

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DA REMOÇÃO
DE *Cylindrospermopsis raciborskii* E
CILINDROSPERMOPSINAS PELO PROCESSO
COMBINADO DE FLOTAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO
ATIVADO UTILIZANDO QUITOSANA E SULFATO DE
ALUMÍNIO COMO COAGULANTES**

DANIEL VALENCIA CÁRDENAS

ORIENTADORA: YOVANKA PÉREZ GINORIS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM-191/2016

BRASÍLIA/DF: SETEMBRO-2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DA REMOÇÃO DE
***Cylindrospermopsis raciborskii* E CILINDROSPERMOPSINAS PELO**
PROCESSO COMBINADO DE FLOTAÇÃO E ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO QUITOSANA E SULFATO DE
ALUMÍNIO COMO COAGULANTES

DANIEL VALENCIA CÁRDENAS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS

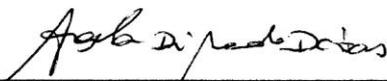
APROVADA POR:



Profª. Yovanka Pérez Ginoris, Doutora (ENC/UnB)
(Orientadora)



Profª. Cristina Celia Silveira Brandão, PhD (ENC/UnB)
(Examinadora Interna)



Profª. Angela Di Bernardo Dantas, Doutora (UNAERP)
(Examinadora Externa)

BRASÍLIA/DF, 30 DE SETEMBRO DE 2016.

FICHA CATALOGRÁFICA

VALENCIA-CÁRDENAS, DANIEL

Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

xvii, 132p., 210 × 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2016). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

- | | |
|--|---|
| 1. Quitosana | 2. Adsorção em carvão ativado pulverizado |
| 3. <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> | 4. Cilindrospermopsinas |
| 5. Flotação por ar dissolvido | 6. Processos combinados de tratamento |
| I. ENC/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

VALENCIA-CÁRDENAS, D. (2016). Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-191/2016, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 132p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Daniel Valencia Cárdenas.

TÍTULO: Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

__ Daniel Valencia C __

Daniel Valencia Cárdenas

dvalenciacar@gmail.com

*Aos meus pais e irmã pelo apoio incondicional desde o começo
À minha família em Brasília, Hernán e Gloria, pelo lar que me ofereceram
Ao Lucas por estar sempre presente
Aos amigos em Brasília por tornarem esse mestrado algo inigualável*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer à minha família. Meus pais, Luis Carlos e María Eugenia, foram sempre uma grande motivação para alcançar com sucesso todos meus objetivos. Graças à sua educação e formação em valores, hoje finalmente estou culminando uma etapa de mi vida, e estou muito feliz e agradecido por eles terem estado sempre comigo.

À minha irmã Ana María, quem sempre esteve do meu lado em todas as situações adversas, quem me escutou e me orientou sempre que precisei. É a minha melhor amiga e confidente desde sempre e nunca desistiu de mim.

Aos meus “tios” Hernán e Gloria, que me acolheram no seu lar e me ofereceram uma das melhores oportunidades que já tive na minha vida. Junto a eles, nunca me faltou nada; sempre tive alguém para me guiar, alguém para me divertir, alguém com quem conversar, e apoio de todo tipo, que eu só poderia ter encontrado no seio da família.

Aos meus professores Marco Antônio e Yovanka, as primeiras pessoas em me receber dentro do programa de pós-graduação. Eles me encaminharam e me brindaram excelentes oportunidades para crescer tanto pessoal como profissionalmente. Seus conselhos e orientações são e serão fundamentais para toda a minha vida.

Às professoras Cristina e Lenora, que foram essenciais para a realização desta dissertação. Com os seus conhecimentos, indicações e advertências, consegui desenvolver satisfatoriamente esse trabalho. Agradeço também à professora Ângela Di Bernardo Dantas por participar da banca examinadora, permitindo que, com seus aportes, esse trabalho seja de qualidade.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Brasília. Marcilene, Carla, Sara, Manuela e Antônio “Boy”. Tornaram meu dia a dia, durante as etapas experimentais, mais agradável. Além disso a contribuição de cada uma delas possibilitou conhecer diferentes procedimentos e técnicas, as quais foram indispensáveis na execução dos ensaios. Também agradeço pela paciência, pelos sorrisos e pelos bons momentos que tivemos ao longo desse trabalho.

Às minhas “amiguinhas” Anne, Thallyta e Nielde por se tornarem as minhas irmãs em Brasília. Estou profundamente agradecido por cada dia que partilhei com elas, juntos passamos momentos de alegria, tristeza, satisfação, raiva e muitas outras emoções. Sempre estivemos um para o outro e levarei essa amizade para a vida.

Aos meus amigos do programa, Andreia, Gilliard, Ariela, Patrícia, Norma, Carolina, Tatiana, Erica, Jimena e Cahola. Pessoas maravilhosas, que sempre considerarei como parte da minha família.

