

5 Resultados e Discussão

5.1. Ensaio de caracterização

5.1.1. Teores de umidade

Os teores de umidade obtidos para HMC-1, HMC-2 e HMC-3, calculados através da obtenção do peso seco das amostras, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 1 – Teores de umidade das substâncias húmicas

Composto húmico	Teor de umidade em peso
HMC-1	0,1%
HMC-2	30%
HMC-3	71%

Observa-se que os teores de umidade contidos em cada um dos compostos húmicos estudados são bastante distintos. Tal fato já era esperado em função da própria aparência dos mesmos, uma vez que o HMC-1 caracteriza-se por um material finamente granulado ao passo que o HMC-2 e o HMC-3 apresentam-se com uma consistência pastosa e na forma de solução, respectivamente.

5.1.2. Análise elementar (CHN)

A análise elementar (CHN) permite que seja levada a efeito uma comparação entre os compostos húmicos e a composição elementar típica de um ácido húmico extraído de solos. A Tabela 10 apresenta os resultados encontrados para as três amostras ensaiadas.

Tabela 2 – Resultados da análise elementar dos compostos húmicos

Resultados CHN			
Composto húmico	% C	% H	% N
HMC - 1	54,46	1,47	1,57
HMC - 2	55,25	3,93	0,94
HMC - 3	10,88	1,70	0,10

Observa-se uma maior semelhança entre os compostos HMC-1 e HMC-2, particularmente no que se refere ao teor de carbono, já que o HMC-3 apresentou valor bem mais baixo, de aproximadamente 11%. Em termos de hidrogênio e nitrogênio os compostos HMC-2 e HMC-1 apresentam, respectivamente, os maiores percentuais.

Assim, pela análise das composições elementares, é possível observar que o HMC-2 é o que apresenta composição elementar típica de um ácido húmico extraído de solos, tomando-se como base os valores médios para essa composição apresentado no trabalho de Calderoni e Schnitzer (1984) e reproduzidos na Tabela 6.

Já no caso do HMC-1, embora este apresente percentuais de carbono e nitrogênio típicos, observa-se um menor teor de hidrogênio, estando este valor abaixo dos valores médios para ácidos húmicos extraídos de solos. Em comparação com o HMC-2, este apresenta maior razão C/H, o que seria indicativo de uma maior aromaticidade deste composto.

Por sua vez, o HMC-3 apresenta composição elementar bastante atípica quando em comparação com as composições elementares características, tanto para ácidos húmicos como fúlvicos extraídos de solos. Possivelmente, tem-se, para esse composto, considerável parcela inorgânica, sendo, inclusive questionável, seu caráter puramente húmico.

5.1.3.

Tamanho de partícula: distribuições e diâmetros médios

As distribuições quanto ao tamanho das partículas, assim como os diâmetros médios observado para HMC-1, HMC-2 e HMC-3, podem ser vistos nas Figuras 6, 7 e 8 e na Tabela 11.

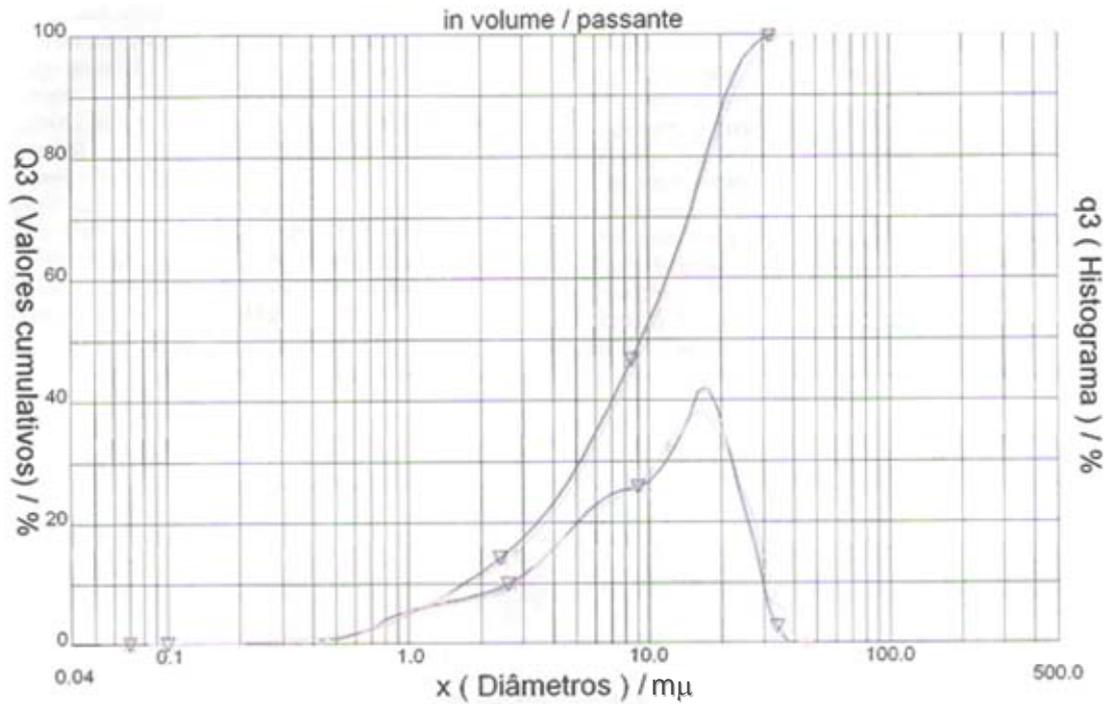


Figura 1 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-1

Pela observação do histograma e gráfico de valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-1, é possível perceber que os diâmetros de partículas não se apresentam igualmente distribuídos, sendo 50% dessas representado pelas partículas de diâmetros aproximadamente entre 0,3 e 10 mμ enquanto os outros 50% representam a faixa de aproximadamente 10 a 37 mμ. Tem-se ainda a identificação de 3 picos: um próximo a 1,5 mμ, outro em torno dos 8,0 mμ e o maior deles em aproximadamente 18 mμ.

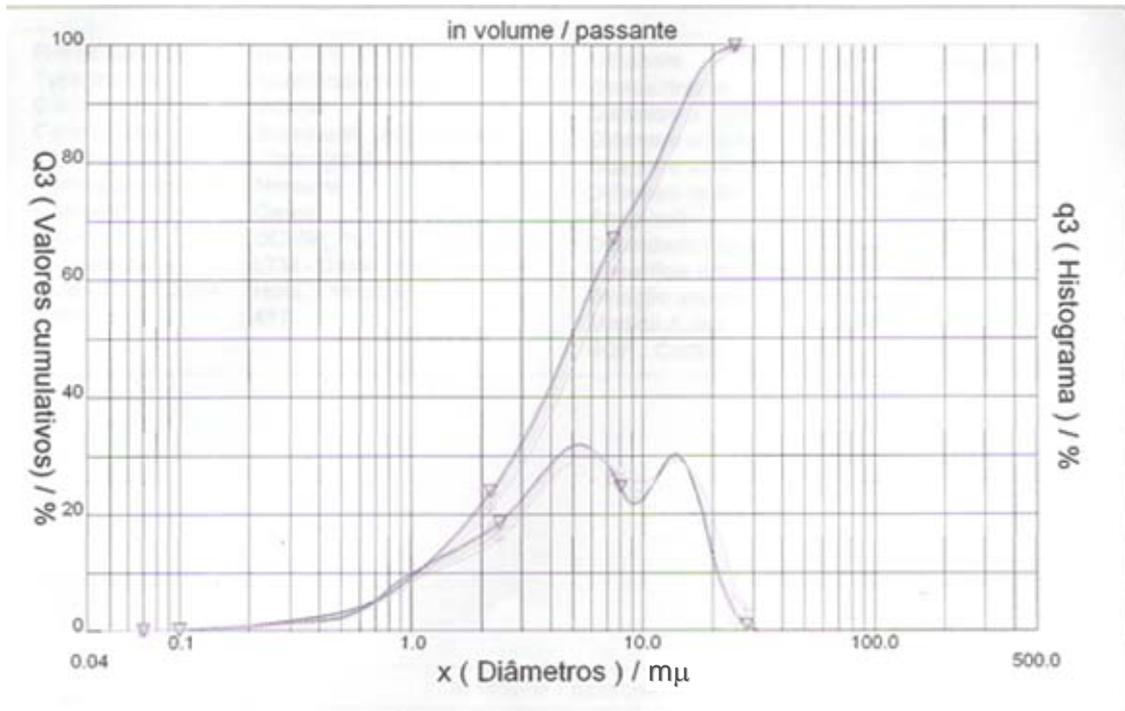


Figura 2 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-2

Já pela observação do histograma e gráfico de valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-2, percebe-se uma melhor distribuição dos diâmetros de partículas. A identificação de 3 picos no histograma também pode ser feita. Entretanto, nesse caso, apesar de se ter o primeiro pico também próximo a $1,5 \mu\text{m}$, os outros dois apresentam alturas bastante similares e encontram-se em torno de $5,5$ e $10,5 \mu\text{m}$, respectivamente.

