e -4,1 mV, respectivamente. Ao comparar dois

estudos (Edzwald e Wingler, 1990 ; Mouchet e Bonnelye, 1998), observou-se que ao ajustar o potencial zeta de uma suspensão de algas para um intervalo específico, a remoção foi significativamente melhorada. Para ambos os exemplos de sedimentação, as faixas são bastante estreitas, com remoção ideal ocorrendo entre -5,0 a 0,0 mV e -8,0 a 0,0 mV.



**Figura 6.** Potencial zeta da suspensão de algas em diferentes concentrações de coagulante ( $[\text{ClO}_2]$  de 3,0 mg/L; pH de coagulação de 6,5 a 6,9)

Este fenômeno que altera a carga superficial da alga foi atribuído a transferência de íons através da membrana celular para restaurar a carga negativa, tal como já foi discutido em estudos anteriores (Pieterse e Cloot, 1997 ; Ulberg e Marochko (1999). Sugere-se que doses mais elevadas de alumínio interromperam o mecanismo de reparo celular, levando a uma maior desestabilização imediata. Esta observação foi realizada por quatro espécies de algas: a alga verde *Chlorella* e outras espécies de cianobactérias esféricas como a *Microcystis* e filamentosas como *Pseudanabaena* e *Planktothrix* (Henderson et al., 2008).

### 3.4 Efeito da Concentração de Floculante na Sedimentação

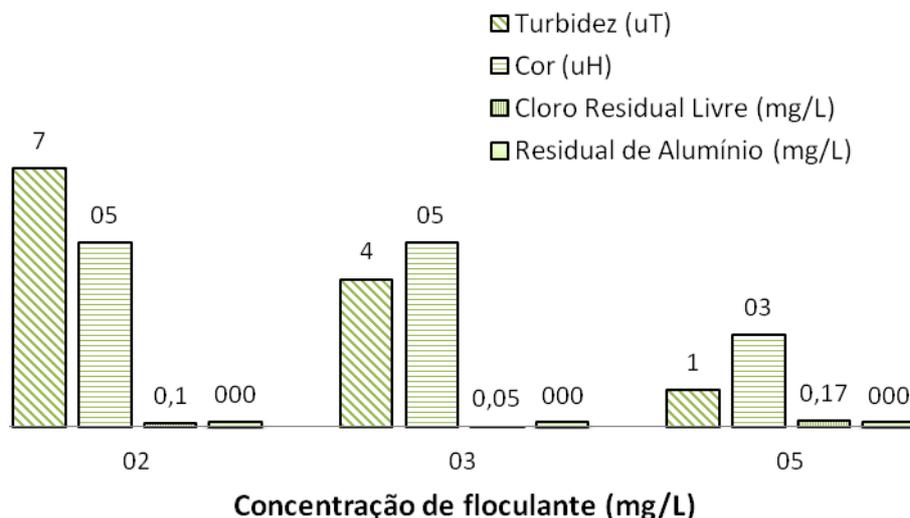
A sedimentação é a técnica de separação mais tradicional e depende de uma coagulação e floculação eficiente

para a produção de flocos com boas propriedades de sedimentação (Vlaški et al., 1997). É difícil conseguir grandes flocos compactos a partir de células de algas, dada a densidade celular que pode ser tão baixa quanto  $1,02 \text{ g.cm}^{-3}$  (Pieterse e Cloot, 1997). Um estudo realizado por Edzwald (1993), estimou que um floco de *Cyclotella*-alumínio tinha uma densidade de  $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ , metade de um floco de turbidez típico de aproximadamente  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$  (Huang et al., 1999). A Figura 7 mostra o efeito da concentração do floculante na remoção de turbidez e cor, além dos valores de residual de alumínio e de cloro residual livre.

Como pode-se observar na Figura 7, tanto a turbidez, quanto a cor, tiveram comportamento semelhante, com o aumento das concentração de floculante houve um aumento gradual na remoção de turbidez mantendo-se entre 95,5 a

99% e de cor entre 91 a 95,5%. Durante os ensaios, foi observado que embora nas três concentrações tenha-se obtido resultados expressivos de remoção, a sedimentação dos agregados (flocos) formados entre a matéria orgânica

(algas) e os hidróxidos de alumínio, eram mais lentos quando submetidos a concentração de 2,0 mg/L do que nas concentrações de 3,0 e 5,0 mg/L de floculante.



**Figura 7.** Efeito da concentração de floculante na turbidez, cor, CRL e residual de alumínio (Parâmetros iniciais dos ensaios:  $[\text{ClO}_2]$  de 3,0 mg/L;  $[\text{PAC}]$  de 50 mg/L; turbidez de 154 uT; cor de 56 uH;  $[\text{CRL}]$  de 0,7 mg/L;  $[\text{Al}]$  de 0,22 mg/L e pH 6,5 a 6,9).

Segundo Henderson et al. (2006), as algas podem realmente precisar de mais tempo para a floculação do que outras partículas, isto foi demonstrado quando se comparou caulim, matéria orgânica natural (MON) e algas verdes *Chlorella vulgaris*, em que o tamanho dos flocos em estado estacionário foi atingido após 4, 5 e 25 min, respectivamente. Além disso, nenhum crescimento do floco foi observado para *C. vulgaris* após 7 min. Neste sentido, o floculante pode ter desempenhado realmente um papel fundamental no processo de sedimentação, uma vez que é um polímero orgânico de alto peso molecular. Quanto a concentração de CRL, esta manteve-se abaixo dos padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde. Já o residual de alumínio, manteve-se praticamente estável na concentração de 0,12 mg/L, valor abaixo do máximo estabelecido de 0,2 mg/L pela mesma Portaria.