À minha “prima” Maritza, por ter me oferecido apoio na parte final do mestrado, pela incondicionalidade e bons momentos durante a nossa convivência.

Ao Lucas, meu amigo, meu parceiro. Sempre com uma sátira e uma voz de suporte para me alentar e me ajudar a levantar quando caia. A sua motivação contínua foi primordial nos últimos meses do mestrado, e não tenho palavras para agradecer tudo o que tem feito por mim.

RESUMO

AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DA REMOÇÃO DE *Cylindrospermopsis raciborskii* E CILINDROSPERMOPSINAS PELO PROCESSO COMBINADO DE FLOTAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO QUITOSANA E SULFATO DE ALUMÍNIO COMO COAGULANTES

Autor: Daniel Valencia-Cárdenas

Orientadora: Yovanka Pérez Ginoris

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Setembro de 2016

Algumas cepas da *Cylindrospermopsis raciborskii* produzem cilindrospermopsinas como produto do seu metabolismo e, além disso, mesmo em condições normais, as estas são excretadas pelas células. Suas propriedades hidrofílicas permitem que sejam altamente solúveis em água, dificultando a sua remoção pelo ciclo convencional de tratamento de água. A flotação por ar dissolvido se destaca entre as alternativas tecnológicas que removem eficazmente células de cianobactéria, e conseqüentemente, as cianotoxinas intracelulares associadas às cianobactérias. A adsorção em carvão ativado pulverizado apresenta bons desempenhos na remoção da fração dissolvida de cianotoxinas. Nesse contexto, este estudo avaliou a remoção de células de *C. raciborskii* e de cilindrospermopsinas no processo combinado de flotação com adsorção em carvão ativado pulverizado, assim como a influência das condições de coagulação, propriedades do carvão e parâmetros operacionais na eficiência de remoção de células e toxina. Foram construídos diagramas de coagulação para a quitosana e o sulfato de alumínio, compreendendo as etapas de coagulação, floculação e flotação, para águas de estudo com densidade celular de *C. raciborskii* de $\sim 10^6$ cel/mL. Além disso, foram feitos ensaios de adsorção de cilindrospermopsinas para dois carvões ativados pulverizados, os resultados foram comparados com as propriedades físicas de cada um e foi estimada uma dosagem de referência que foi usada nos ensaios do processo combinado de flotação e adsorção. A verificação da influência da taxa de aplicação superficial e da taxa de recirculação foi desenvolvida em colunas de flotação, usando as condições ótimas de coagulação e a dose de referência de carvão. Os resultados deste estudo revelaram que ambos os coagulantes apresentaram bom desempenho nos valores de pH entre 6,0 e 6,5, com dosagens de 0,5 e 9,0 mg/L para quitosana e sulfato de alumínio, respectivamente. A adsorção de cilindrospermopsinas em carvão ativado foi favorecida pelo carvão com maior volume de microporos e área superficial, resultando em remoções de até 97% para toxinas dissolvidas em água deionizada e 85% para toxinas dissolvidas em água do lago Paranoá. A menor taxa de aplicação superficial em conjunto com uma taxa de recirculação de 10%, resultaram em máxima remoção de turbidez, cor aparente e clorofila-a. A remoção de cilindrospermopsinas, pelo processo combinado, foi influenciada majoritariamente pela dosagem de CAP e não pela taxa de aplicação superficial e de recirculação. O processo combinado de flotação com adsorção em carvão ativado demonstrou ser satisfatório na remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas, porém, sob as condições testadas, não foi possível garantir residuais de toxina na água clarificada compatíveis com a recomendação da portaria 2.914 de 1 µg/L. Entretanto, a aplicação de CAP interferiu nas remoções de turbidez e cor aparente, já que diminuiu a razão A/S nas taxas de recirculação testadas.

Palavras-chave: Quitosana, sulfato de alumínio, carvão ativado pulverizado, adsorção, *Cylindrospermopsis raciborskii*, flotação

ABSTRACT

BENCH SCALE REMOVAL OF *Cylindrospermopsis raciborskii* AND CYLINDROSPERMOPSINS THROUGH THE COMBINED PROCESSES OF DISSOLVED AIR FLOTATION AND ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON USING CHITOSAN AND ALUMINUM SULFATE AS COAGULANTS