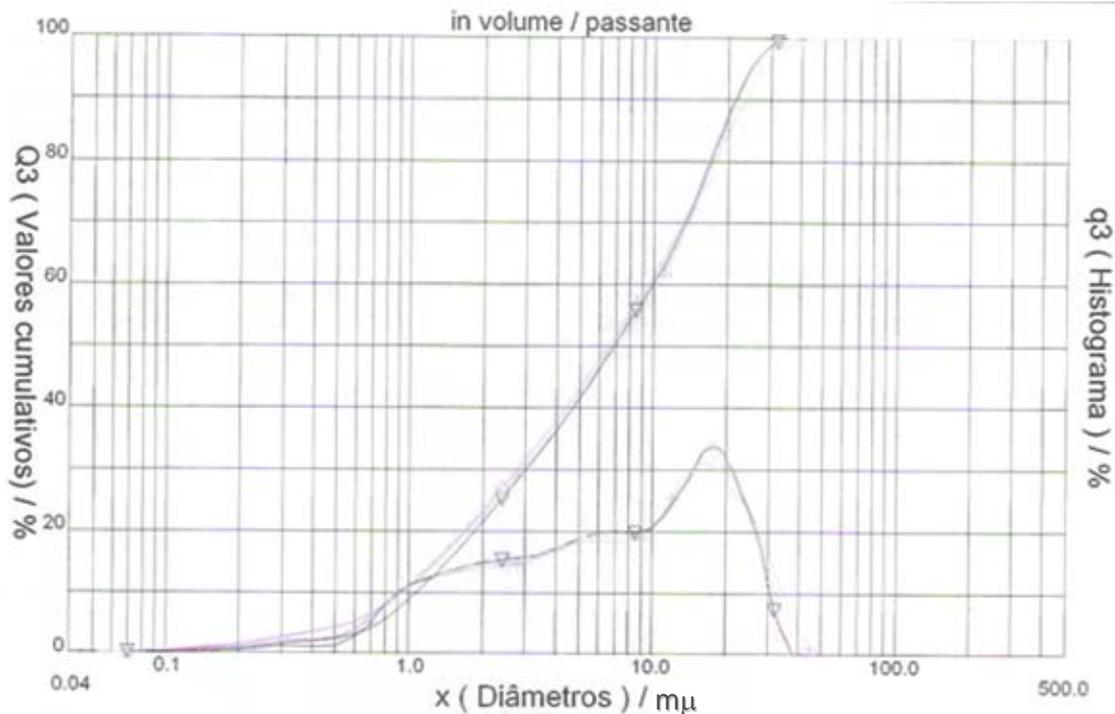


Figura 3 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-3

No caso do HMC-3, a observação do histograma e gráfico de valores cumulativos de tamanho de partículas, leva à identificação semelhante ao caso do HMC-1. Tem-se o formato do histograma apresentado bastante similar do HMC-1, com identificação de 3 picos: um próximo a 1,0 $m\mu$, outro em torno dos 6,0 $m\mu$ e o maior deles também em aproximadamente 18 $m\mu$.

A maior presença de partículas de menor diâmetro neste caso leva, entretanto, a um menor diâmetro médio quando comparado ao HMC-1.

Em resumo, os histogramas apresentados pelos HMC-1 e HMC-3, possuem formatos bastante semelhantes entre si, diferindo sensivelmente do formato de distribuição apresentado para o HMC-2.

Tomando em consideração as faixas de tamanho de partículas observadas para grupamentos moleculares e partículas coloidais (Ver tabela 8), pode-se afirmar que um pouco mais que 50% das partículas do HMC-1 encontram-se nesta faixa, enquanto para HMC-2 e HMC-3 este percentual sobe para cerca de 75 e 60% das partículas, respectivamente.

Os diâmetros médios obtidos para as três amostras se encontram fornecidos na Tabela 11.

Tabela 3 – Diâmetros médios de partícula

	HMC-1	HMC-2	HMC-3
Diâmetro médio de partícula (mμ)	10,49	9,09	6,44

Quanto aos diâmetros médios, tem-se o maior deles, de 10,49 m μ , para o HMC-1 enquanto o HMC-2 apresenta diâmetro médio um pouco menor, de 9,09 m μ . Por sua vez, o HMC-3 apresenta o menor diâmetro médio de partícula (6,44 m μ), destacando-se, mais uma vez, como aquele com características diferenciadas.

5.2. Ensaio de tratabilidade

5.2.1. Ensaio de acompanhamento da coagulação/floculação

5.2.1.1. Resultados obtidos para o HMC-1

Foi possível observar nos ensaios de coagulação/floculação realizados pela adição de 2 mL da suspensão preparada de HMC-1 que a coagulação/floculação pode, de fato, ocorrer nas condições estudadas.

Em cerca de 6 horas após a adição da suspensão de composto húmico e cessada a agitação, já se tornou visualmente detectável a presença de um sobrenadante de aspecto límpido e coloração clara, comparáveis aos observados na amostra original da água produzida, como ilustrado na Figura 9. Após 24 horas da adição, apesar de ser possível detectar a presença de partículas no sobrenadante, o aspecto límpido do deste tornou-se ainda mais evidente, sendo a sua coloração visualmente mais clara do que a observada para água de produção não tratada.

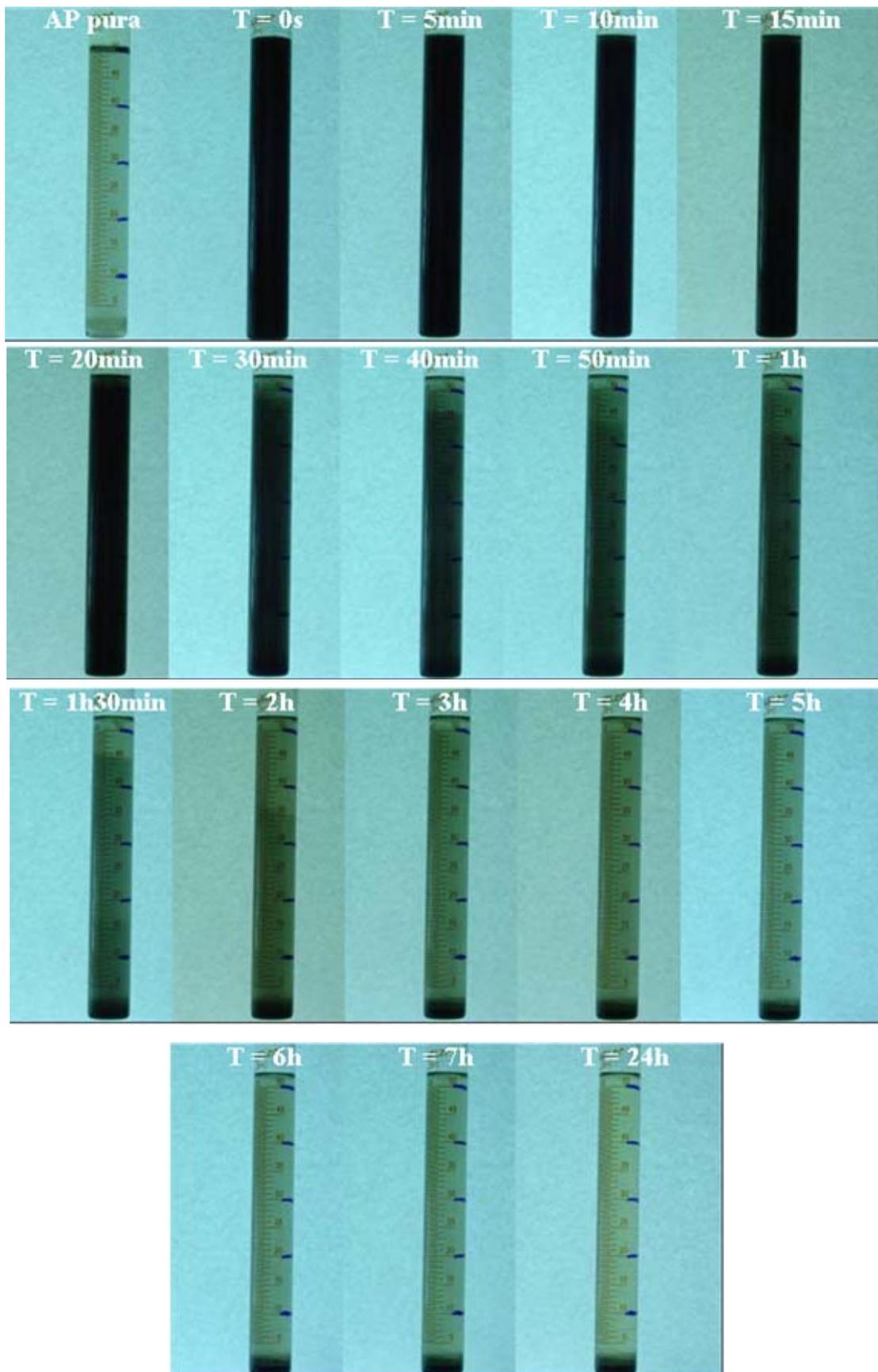


Figura 4 – Ensaio realizado para 2 mL do composto HMC-1

Para os ensaios de coagulação/floculação onde foram adicionados 4 mL da suspensão de HMC-1, a coagulação/floculação do composto também pode ser observada.

Nesses ensaios, cerca de 5 horas após o fim da etapa de agitação, o sobrenadante já apresentava aspecto consideravelmente claro e límpido. No registro fotográfico, nesse caso, apresentado na Figura 10, a visualização do tempo correspondente à presença do sobrenadante de maior aspecto claro e límpido não se encontra tão evidente. Possivelmente, teve-se, para esse caso, uma não homogeneidade da luminosidade no decorrer do ensaio.

Passadas 24 horas do início do ensaio com 4 mL de suspensão, o aspecto visual do sobrenadante tornou-se ainda mais límpido. No entanto, pode ser notado visualmente uma maior presença de particulado no sobrenadante que para o observado no ensaio com 2 mL de suspensão, quando do transcorrido o mesmo período de tempo. Desta forma, devido à elevada quantidade de material particulado presente no sobrenadante, mesmo transcorridas 24 horas do término da fase de agitação, não foi possível afirmar, por avaliação visual, se houve diminuição da coloração original da água de produção, como havia sido observado para os ensaios com 2 mL.