#### 4. CONCLUSÕES

Na pré-oxidação com o dióxido de cloro os melhores resultados de remoção de turbidez foram de 97,5 e 92% e de cor foram de 99 e 95% alcançados nas concentrações de 1,0 e 1,8 mg/L, respectivamente. Porém, para manter uma concentração de cloro residual mais elevado, optou-se pela concentração de 3,0 mg/L para os demais ensaios.

Na etapa de coagulação, após a pré-oxidação, as concentrações de PAC correspondentes a 30 e 50 mg/L foram as que apresentaram os melhores resultados. Foi mantida a concentração de 50 mg/L para os demais ensaios não só por apresentar as maiores remoções de turbidez e cor (99% e 97,5%), mas por manter uma concentração residual de cloro de 0,17 mg/L (próxima do desejado de no mínimo 0,2 mg/L) e um residual de alumínio de 0,12 mg/L, ou seja, abaixo do valor máximo permitido pela Portaria nº 2.914 (0,2 mg/L).

Na floculação, a concentração de 5,0 mg/L de floculante foi a que obteve as melhores remoções de turbidez e cor, correspondendo aos valores de 99% e 95,5%, respectivamente. A suspensão de algas antes do tratamento apresentou na faixa de pH de 2 a 10 carga negativa variando de -5,6 a -21 mV. Após as etapas de pré-oxidação (ClO<sub>2</sub> de 3,0 mg/L) e coagulação (PAC de 30 e 50 mg/L), os valores de potencial zeta apresentaram-se menos negativos (-6,8 a -4,1 mV), respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- PÁDUA, V.L. 2006. Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 504 p.
- MA, J., LIU, W. 2002. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Research*; 36: 871–878.
- EDZWALD, J. K., WINGLER, B. J. 1990. Chemical and physical aspects of dissolved air-flotation for the removal of algae. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*; 39(1): 24–35.
- FETRUSEVSKI, B., van BREEMEN, A. N., ALAERTS, G. 1996. Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*; 45: 316–326.
- SUKENIK, A., TELTCH, B., WACHS, A.W., SHELEF, G., NIR, I., LEVANON, D. 1987. Effect of Oxidants on Microalgal Flocculation. *Water Research*; 21(5): 533-539.
- MA, J., GRAHAM, N., LI, G. B. 1997. Effectiveness of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters-Laboratory case studies. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*; 46: 1–11.
- HENDERSON, R., PARSONS, S. A., JEFFERSON, B. 2008. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid–liquid separation of algae. *Water Research*; 42: 1827-1845.
- RAMOS, M. H. C. 2010. Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração, Dissertação – Universidade de Ribeirão Preto; 129 p.
- MASSCHELEIN, W. G. 1979. Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. *Ann Arbor Science*.
- SINGER, P. C. 1994. Control of Disinfection By-Products in Drinking Water *JEE-ASCE*; 120(4): 727-744.
- BRASIL. 2011. Ministério da Saúde. Portaria N° 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, Brasília DF.
- PARALKAR, A., EDZWALD, J. K. 1996. Effect of ozone on EOM and coagulation. *Journal American Water Works Association*; 88(4): 143–154.
- JUNLI, H., LI, W., NANQI, R., FANG, M. 1997. Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Bacteria in Water. *Water Research*; 31-3: 607-613.
- FIESSINGER, F., RICHARD, Y., MONTIEL, A., MUSQUERE, P. 1981. Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide. *Science of The Total Environment*; 18: 245-261.
- NARKIS, N., REBHUN, M. 1975. The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances. *Journal American Water Works Association*; 67: 101–108.
- HU, C., LIU, H., QU, J., WANG, D., RU, J. 2006. Coagulation Behavior of Aluminum Salts in Eutrophic Water: Significance of Al13 Species and pH Control. *Environmental Science and Technology*; 40: 325-331.

- DUAN, J., GREGORY, J. 2003. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*; 100-102: 475-502.
- HUNTER, R. J. 1994. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford.
- NORTHCOTE, D., GOULDING, K., HORNE, R. 1958. The composition and structure of the cell wall of *Chlorella pyrenoidosa*. *Biochemical Journal*; 70: 391-397.
- BERNHARDT, H., HOYER, O., SCHELL, H., LUSSE, B. 1985. Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic matter on flocculation. *Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung*; 18(1): 18-30.
- IVES, K. J. 1959. The significance of surface electric charge on algae in water purification. *Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering*; (1): 37-47.
- BERNHARDT, H., CLASEN, J. 1994. Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*; 43(5): 222-232.
- MOUCHET, P., BONNÉLYE, V. 1998. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*; 47(3): 125-141.
- PIETERSE, A. J. H., CLOOT, A. 1997. Algal cells and coagulation, flocculation and sedimentation processes. *Water Science and Technology*; 36(4): 111-118.
- ULBERG, Z. R., MAROCHKO, L. G. 1999. The electrophoretic properties and stability of cell suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 159(2-3): 513-518.
- VLAŠKI, A., van BREEMEN, A. N., ALAERTS, G. J. 1997. The role of particle size and density in dissolved air flotation and sedimentation. *Water Science and Technology*; 36(4): 177-189.
- EDZWALD, J. K. 1993. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation. *Water Science and Technology*; 27(10): 67-81.
- HUANG, C., PAN, J. R., HUANG, S. 1999. Collision efficiencies of algae and kaolin in depth filter: the effect of surface properties of particles. *Water Research*; 33(5): 1278-1286.
- HENDERSON, R. K., SHARP, E., JARVIS, P., PARSONS, S. A., JEFFERSON, B. 2006. Identifying the linkage between particle characteristics and understanding coagulation performance. *Water Science and Technology: Water Supply*; 31-38.