Author: Daniel Valencia-Cárdenas

Supervisor: Yovanka Pérez Ginoris

Environmental Technology and Water Resources Post-Graduation Program

Brasilia, September 2016

Some *Cylindrospermopsis raciborskii* strains produce cylindrospermopsins during metabolism. Furthermore, even in normal conditions, these toxins can be excreted. The cylindrospermopsins hydrophilic properties allow a high solubility that leads a weaker removal by the conventional water treatment. The dissolved air flotation (DAF) stands out as a great technique to remove both cells and intracellular toxins. The adsorption onto activated carbon shows a satisfactory performance adsorbing the dissolved toxin fraction. Hence, this study evaluated the removal of both *C. raciborskii* cells and cylindrospermopsins by the combining of dissolved air flotation and powdered activated carbon adsorption, as well as the coagulation conditions influence, some carbon properties and DAF project parameters on the global process efficiency. Coagulation diagrams were constructed, including coagulation, flocculation and flotation for waters spiked with $\sim 10^6$ cel/mL *C. raciborskii*, using chitosan and aluminum sulfate as coagulants. The adsorption onto powdered activated carbon (PAC) was studied using two different activated carbons. The adsorption data was compared in terms of physical carbon properties and a reference dosage were computed and applied in the combined process. The surface loading rate and recycle ratio were evaluated in a flotation column system, where were applied the optimal coagulant dose and the computed carbon dosage. The results reveal that great removals for both coagulants were achieved in pH values surrounding 6,0 and 6,5, and coagulant doses 0,5 and 9,0 mg/L for chitosan and aluminum sulfate, respectively. The cylindrospermopsins adsorption was improved by the activated carbon porosity, showing better results with an activated carbon larger micropore volume and surface area, exhibiting 97% removal for cylindrospermopsins dissolved in deionized water and 85% for toxins dissolved in Paranoá lake water. The lowest surface loading rate with a recycle ratio of 10% exhibited higher turbidity, apparent color and chlorophyll-a removals. The cylindrospermopsins removal, by the combined process of DAF and adsorption onto PAC, was mostly influenced by the PAC dosage; and the surface loading rate and the recycle ratio had a minimal incidence. The combined process demonstrated a good performance for removal both cells and toxins, however the 1 µg/L Brazilian standard recommendation was not reached. Nevertheless, the PAC addition inhered turbidity and color removal efficiencies because of A/S ratio decreasing at the tested recycle ratios.

Keywords: Chitosan, aluminum sulfate, powdered activated carbon, adsorption, *Cylindrospermopsis raciborskii*, flotation

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE EQUAÇÕES	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. GERAL	3
2.2. ESPECÍFICOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	4
3.2. FUNDAMENTOS DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	11
3.2.1. Taxa de Aplicação Superficial.....	15
3.2.2. Taxa de Recirculação.....	17
3.2.3. Razão Ar/Sólidos.....	17
3.3. FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	19
3.4. PROCESSOS COM COAGULAÇÃO QUÍMICA PARA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS	27
3.4.1. Processos de Adsorção em CAP para a Remoção de Microcistinas e Cilindrospermopsinas	36
4. METODOLOGIA.....	41
4.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	41
4.2. CULTIVO DE <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> E OBTENÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINAS	41

4.3.	ÁGUAS DE ESTUDO.....	43
4.4.	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	45
4.4.1.	Preparação dos Coagulantes	45
4.4.2.	Ensaio para a obtenção dos Diagramas de Coagulação.....	46
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS E ENSAIOS DE ADSORÇÃO 49	
4.5.1.	Número de Iodo.....	50
4.5.2.	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	50
4.5.3.	Ensaio de Adsorção.....	51
4.5.4.	Cálculo da Dosagem de Referência de CAP D_{ref}	54
4.6.	ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, E FLOTAÇÃO COMBINADA COM ADSORÇÃO USANDO FLOTESTE DE COLUNA.....	55
4.6.1.	Descrição do Floteste de Colunas.....	55
4.6.2.	Definição dos Parâmetros Operacionais.....	58
4.6.3.	Coagulantes	60
4.6.4.	Suspensão de CAP.....	60
4.6.5.	Desenvolvimento dos Ensaio nas Colunas de Flotação.....	61
4.6.1.	Execução dos Ensaio nas Colunas de Flotação.....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	64
5.1.1.	Ensaio usando Quitosana como Coagulante	64
5.1.2.	Ensaio usando Sulfato de Alumínio como Coagulante.....	70
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CAPs E ENSAIOS DE ADSORÇÃO	77
5.2.1.	Determinação do Número de Iodo	77
5.2.2.	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	78
5.2.3.	Ensaio de Adsorção de Cilindropermopsinas.....	78
5.2.4.	Obtenção dos Parâmetros da Isoterma de Freundlich	83
5.2.5.	Cálculo da Dosagem de Referência de CAP	85