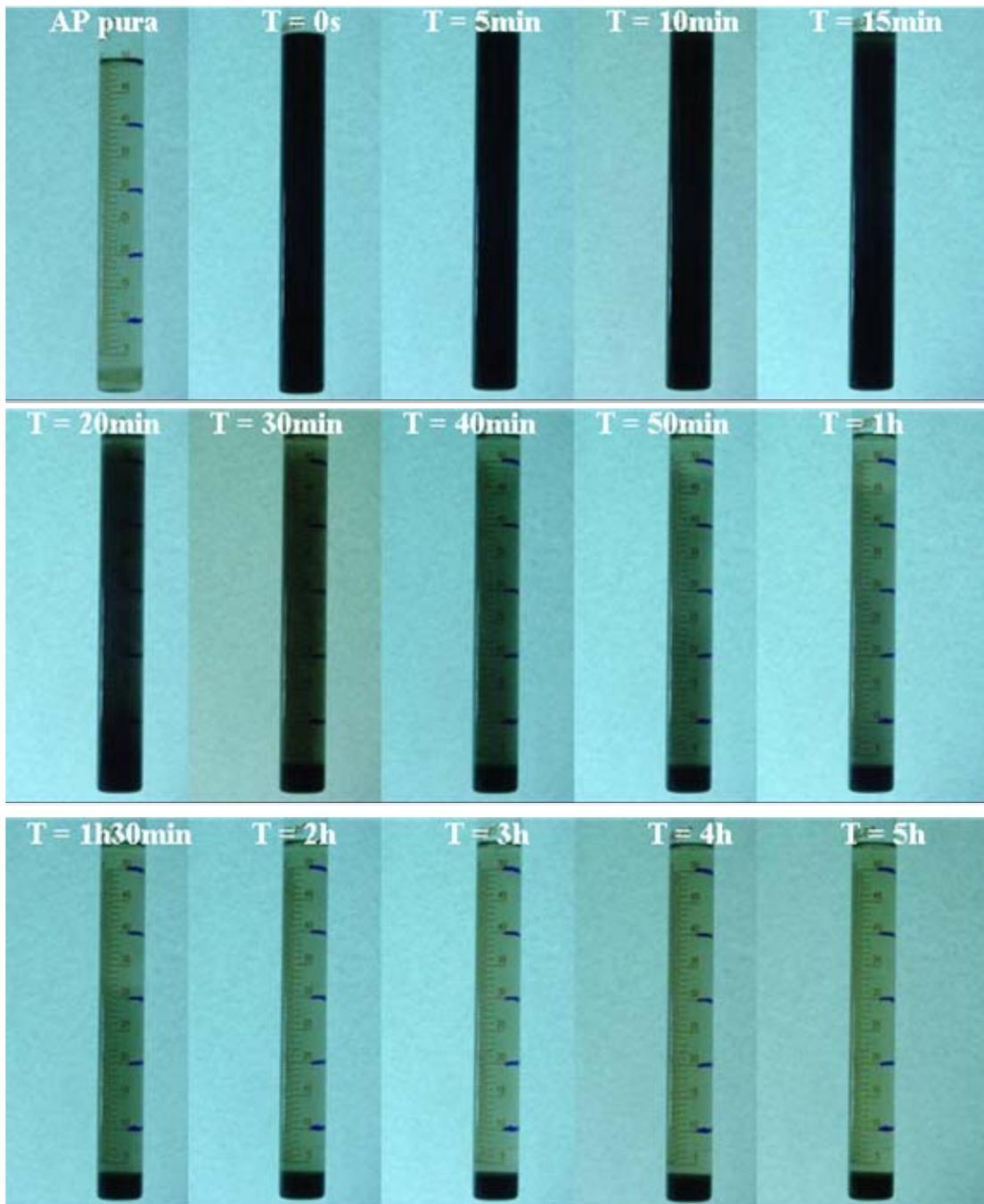


Figura 5 – Ensaio realizado para 4 mL do composto HMC-1

Já para os ensaios de coagulação/floculação com a adição de 6 mL da suspensão de HMC-1, apesar de a coagulação/floculação ter também ocorrido, a cinética observada para este caso foi bem mais lenta que as apresentadas para 2 e 4 mL.

A presença de um sobrenadante, este ainda sem aspecto visual límpido e claro, só pode ser detectada após transcorridas mais de 12 horas do fim da fase de agitação. E, mesmo assim, após 24 horas, apesar de também ter sido possível

observar visualmente uma melhora no aspecto límpido do sobrenadante, quando comparado com o aspecto em tempos anteriores, este se mostrou menos límpido, mais escuro e com mais partículas em suspensão que os obtidos nos ensaios onde menores quantidades de suspensão do HMC-1 foram adicionadas.

5.2.1.2.

Resultados obtidos para o HMC-2

Pela observação dos ensaios de coagulação/floculação com adição de 2 mL da suspensão de HMC-2 foi possível notar que, para este composto húmico, nas condições estudadas, apesar da coagulação/floculação ocorrer esta possui cinética mais lenta quando comparada com os resultados já obtidos para o HMC-1. Aparentemente, a coagulação/floculação deste composto também só ocorre parcialmente, como poderá ser observado nos resultados a seguir.

Pela observação do registro fotográfico do ensaio apresentado na Figura 11, mesmo 5 horas após cessada a agitação, ainda não foi possível detectar visualmente sequer a presença de um sobrenadante. O sobrenadante neste caso só pode ser visualmente identificado depois de decorridas 6 horas de ensaio e, transcorridas 24 horas ainda este apresentava visualmente uma quantidade abundante de particulado e coloração escura, embora seu aspecto fosse límpido.

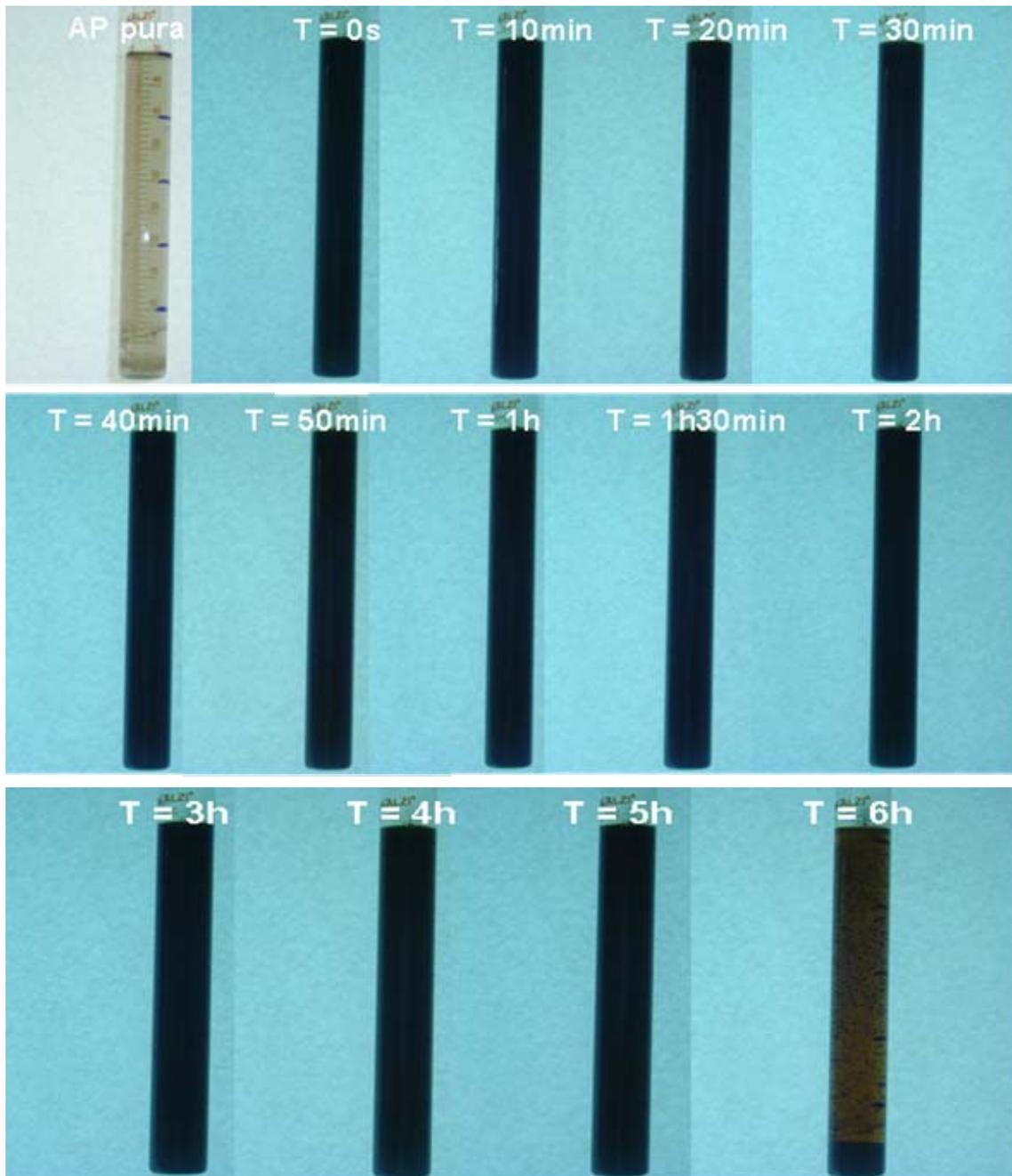


Figura 6 – Ensaio realizado para 2mL do composto HMC-2

No caso dos ensaios em que foram realizadas adições de 4 mL de suspensão de HMC-2, a cinética da coagulação/floculação se mostrou ainda mais lenta que a apresentada para os realizados com a adição 2 mL do mesmo composto.

Transcorridas 6 horas de ensaio, ainda não havia sido possível ao menos a detecção da presença de um sobrenadante, como é possível observar na Figura 12, onde se tem o registro fotográfico do ensaio.

Somente após 24 horas do início do ensaio foi possível detectar visualmente a presença de um sobrenadante de coloração marrom e presença abundante de partículas. Aspecto esse mais escuro e mais rico em particulado que o observado no caso da adição de 2 mL.

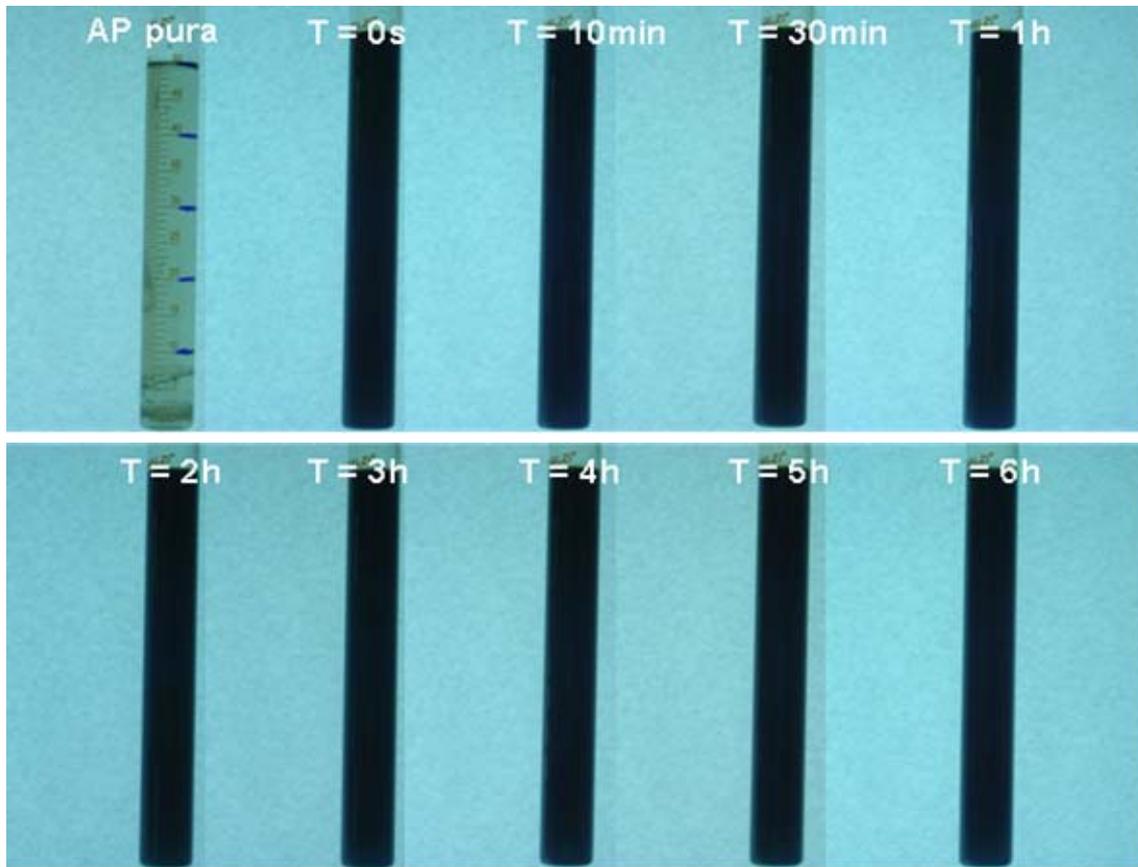


Figura 7 – Ensaio realizados para 4 mL do composto HMC-2

Nos ensaios em que foram adicionados 6 mL da suspensão do HMC-2 a cinética da coagulação/floculação se mostrou a mais lenta de todos os casos.

Somente aproximadamente 24 horas após o início do ensaio, foi possível a detecção de um sobrenadante. E mesmo assim, este apresentou aspecto muito escuro, coloração marrom e quantidade extremamente elevada de material particulado.

5.2.1.3. Resultados obtidos para o HMC-3

Nos ensaios de coagulação/floculação realizados com a adição do HMC-3 foi possível observar uma cinética de coagulação/floculação rápida, quando em comparação com os ensaios com HMC-1 e HMC-2.

Neste caso específico, decidiu-se realizar um ensaio extra onde foi adicionado 1 mL de HMC-3 na água de produção, para averiguar de uma melhor forma a quantidade ótima de composto húmico a ser adicionado para a obtenção do menor tempo de coagulação/floculação.

Na realização dos ensaios com 1 mL, decorridos 20 minutos do momento em que se cessou a agitação, já foi possível detectar a ocorrência da completa coagulação/floculação, como é possível observar na Figura 13, onde se encontram os registros fotográficos do ensaio. O sobrenadante, neste caso, apresentou visualmente aspecto límpido e coloração clara, inclusive mais límpido e claro que o observado para a água de produção pura, sendo, entretanto, possível notar uma discreta presença de particulado neste.

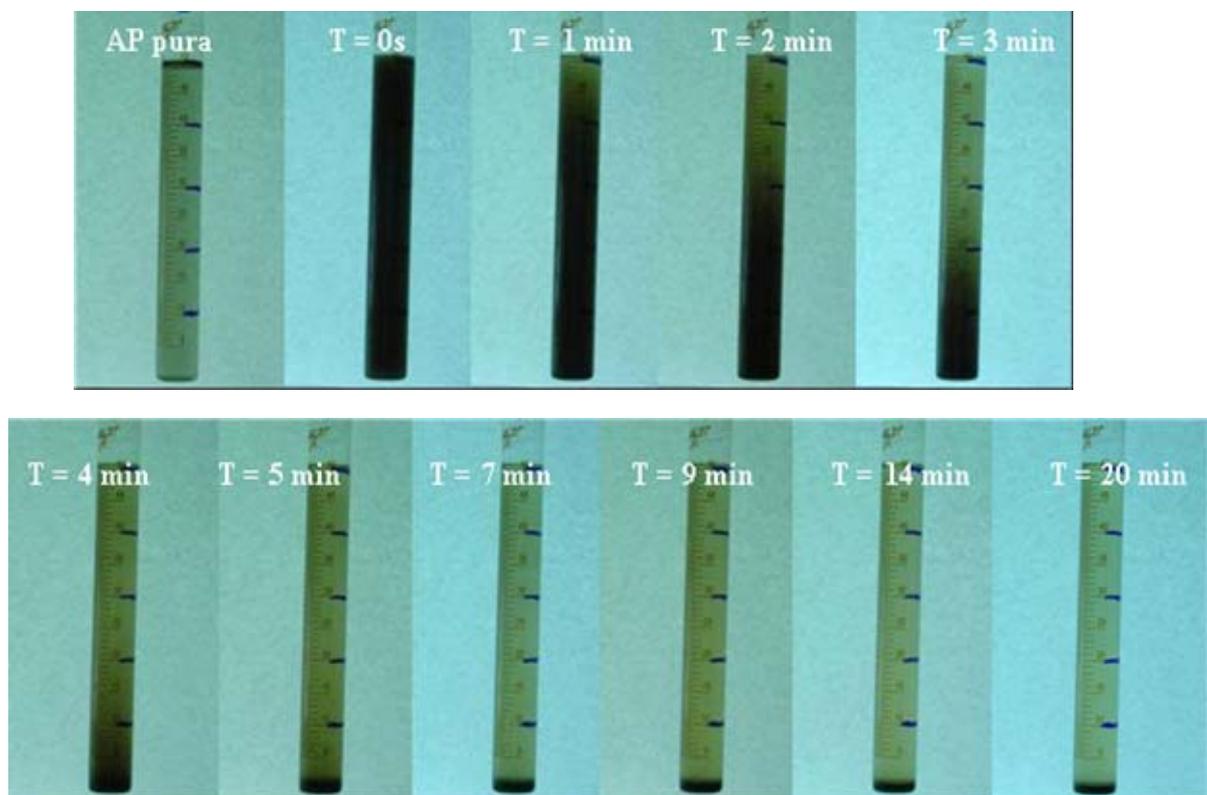


Figura 8 – Ensaio realizado para 1 mL do composto HMC-3

Já para os ensaios em que foram adicionados 2 mL, como se pode observar na Figura 14, foi possível detectar o fim da coagulação/floculação aproximadamente 14 minutos após a mistura e agitação. O sobrenadante obtido como resultado desta coagulação apresentou aspecto visual límpido, ausente de particulado e coloração clara, sendo esse, inclusive, sensivelmente mais claro que o observado no ensaio em que se deu a adição de 1 mL.