5.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROJETO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CÉLULAS E CILINDROSPERMOPSINAS NO PROCESSO COMBINADO DE FAD E ADSORÇÃO EM CAP: TESTES EM COLUNAS DE FLOTAÇÃO	86
5.3.1. Caracterização da Água de Estudo (AE4)	86
5.3.2. Resultados da Fase 1: Avaliação da Taxa de Aplicação Superficial	87
5.3.3. Resultados da Fase 2: Avaliação da Taxa de Recirculação	98
5.3.4. Ensaios Adicionais fixando a Taxa de Aplicação Superficial e a Taxa de Recirculação	106
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	109
REFERÊNCIAS	112
APÊNDICES	123
APÊNDICE A	124
APÊNDICE B	127
APÊNDICE C	129
APÊNDICE D	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura da (a) cilindropermopsina e as suas variantes (b) 7-desoxi-cilindropermopsina e (c) 7-epicilindropermopsina (Moreira <i>et al.</i> 2012).....	8
Figura 3.2: Distribuição de variantes da cilindropermopsina em função do pH. Fonte: Chemicalize (2016).....	9
Figura 3.3: Arranjos da flotação por ar dissolvido. Adaptado de Oliveira (2005).....	13
Figura 3.4: Mecanismos para a formação e adesão do complexo partícula-bolha na flotação por ar dissolvido. Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2010).....	16
Figura 3.5: Ilustração dos processos de transferência de massa e adsorção no carvão ativado. Adaptado de Chowdhury <i>et al.</i> (2012).	22
Figura 3.6: Isoterma de Freundlich (a) normal e (b) linearizada (Masschelein, 1992 <i>apud</i> Brandão e Silva, 2006).	25
Figura 3.7: Isoterma de Langmuir na forma linearizada	26
Figura 3.8: Efeitos da dosagem de quitosana com 20 mg/L de saponina na remoção das microalgas estudadas por Kurniawati <i>et al.</i> (2014).....	34
Figura 3.9: Representação esquemática dos mecanismos de coagulação de formação de pontes e “patching”. Adaptado de Salim <i>et al.</i> (2011).....	35
Figura 3.10: Combinação de sequências de operações unitárias utilizadas por Ratnayake <i>et al.</i> (2012) no seu trabalho	38
Figura 3.11: Resultados da adsorção de cilindropermopsinas obtidos por Ho <i>et al.</i> (2008) ..	39
Figura 4.1: Culturas de cianobactérias dentro da sala de cultivo do LSA.....	44
Figura 4.2: Floteste de bancada usado para a construção dos diagramas de coagulação	46
Figura 4.3: Condições de coagulação (pH e dosagem) para a construção dos diagramas de coagulação usando quitosana	47
Figura 4.4: Condições de coagulação (pH e dosagem) testadas para a construção dos diagramas de coagulação usando sulfato de alumínio	47
Figura 4.5: Agitador orbital usado para a determinação do ponto de carga zero	51
Figura 4.6: Esquema da determinação da capacidade adsortiva	53
Figura 4.7: Diagrama esquemático do Floteste de Colunas	56
Figura 4.8: Dimensões, sem escala, das colunas de flotação e câmara de saturação	57
Figura 4.9: Fases da realização dos ensaios nas colunas de flotação	61

Figura 5.1: Diagramas de coagulação (Remoção) da água de estudo AE1 usando quitosana como coagulante. $TAS = 72 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$	66
Figura 5.2: Diagramas de coagulação (valores remanescentes) da água de estudo AE1 usando quitosana como coagulante. $TAS = 72 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$	68
Figura 5.3: Potencial zeta para a região de maiores remoções usando quitosana como coagulante	69
Figura 5.4: Diagramas de coagulação (Remoção) da água de estudo AE1 usando sulfato de alumínio como coagulante. $TAS = 72 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$	72
Figura 5.5: Diagramas de coagulação (valores remanescentes) da água de estudo AE1 usando sulfato de alumínio como coagulante. $TAS = 72 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$	74
Figura 5.6: Potencial zeta para a região de maiores remoções do sulfato de alumínio	75
Figura 5.7: Percentuais de remoção de cilindrospermopsinas das águas de estudo AE2 e AE3 em função da dosagem de cada CAP aplicada para tempo de contato de uma hora. Concentrações iniciais de cilindrospermopsinas: $C_{0\text{AE}2} = 162,26 \mu\text{g}/\text{L}$ e $C_{0\text{AE}3} = 69,30 \mu\text{g}/\text{L}$	80
Figura 5.8: Dimensões aproximadas da molécula de cilindrospermopsina considerando estrutura plana.....	81
Figura 5.9: Isotermas de adsorção de Freundlich de cada CAP para as águas de estudo AE2 e AE3	84
Figura 5.10: Fotografias das etapas de início da operação, floculação e flotação dos ensaios preliminares nas colunas de flotação usando quitosana como coagulante	88
Figura 5.11: Fotografias dos ensaios do processo combinado de FAD com adsorção em CAP aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP e usando $0,7 \text{ mg}/\text{L}$ de quitosana	88
Figura 5.12: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com quitosana, para as três TAS aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP	89
Figura 5.13: Fotografias da etapa de flotação quando aplicado CAP usando como coagulante o sulfato de alumínio	93
Figura 5.14: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com sulfato de alumínio, para as três TAS aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP	94
Figura 5.15: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com quitosana, para as três TR aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP	99
Figura 5.16: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com sulfato de alumínio, para as três TR aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP	101