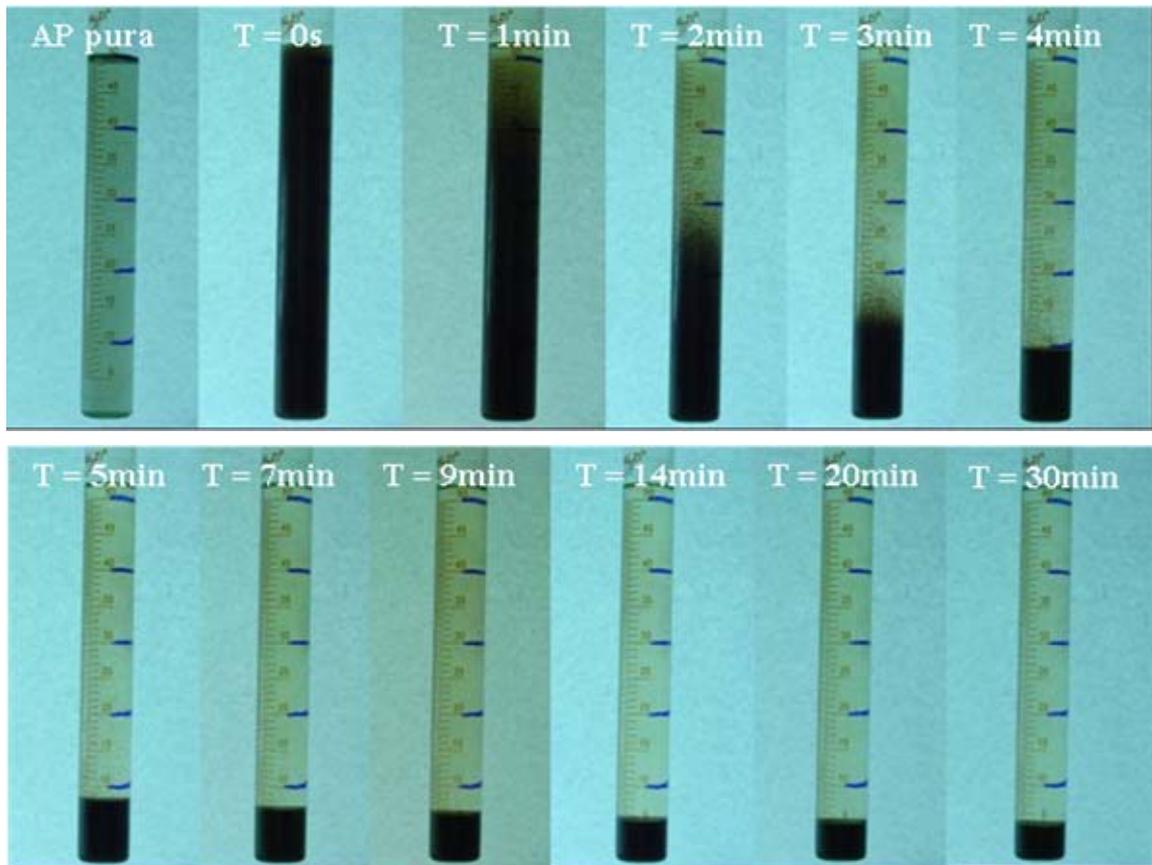


Figura 9 – Ensaio realizado para 2 mL do composto HMC-3

Para os ensaios em que se teve a adição de 4 mL de HMC-3, a coagulação/floculação se mostrou completa após 80 minutos a partir da adição do composto. A coagulação/floculação pode ser observada na Figura 15, onde também é possível visualizar que o sobrenadante, ao fim deste ensaio, assim como no caso da adição de 2 mL, apresentou aspecto visual bastante límpido, ausente de particulado e de coloração clara, havendo, inclusive, também para esta

quantidade, uma melhora visível em relação à coloração apresentada pela água de produção não tratada.

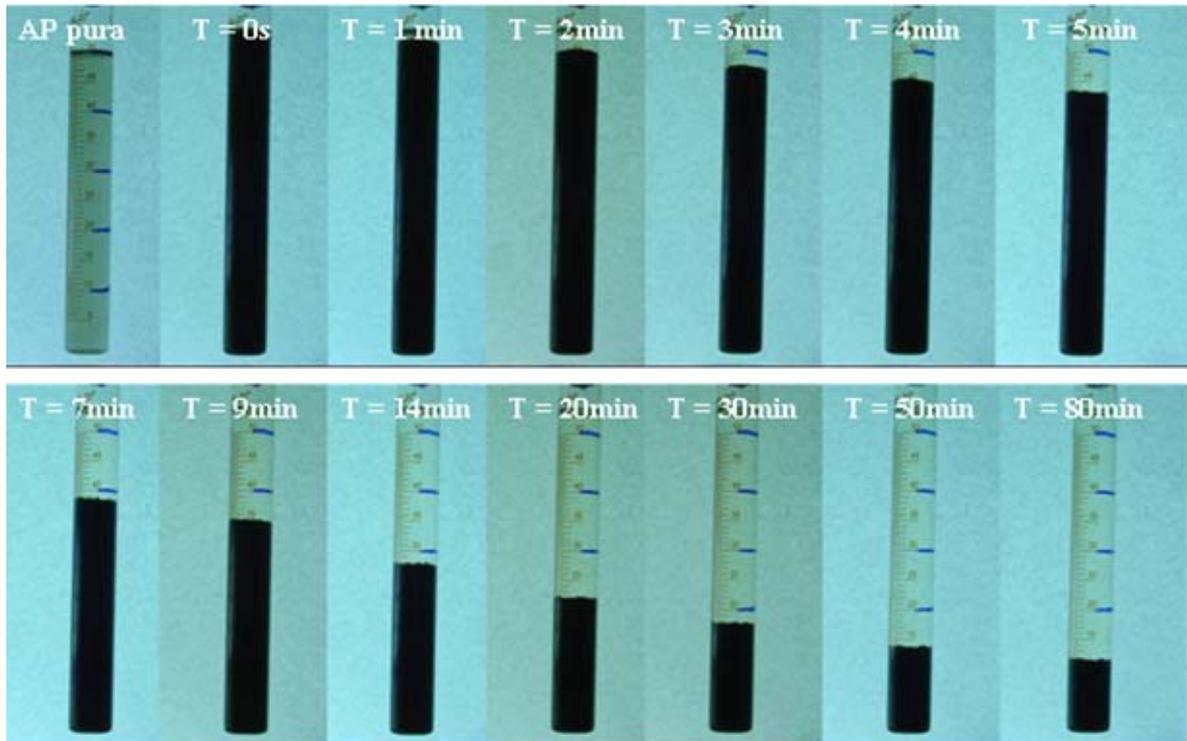


Figura 10 – Ensaio realizado para 4 mL do composto HMC-3

Já para o ensaio com a adição de 6 mL de HMC-3, o fim da coagulação/floculação só pode ser detectado após cerca de 100 minutos do início do ensaio. O registro fotográfico até os 80 minutos pode ser observado na Figura 16, onde é possível notar que o sobrenadante resultante do ensaio apresentou visualmente aspecto similar às apresentadas nos ensaios onde foram adicionados 2 e 4 mL de HMC-3.

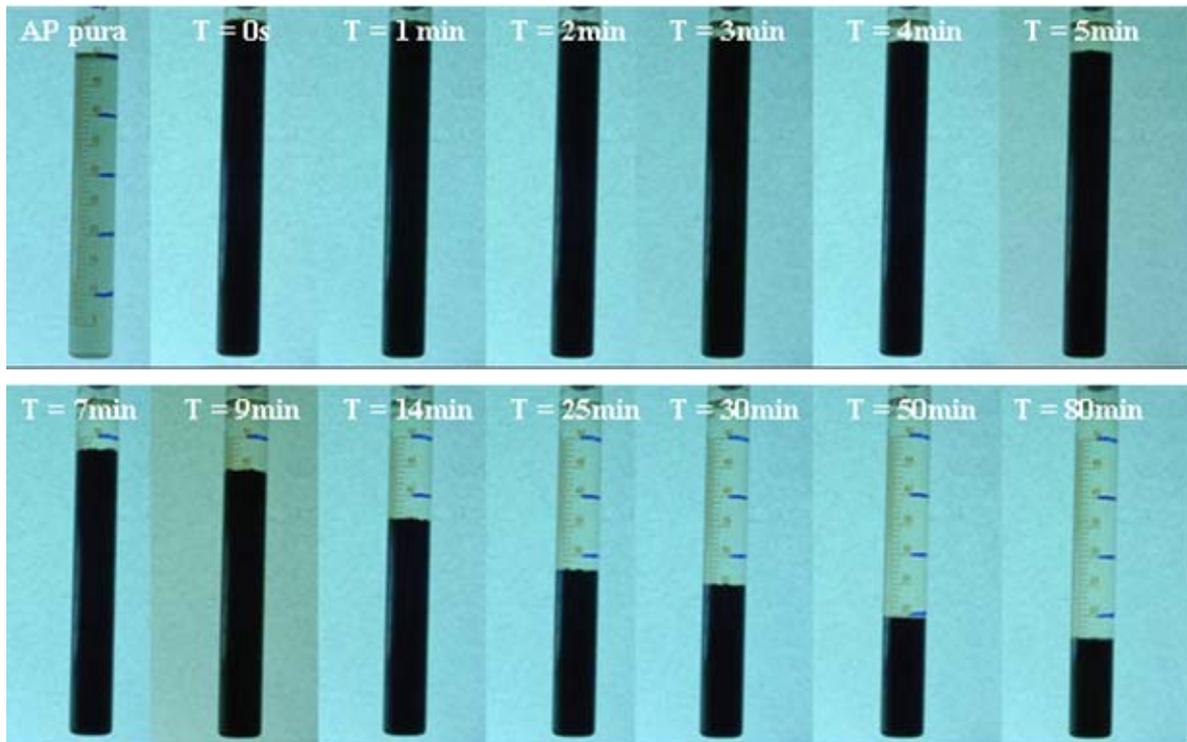


Figura 11 – Ensaios realizados para 6 mL do composto HMC-3

Os comportamentos observados nas coagulações/floculações realizadas puderam ser analisados quanto a dois aspectos: tempo de coagulação/floculação e aparência do sobrenadante durante e ao fim da coagulação/floculação.