Figura 5.17: Remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas das fases 1 e 2 comparadas com as o ensaio adicional. Coagulante: Quitosana.....	107
Figura 5.18: Remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas das fases 1 e 2 comparadas com as o ensaio adicional. Coagulante: Sulfato de Alumínio	108
Figura A.1: Dimensões das paletas do agitador	125
Figura B.1: Esfera de diâmetro d	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação das diferentes cianotoxinas segundo seus efeitos tóxicos, principais toxinas, efeitos na saúde e principais cianobactérias produtoras. Adaptado de Carmichael (1994), Ceballos <i>et al.</i> (2006) e Pantelic <i>et al.</i> (2013).....	6
Tabela 3.2: Principais vantagens e desvantagens da flotação. Adaptada de Di Bernardo e Dantas (2005)	12
Tabela 3.3: Solubilidade do ar em função da temperatura. Fonte: Metcalf & Eddy (1991)	18
Tabela 3.4: Características físicas típicas dos carvões ativados (Chowdhury <i>et al.</i> , 2012).	20
Tabela 3.5: Fatores que influenciam na adsorção em carvão ativado. Adaptado de Aktas e Çeçen (2011)	23
Tabela 3.6: Resultados do estudo de García (2011) para a avaliação da remoção de matéria orgânica usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes	32
Tabela 3.7: Parâmetros da isoterma de Freundlich para os CAPs utilizados por Ho <i>et al.</i> (2008)	38
Tabela 3.8: Características principais dos CAPs utilizados por Ho, <i>et al.</i> (2008).....	39
Tabela 3.9: Características das águas de estudo utilizados por Ho, <i>et al.</i> (2008) para os ensaios de cinética da adsorção	39
Tabela 4.1: Técnicas analíticas para avaliar os diferentes parâmetros	42
Tabela 4.2: Limites de detecção e precisão das técnicas analíticas utilizadas para avaliação dos parâmetros estudados.....	43
Tabela 4.3: Características das quatro águas de estudo utilizadas	44
Tabela 4.4: Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação	48
Tabela 4.5: Características dos CAPs utilizados. Fonte: Costa <i>et al.</i> (2012)	49
Tabela 4.6: Parâmetros da coagulação e floculação para flotação nas colunas.....	58
Tabela 4.7: Tempo para coleta de amostras de acordo com a taxa de aplicação superficial....	59
Tabela 5.1: Parâmetros característicos da água de estudo para construção dos diagramas de coagulação com quitosana	64
Tabela 5.2: Parâmetros característicos da água de estudo para construção dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio	70
Tabela 5.3: Número de Iodo dos carvões utilizados para adsorção de cilindrospermopsinas..	77
Tabela 5.4: Resultados do valor do ponto de carga zero, pH_{PCZ}	78

Tabela 5.5: Características das águas de estudo AE2 e AE3 usadas nos ensaios de adsorção dos CAPs.....	79
Tabela 5.6: Parâmetros característicos da água	86
Tabela 5.7: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TAS e da dosagem de CAP com $TR = 10\%$ e quitosana como coagulante	91
Tabela 5.8: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TAS e da dosagem de CAP com $TR = 10\%$ e sulfato de alumínio como coagulante	96
Tabela 5.9: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TR e da dosagem de CAP com $TAS = 105,6 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ e quitosana como coagulante.....	100
Tabela 5.10: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TR e da dosagem de CAP com $TAS = 105,6 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ e sulfato de alumínio como coagulante	103
Tabela 5.11: Razões AS para os coagulantes quitosana e sulfato de alumínio com diferentes doses de CAP para TR 5, 10 e 15%, usando $f = 0,5$ e $f = 0,8$	104
Tabela 5.12: Taxas de recirculação aproximadas para promover uma $AS = 0,08$ com $f = 0,5$ e os parâmetros considerados no APÊNDICE D aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP.....	105
Tabela A.1: Relação entre as dimensões da paleta e o coeficiente de arrasto (Richter e Azevedo Neto, 1991).....	124
Tabela A.2: Cálculo da relação entre G e rpm dos motores dos agitadores	126
Tabela B.1: Algumas propriedades da cilindrospermopsina.....	127
Tabela C.1: Adsorção de cilindrospermopsinas da água de estudo AE2 (Milli Q) no CAP 1	129
Tabela C.2: Adsorção de cilindrospermopsinas da água de estudo AE2 (Milli Q) no CAP 2	129
Tabela C.3: Adsorção de cilindrospermopsinas da água de estudo AE3 (lago) no CAP 1	130
Tabela C.4: Adsorção de cilindrospermopsinas da água de estudo AE3 (lago) no CAP 2	130
Tabela D.1: Concentrações de sólidos suspensos, em mg/L , em função da dosagem de coagulante e de CAP.....	131

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1	18
Equação 3.2	18
Equação 3.3	24
Equação 3.4	24
Equação 3.5	24
Equação 3.6	25
Equação 3.7	25
Equação 4.1	54
Equação 4.2	54
Equação A.1.....	124
Equação A.2.....	126
Equação B.1.....	127
Equação B.2.....	127
Equação B.3.....	128
Equação B.4.....	128
Equação D.1.....	132

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas, industriais e agrícolas têm sido as principais responsáveis pelo aporte de grandes quantidades de nutrientes nos corpos de água utilizados como mananciais de abastecimento, promovendo a eutrofização artificial, que é a principal causa do aumento da ocorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas tanto no Brasil como no mundo.

A *Cylindrospermopsis raciborskii* é uma cianobactéria potencialmente tóxica, que na última década tem sido reportada como espécie dominante em florações ao redor do mundo, ocorrendo tanto em climas tropicais como temperados. Algumas cepas da *C. raciborskii* são produtoras de cilindrospermopsinas. Estas cianotoxinas podem produzir, nos humanos, dores musculares, náuseas, diarreias e gastroenterites, assim como danos hepáticos, e promover a formação de tumores dependendo do tempo de exposição e da sua concentração na água.

Para as estações de tratamento de água (ETAs) em que o tratamento é realizado mediante a tecnologia convencional (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção), a ocorrência de cianobactérias em altas densidades nos mananciais pode trazer como consequência uma série de problemas operacionais. Algumas células de microalgas e cianobactérias podem não ser efetivamente removidas nos decantadores, chegando até os filtros e diminuindo as carreiras de filtração. Algumas substâncias provenientes destes organismos podem conferir gosto e odor à água tratada e aumentam a possibilidade de formação de subprodutos da desinfecção.

Um dos problemas mais preocupantes nos sistemas de abastecimento de água é a presença das toxinas na água, já que se as estações de tratamento não possuírem processos adaptados para a sua remoção, a distribuição da água contendo toxinas poderá aumentar o risco à saúde da população. As ETAs que devem enfrentar florações de cianobactérias nos mananciais precisam de novas alternativas de remoção e inativação tanto das células como das toxinas presentes na água.

Processos como a flotação por ar dissolvido e a adsorção em carvão ativado são alternativas tecnológicas que em diferentes estudos se mostraram capazes de remover de forma efetiva as

cianobactérias e as cianotoxinas, respectivamente. Por meio de flotação, é possível obter altas eficiências de remoção de células, sob condições operacionais controladas. Já o processo de adsorção em carvão ativado tem proporcionado níveis de remoção de cilindrospermopsinas com concentrações de toxinas na água tratada indetectáveis ou inferior às diretrizes da Organização Mundial da Saúde e à recomendação da Portaria MS 2.914 de 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (WHO, 1999; Brasil, 2011).

A flotação por ar dissolvido resulta eficiente na remoção das cianobactérias sem danificá-las, minimizando assim a lise celular e a liberação das toxinas; isso é devido à tendência a flotar e à baixa massa específica que apresentam as cianobactérias. A flotação também permite dosagens menores de coagulante, em relação à decantação, e apresenta tempo de armazenamento do lodo na unidade de flotação inferior à sedimentação, evitando também a lise celular do material retido no lodo. Entretanto, esse processo não apresenta remoções consideráveis das cianotoxinas extracelulares dissolvidas na água.

A adsorção em carvão ativado em pó é utilizada como uma barreira adicional para a remoção de cianotoxinas extracelulares; diferentes estudos comprovaram a sua eficiência com diferentes tipos de cianotoxinas. Nesse sentido este trabalho avaliou a remoção de *C. raciborskii* e de cilindrospermopsinas ao combinar a flotação por ar dissolvido e a adsorção em carvão ativado em pó, analisando os principais parâmetros que interferem no desempenho destes processos para a obtenção de remoção significativa de cianobactérias e toxinas extracelulares.

Ainda, um dos coagulantes empregados neste trabalho foi a quitosana, a qual não deixa residuais metálicos na água, evitando problemas de contaminação secundária e é biodegradável. Até a data, nenhum trabalho tem avaliado o uso da quitosana para a remoção de *C. raciborskii* por flotação por ar dissolvido.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Avaliar a remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas por flotação com ar dissolvido combinado com adsorção em carvão ativado pulverizado usando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

2.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar diferentes condições de coagulação: pH de coagulação e dosagem de coagulante; na eficiência de remoção de células de *C. raciborskii*, de turbidez, de cor aparente e de absorvância ultravioleta.
- Avaliar a capacidade adsortiva de dois carvões ativados pulverizados, produzidos no Brasil, na remoção de cilindrospermopsinas dissolvidas produzidas por *Cylindrospermopsis raciborskii*, em função das suas propriedades físicas.
- Avaliar a influência da taxa de aplicação superficial e da taxa de recirculação para duas dosagens de carvão ativado pulverizado na remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$, clorofila-*a* e cilindrospermopsinas dissolvidas no processo de flotação por ar dissolvido.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

As cianobactérias são organismos com estrutura celular procariótica; requerem luz, substâncias inorgânicas e dióxido de carbono para realizar a fotossíntese, que proporciona a energia necessária para os seus processos vitais (metabolismo, produção de oxigênio molecular, crescimento e reprodução). Sobrevivem em diferentes ambientes aquáticos, especialmente em águas doces, com pH alcalino/neutro e temperatura variável entre 15 e 30° C.