Quanto ao tempo para a detecção de um sobrenadante de aspecto visual claro e límpido, aparentemente, tem-se uma concentração ideal para a obtenção de um tempo mínimo de coagulação/floculação para todos os casos estudados. Esse tipo de comportamento foi observado com maior clareza nos ensaios utilizando os compostos húmicos HMC-2 e HMC-3, que apresentaram, em ambos os casos, menores tempos de coagulação/floculação para a adição de apenas 2 mL de solução. Esta concentração ideal pode ser melhor observada na Figura 17, que apresenta os volumes percorridos durante as coagulação/floculação do HMC-3 em função do tempo, e na Tabela 12. No caso do HMC-1, entretanto, a presença de uma concentração ideal não foi tão evidente. Apesar de ter sido possível observar uma coagulação/floculação mais lenta no caso da adição de 6 mL, as diferenças notadas para a adição de 2 e 4 mL foram poucas, ficando os tempos para coagulação/floculação completa, em ambos os casos, em torno de 6 horas.

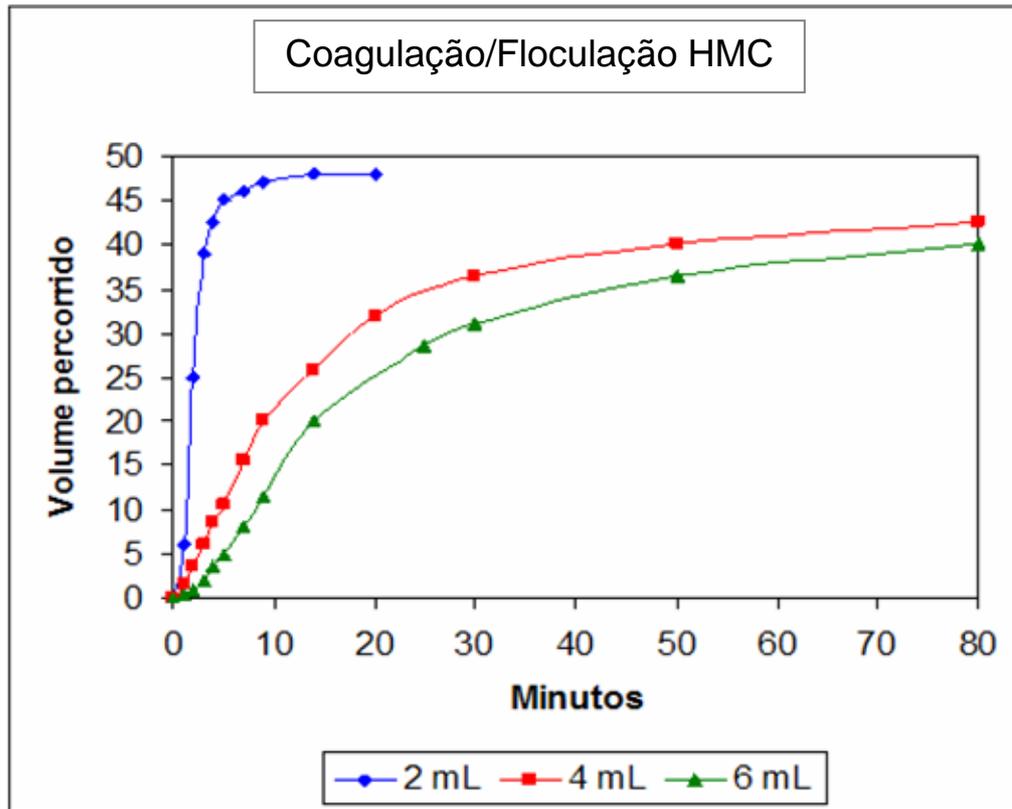


Figura 12 – Gráfico de volume percorrido por tempo de coagulação/floculação para HMC-3

Tabela 4 – Tempos aproximados para a obtenção de sobrenadantes claros nos ensaios de coagulação/floculação com HMC-1, HMC-2 e HMC-3

Volume adicionado de suspensão (mL)	Tempo aproximado para coagulação/floculação (horas)		
	HMC-1	HMC-2	HMC-3
1	-	-	0,3
2	6	> 12	0,25
4	5	24	1,3
6	> 12	> 24	1,7

Portanto, foi o HMC-3 que apresentou o menor tempo para completa coagulação/floculação, em qualquer uma das concentrações testadas. Enquanto, para o HMC-3 o tempo mais longo para completa coagulação/floculação foi de cerca de 100 minutos, como ocorreu para os casos da adição de 6 mL de solução, para o HMC-1 e HMC-2, os menores tempos de completa coagulação/floculação se deram em torno de 6 ou até 12 horas, como foi o caso específico do HMC-2.

Quando comparamos os menores tempos de coagulação/floculação, a velocidade obtida com o HMC-3 se destaca bastante em relação aos demais. Por

exemplo, a coagulação/floculação completa ocorre em apenas cerca de 15 minutos, quando são utilizados 2 mL.

No que se refere à aparência do sobrenadante durante a coagulação/floculação, o HMC-3 apresentou, também, um comportamento distinto em relação aos outros dois compostos húmicos. Isso porque foi possível observar uma coagulação/floculação com a geração de uma interface bem definida, em especial nos ensaios com a adição de 2, 4 e 6 mL.

Foi também visualmente perceptível, somente durante os ensaios de coagulação/floculação do HMC-3, a formação de flocos, ou agregados de partículas, fenômeno este talvez facilitado por seu menor tamanho de partícula quando em comparação com os outros compostos. Suas maiores áreas específicas médias, decorrentes de menores diâmetros médios, levariam à maiores áreas de contato entre uma partícula e outra, facilitando assim a atração entre as partículas e, conseqüentemente, a sua agregação.

Essa formação de flocos, ou agregados de partículas, não foi observada em nenhum dos dois outros casos de compostos húmicos estudados, o que levanta a possibilidade de que, na realidade, somente o HMC-3 esteja efetivamente sofrendo uma completa coagulação/floculação.

Por tal razão, só foi possível a apresentação dos resultados obtidos para a altura de coagulado versus volume de composto húmico utilizado para o composto que apresentou interfaces bem definidas visualmente, ou seja, o HMC-3.

Os outros dois compostos apresentaram uma interface visualmente indistinguível durante grande parte da coagulação/floculação e aspecto dos sobrenadantes visualmente menos límpidos, com maiores quantidades de material particulado e, em alguns casos, com colorações mais escuras. Este comportamento pode ser observado nos ensaios com o HMC-1, mas foi nos ensaios com o HMC-2 este comportamento foi mais evidente. Possivelmente, somente uma fração destes dois compostos estaria sofrendo coagulação/floculação. As frações que não coagulariam/floculariam permaneceriam no sobrenadante na forma de material particulado em suspensão, sendo visualmente identificadas como tal, ou, no caso das frações de menor tamanho, em solução verdadeira, contribuindo para o aspecto escuro do sobrenadante.

Um outro fator de extrema importância e que pode explicar alguns dos comportamentos observados na coagulação/floculação dos três compostos

húmicos é o pH. HMC-1 e HMC-2 possuem pH próximo de sete, enquanto o HMC-3 possui pH bem mais alcalino, igual a 13,0, sendo estes adicionados à água de produção de pH igual a 9,3. Assim, os meios aquosos em que estaria ocorrendo o fenômeno de coagulação/floculação não teriam o mesmo pH, sendo este mais elevado para o caso dos ensaios com HMC-3. Desta forma, a maior coagulação/floculação observada para o HMC-3 em comparação com os outros compostos poderia, na realidade, estar sendo determinada por seu pH elevado, apresentando o HMC-3 comportamento semelhante ao observado por Wall e Choppin (2006), e não necessariamente por características do composto húmico propriamente dito. É possível que HMC-1 e HMC-2, em condições mais alcalinas, também venham a apresentar melhoras quanto a seus desempenhos de coagulação/floculação.

5.2.2.

Ensaio para acompanhamento da concentração de bário

Os resultados obtidos em relação às análises de bário por ICP-OES da água de produção após adição de composto húmico e filtragem, assim como da água de produção sem tratamento, podem ser observados tanto na Tabela 13 quanto na Figura 18.

Uma primeira observação pode ser feita em relação ao teor de bário encontrado na água de produção não tratada, de 1,44 mg/L. Esse valor é coerente com os encontrados por Jacobs et al (1992) para campos de óleo no mar do Norte e por Veguería (2002) para águas de produção da região da Bacia de Campos. Este valor se encontra também dentre os menores valores mundiais obtidos para concentrações de bário em águas produzidas (Tibbetts et al, 1992), estando abaixo do limite estabelecido na Resolução do CONAMA 357/2005 para o descarte de efluentes (5 mg/L de bário total).