As cianobactérias podem se apresentar em forma unicelular, tanto individualmente como formando colônias, ou em forma de filamentos. A presença de exopolissacarídeos que formam envoltórios em torno das cianobactérias, mantem a estrutura da colônia, serve como proteção contra predadores e ajuda na absorção de nutrientes. As formas filamentosas apresentam heterocitos e acinetos, que são células diferenciadas para a fixação de nitrogênio e de resistência, respectivamente (Whitton e Potts, 2002; Ceballos *et al.*, 2006).

Algumas espécies de cianobactérias possuem vesículas de gás que regulam sua posição na coluna de água; essa característica permite uma melhor adaptação em diversas condições: disponibilidade de luz e nutrientes; presença de predadores; e proteção de efeitos fotooxidantes. A capacidade de migração vertical na coluna de água é menor nas cianobactérias filamentosas, portanto estas se distribuem mais homoganeamente no ambiente (Ceballos *et al.*, 2006).

Algumas espécies e gêneros de cianobactérias produzem metabolitos tóxicos que são conhecidos como cianotoxinas. Os gêneros de maior importância global devido a sua toxicidade são *Dolichospermum*, *Microcystis*, *Nodularia* e *Cylindrospermopsis*. Embora existam espécies que não produzem cianotoxinas, a maioria das florações observadas e documentadas no mundo são tóxicas (Walker, 2014).

A *Cylindrospermopsis raciborskii* é uma espécie que forma tricomas (cadeia de células), encontrada em águas doces de clima tropical e subtropical, também tem sido identificada em zonas temperadas (Haande *et al.*, 2008). É produtora de cilindrospermopsinas (Ohtani *et al.*, 1992) e saxitoxinas (Mollcai, *et al.*, 2002), duas cianotoxinas conhecidas pelos seus efeitos

nocivos em animais e seres humanos. Também apresenta alta afinidade pelo fósforo, capacidade de armazená-lo intracelularmente e tolerância a pouca luz (Piccini *et al.*, 2011).

Calandrino e Paerl (2011) comprovaram que a salinidade do corpo de água pode controlar o crescimento e a abundância da *C. raciborskii*, porém a tolerância à salinidade que foi observada pelos autores, apresentou-se maior que em estudos anteriores (Moisander *et al.*, 2002). Também mostraram que o incremento na quantidade de nitrogênio, em forma de nitrogênio amoniacal, aumenta a competitividade da cianobactéria e a sua resistência à salinidade; indicando assim que o aumento da carga de nitrogênio, especialmente de origem antropogênica, pode favorecer o potencial de domínio e invasão da espécie no reservatório.

A ocorrência da *C. raciborskii* vem sendo reportada não unicamente em zonas tropicais. Em países temperados, como Canada, têm sido relatadas florações com domínio da *C. raciborskii*. Hamilton *et al.* (2005) mencionaram no seu estudo a presença, pela primeira vez, de *C. raciborskii* em um reservatório canadense e alertaram que o domínio desta foi devido ao aumento da temperatura do lago independentemente da concentração de nutrientes no meio.

As cianobactérias e microalgas em geral trazem problemas nas estações de tratamento convencional, pois elas podem flotar nos decantadores, chegando até os filtros e diminuindo as carreiras de filtração; algumas atravessam os filtros conferindo gosto e odor à água tratada e aumentam a possibilidade de formação de subprodutos. Um dos problemas mais preocupantes nos sistemas de abastecimento, em relação às cianobactérias tóxicas, é a liberação das toxinas na água; já que se as estações de tratamento não possuem processos adaptados para a sua remoção, a distribuição da água seria um risco ao ser humano (Di Bernardo e Paz, 2008).

As cianotoxinas são compostos resultantes dos processos metabólicos de algumas cianobactérias, que são armazenados intracelularmente e geralmente liberados no meio após a lise celular, sendo que algumas espécies podem excretá-las.

Em função dos órgãos ou células afetadas nos seres humanos, as cianotoxinas podem ser classificadas como hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas, e irritantes cutâneos e gastrointestinais. A liberação ou excreção das cianotoxinas na água pode representar um risco para quem a consome. Quando a água é destinada para consumo humano, as cianotoxinas são uma ameaça potencial, principalmente quando ingerida.

Na Tabela 3.1 pode ser observada a classificação das cianotoxinas segundo seus efeitos tóxicos; apresentando uma pequena descrição dos seus efeitos na saúde, as principais toxinas de cada grupo, e as cianobactérias reconhecidas por serem produtoras dessas toxinas.