Já em relação aos resultados de concentração de bário apresentados nas amostras de água produzida tratada, estes deixam claro que o comportamento apresentado por todos os três diferentes compostos é o de redução do teor de bário quando comparado ao teor original contido na água de produção, conforme demonstrado na tabela 13.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de acompanhamento da concentração de Ba

	Água de Produção	HMC		Solução Salina	Concentração de Ba (mg/L)	Concentração média de Ba (mg/L)
		Tipo	Qtde			
AP pura	50 mL	-	-	-	1,44	1,44
Tratamento HMCs	50 mL	HMC-1	2 mL	-	0,50	0,43
					0,36	
					0,43	
	50 mL	HMC-1	4 mL	-	0,21	0,19
					0,17	
	50 mL	HMC-2	2 mL	-	0,80	0,81
					0,82	
	50 mL	HMC-2	4 mL	-	0,63	0,63
					0,64	
					0,63	
	50 mL	HMC-3	2 mL	-	1,31	1,25
					1,20	
50 mL	HMC-3	4 mL	-	1,31	1,26	
				1,15		
				1,32		
Branco	-	HMC-1	2 mL	50 mL	0,28	0,29
					0,29	
	-	HMC-2	2 mL	50 mL	0,23	0,23
					0,20	
	-	HMC-3	2 mL	50 mL	0,18	0,18
					0,17	

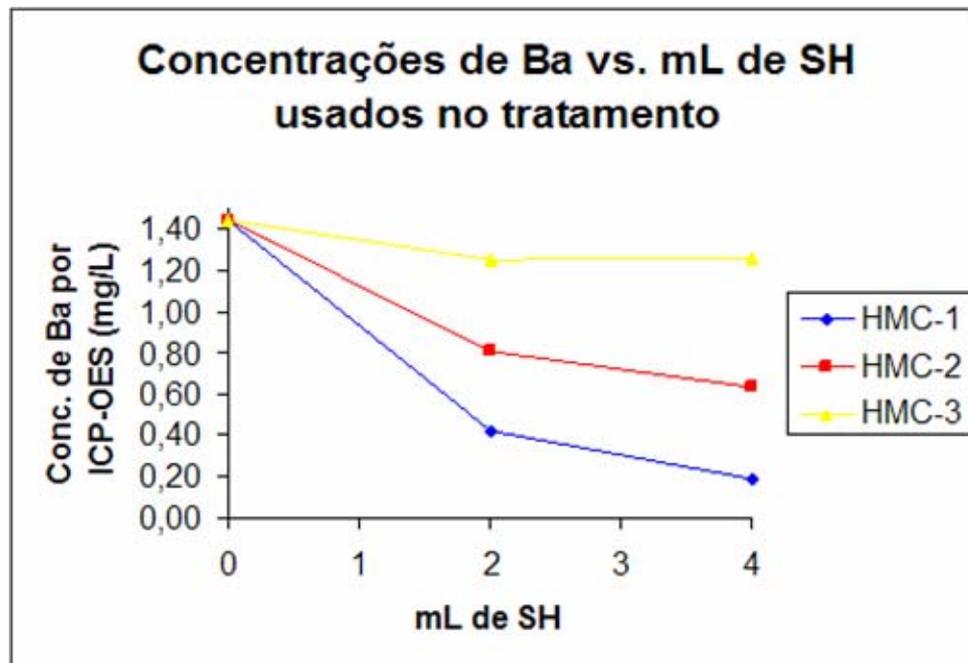


Figura 13 – Gráfico de concentração de bário na água de produção após filtragem versus volume de compostos húmicos adicionados

É possível observar distintas capacidades de retenção do bário para os três compostos utilizados, sendo em apenas dois, HMC-1 e HMC-2, possível observar uma real melhora da redução do teor de bário com o aumento da quantidade de suspensão adicionada.

Para o HMC-1, observa-se de forma consistente a maior redução do teor de bário em relação aos outros dois compostos quando adicionados nas mesmas proporções. Tem-se, nesse caso, a redução da concentração de bário na água de 1,44 para 0,43 mg/L, quando adicionados 2 mL de suspensão. Já para 4 mL, observou-se que a concentração de bário chegou a 0,19 mg/L, valor esse equivalente ao apresentado pelo branco.

Para o HMC-2, pode-se observar a redução do teor de bário de 1,44 para 0,81 mg/L quando adicionados 2 mL de suspensão e redução de 1,44 a 0,63 mg/L, no caso de 4 mL.

Já para o HMC-3, os resultados obtidos indicam a menor capacidade de redução de teor de bário dentre os três compostos utilizados. Isso porque, quando adicionados os 2 mL de suspensão, apenas uma redução do teor de bário de 1,44 para 1,25 mg/L foi observada, sendo os resultados observados para o caso da adição de 4 mL praticamente os mesmos.

Vale salientar que, dentre os compostos utilizados nesse estudo, o HMC-1 foi o que se mostrou mais efetivo na redução do bário da água. Os resultados obtidos para apenas 2 mL de suspensão desse composto foram mais significantes até mesmo que o melhor dos resultados apresentados pelos outros dois compostos, mesmo em quantidades mais elevadas.

Os comportamentos observados para os três compostos húmicos durante os ensaios de acompanhamento da redução de bário podem ser explicados, ao menos parcialmente, pelas diferenças de pH entre as suspensões dos três compostos húmicos. Tais diferenças de pH poderiam levar a ocorrência de diferenças conformacionais nos compostos húmicos conforme as observadas por Baalouska et al (2006). HMC-1, que apresenta o pH mais próximo do neutro, estaria com sua estrutura na forma mais expandida, o que resultaria em uma maior disponibilidade dos sítios ativos, enquanto HMC-3, apresentaria uma estrutura contraída, dificultando o acesso do cátion aos grupamentos presentes na molécula húmica e, conseqüentemente, a formação das ligações SH-cátion. HMC-2, por sua vez,

estaria com uma conformação intermediária, mas mais próxima da apresentada pelo HMC-1.

Uma possibilidade também existente é a de que os compostos húmicos apresentem também distinções quanto às distribuições de suas frações. Os resultados observados nas pesquisas de Bolea et al (2006) para o bário poderiam ser tomados como base para tal afirmação. A maior afinidade com o HMC-1 poderia ser um indicativo da presença mais abundante de frações pesadas, na faixa de 100 a 300 kDa, neste composto húmico em relação aos demais. O HMC-3, por outro lado, seria mais concentrado em frações de caráter mais leve.

É possível levantar ainda a possibilidade de contribuição do tempo efetivo de contato SH-cátion para a atuação de substâncias húmicas na captura do bário, seja de considerável importância. Mesmo levando-se em consideração a possível existência de diferenças entre os três compostos no que diz respeito à quantidade e disponibilidade de sítios ativos efetivos, o desempenho apresentado pelo HMC-3, pior que HMC-1 e HMC-2, pode ter tido influência do fato de sua coagulação/floculação ocorrer mais rapidamente, não deixando, de tal forma, que o tempo de contato entre a substância húmica e os cátions em solução formassem ligações entre si estáveis o suficiente para que o cátion fosse arrastado para a fase decantada. Ou seja, é possível que o resultado observado no caso do HMC-3 tenha sido determinado também pelo mecanismo de coagulação/floculação em si e não somente pela cinética da absorção envolvida.

5.2.3.

Ensaio para acompanhamento do comportamento de algas

Nos ensaios dedicados para o acompanhamento do comportamento de algas, realizados com objetivo de se avaliar possíveis efeitos da disposição da água de produção tratada com substância húmica, foram observados diferentes comportamentos em cada um dos meios de cultivo estudados. Tais diferenças foram constatadas tanto em relação à variação da distribuição da população quanto à própria área das clorofíceas.

Os resultados de fluorescência fornecidos pelo LIF-LIDAR para meio de cultivo (controle), meio com água de produção e meio com água de produção e substância húmica para os 18 dias de ensaios, podem ser observados na Figura 19.

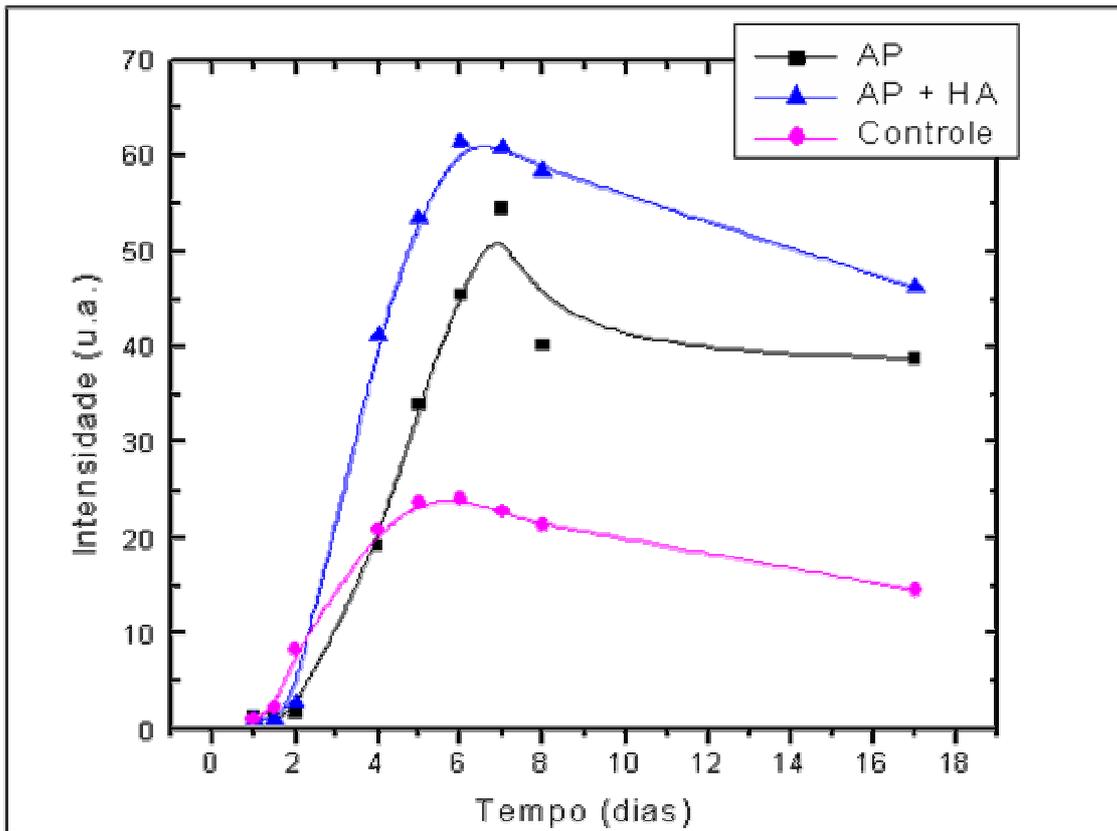


Figura 14 – Variação da fluorescência das algas versus tempo em dias

É possível constatar que, para os picos de intensidade, indicativos da concentração de clorofila, encontrados entre 5 e 8 dias do início dos ensaios, as algas apresentaram uma produção de biomassa maior, em ambos os casos em que se tinha presença de água de produção no meio, em relação ao controle. Observa-se também que a produção de biomassa no caso da água de produção é mais que duas vezes maior que no caso do controle e, no caso da água de produção tratada, esse valor é quase três vezes mais elevado.

Esse aumento foi comprovado também por microscopia óptica com processamento digital de imagens. O processamento digital que foi realizado em amostras de cada um dos meios de cultivo tem seqüência apresentada na Figura 20, onde é possível observar as etapas de correção de fundo (1 e 2), segmentação (3), eliminação de partículas pequenas (4), separação de objetos grudados (5 e 6) e medida de atributos geométricos (7 e 8) dos objetos restantes, que são as algas clorofíceas.

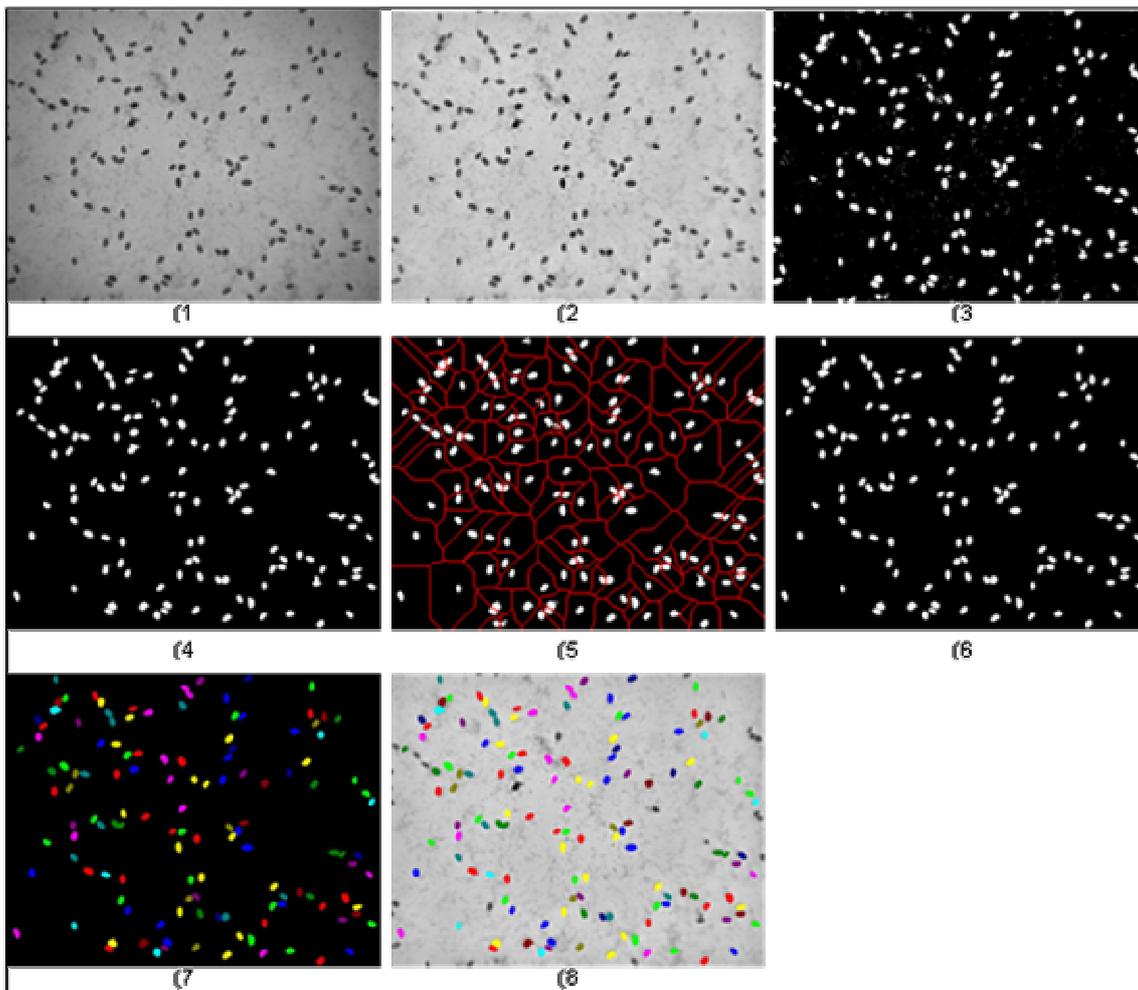


Figura 15 – Seqüência de processamento de imagem obtida por microscopia óptica

Por sua vez, são encontrados na Figura 21 os histogramas quanto às áreas das clorófitas observadas por microscopia óptica com processamento digital de imagens para cada uma das culturas. Observa-se que os picos para cada uma das culturas, representativos das maiores frequências encontradas, foram localizados em diâmetros mais altos para o caso do meio com água de produção e ainda mais elevados para o meio com água de produção tratada com substância húmica, quando comparados ao controle.

Nesta mesma figura, encontram-se representados, em escala, o aumento do tamanho médio da clorófitas em cada cultura, sendo o número dentro de cada alga referente à área média da seção reta da clorófitas de cada cultura. Nessa representação, aumento do diâmetro médio das clorófitas detectado nos meios de cultivo contendo água de produção pôde ser observado de forma bastante clara.

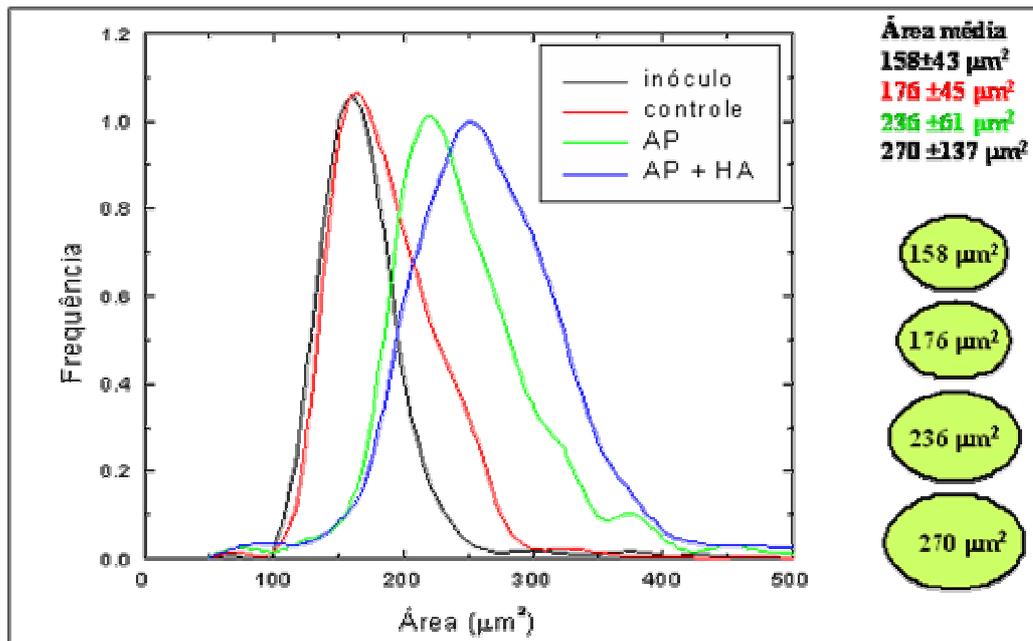


Figura 16 – Histogramas das áreas das algas clorofíceas

Através da microscopia foi possível constatar que o tamanho médio das clorofíceas cultivadas com a água de produção tratada foi de cerca de 1,5 vezes maior, confirmando assim o crescimento da quantidade de clorofila observada pelas medidas realizadas *in situ* durante o período de cultivo.

Para o caso do meio de cultivo somente com água de produção também foi possível constatar um aumento do tamanho médio das clorofíceas em relação ao meio de controle. Esse aumento, de aproximadamente 1,3 vezes, entretanto, foi menos intenso que o observado para o caso em que se tinha a substância húmica em si.

Para o meio de cultivo em questão, também não houve grande variação, em relação ao inóculo, quanto à distribuição da população de clorofíceas, como pôde ser observado nos casos em que se tinha presença de água de produção.

As curvas de frequência, para os casos com água de produção estudados, não somente se mostram deslocadas no sentido de maiores áreas, como também apresentam, especialmente no caso da água produzida tratada, um pico um pouco menos estreito, caracterizando uma melhor distribuição das áreas das algas clorofíceas.

O comportamento apresentado pelo crescimento das algas em cada um dos meios de cultivo pode ser indicativo não somente de que a água de produção atua como nutriente para as algas clorofíceas, em que as próprias moléculas húmicas

atuariam como fonte de nitrogênio e fósforo, como também que os compostos húmicos estariam aumentando a biodisponibilidade e/ou potencializando a assimilação destes nutrientes presentes no meio.