Tabela 3.1: Classificação das diferentes cianotoxinas segundo seus efeitos tóxicos, principais toxinas, efeitos na saúde e principais cianobactérias produtoras. Adaptado de Carmichael (1994), Ceballos *et al.* (2006) e Pantelic *et al.* (2013).

Classificação	Descrição	Toxinas	Gêneros Produtores
Hepatotoxinas	A sua ação tóxica afeta principalmente às células do fígado ou hepáticas (hepatócitos)	Microcistinas	<i>Microcystis</i> <i>Planktothrix</i> <i>Nostoc</i> <i>Dolichospermum</i>
		Nodularinas	<i>Nodularia</i>
		Cilindrospermopsinas	<i>Cylindrospermopsis</i> <i>Umezakia</i> <i>Dolichospermum</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Raphidiopsis</i>
Neurotoxinas	Bloqueiam a neurotransmissão e causam a morte pela paralis respiratória	Anatoxina-a	<i>Dolichospermum</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Cylindrospermopsis</i> <i>Oscillatoria</i> <i>Microcystis</i> <i>Planktothrix</i> <i>Raphidiopsis</i> <i>Nostoc</i> <i>Phormidium</i> <i>Arthrospira</i>
		Homoanatoxina-a	-
		Anatoxina-a (s)	<i>Dolichospermum</i>
		Saxitoxina	<i>Dolichospermum</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Cylindrospermopsis</i> <i>Lyngbya</i>
		Neosaxitoxina	Algas marinhas
Dermatotoxinas	Causam irritação ao contato com a pele ou tecidos expostos	Lipossacarídeos	Todos

Às toxinas presentes na água lhes são atribuídas algumas doenças hepáticas e gastrointestinais quando presentes nos mananciais de abastecimento, embora os sintomas que as pessoas intoxicadas por cianotoxinas apresentam, poucas vezes são relacionados ao consumo de água (Ceballos *et al.*, 2006). São diversos os motivos que promovem a presença das cianotoxinas na água; processos naturais como a decomposição celular ou a aplicação de algicidas na captação, são umas das causas da presença de cianotoxinas nos mananciais de abastecimento (Falconer, 2001; Di Bernardo e Paz, 2008).

Bouvy *et al.* (1999) relatam que durante o período de estiagem em 1998, no reservatório Ingazeira, no estado de Pernambuco, a espécie dominante do fitoplâncton foi a *Cylindrospermopsis raciborskii*. A biomassa da referida cianobactéria, no período de abril a novembro, representou entre o 96 e 100% da biomassa total de fitoplâncton no reservatório. Os autores atribuem aos efeitos climáticos do fenômeno El Niño, as mudanças na comunidade fitoplanctônica e à floração no mês de outubro, que apresentou ocorrência de saxitoxinas.

Bouvy *et al.* (2000) estudaram a ocorrência do gênero *Cylindrospermopsis* em 39 reservatórios no estado de Pernambuco. Em 10 dos reservatórios, mais do 80% da densidade total de fitoplâncton foi de *Cylindrospermopsis* e, em 17 reservatórios, mais do 50% do fitoplâncton pertencia a este gênero. Neste estudo, a distribuição de espécies do fitoplâncton esteve fortemente ligada à temperatura (sempre superior a 23°C), pH (superior a 8,0 em 25 reservatórios) e concentração de nutrientes do meio aquático. Foi observado também o domínio da *Cylindrospermopsis* em reservatórios com baixa concentração de nitrogênio amoniacal ($< 100 \mu\text{g/L}$), provando a capacidade deste gênero para assimilar amônia em ambientes com concentrações baixas.

Diferentes cepas da *C. raciborskii* já foram isoladas e identificadas em reservatórios brasileiros. Na represa Billings, no estado de São Paulo, foram isoladas três diferentes linhagens desta espécie e no lago Theobaldo Dick, no Rio Grande do Sul, foi isolada uma outra linhagem (Hoff-Rissetti *et al.*, 2013).

Até o ano 2008 não tinha sido reportada a ocorrência de cilindrospermopsinas produzidas por *C. raciborskii* no Brasil (Sant'Anna *et al.*, 2008), porém, Bittencourt-Oliveira *et al.* (2014) relataram que 4 reservatórios, destinados ao abastecimento público, no nordeste brasileiro, apresentaram cilindrospermopsinas produzidas por *C. raciborskii*

As cilindrospermopsinas são hepatotoxinas classificadas como alcaloides, cuja fórmula química é $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_7\text{S}$ e a sua massa molecular é 416,43 Da; a densidade desta molécula, calculada usando as ferramentas disponíveis por ChemSpider (2016) e por Chemicalize (2016), é de $2,0 \text{ g/cm}^3$. A cilindrospermopsina apresenta três variantes diferentes, cujas estruturas químicas podem ser observadas na Figura 3.1

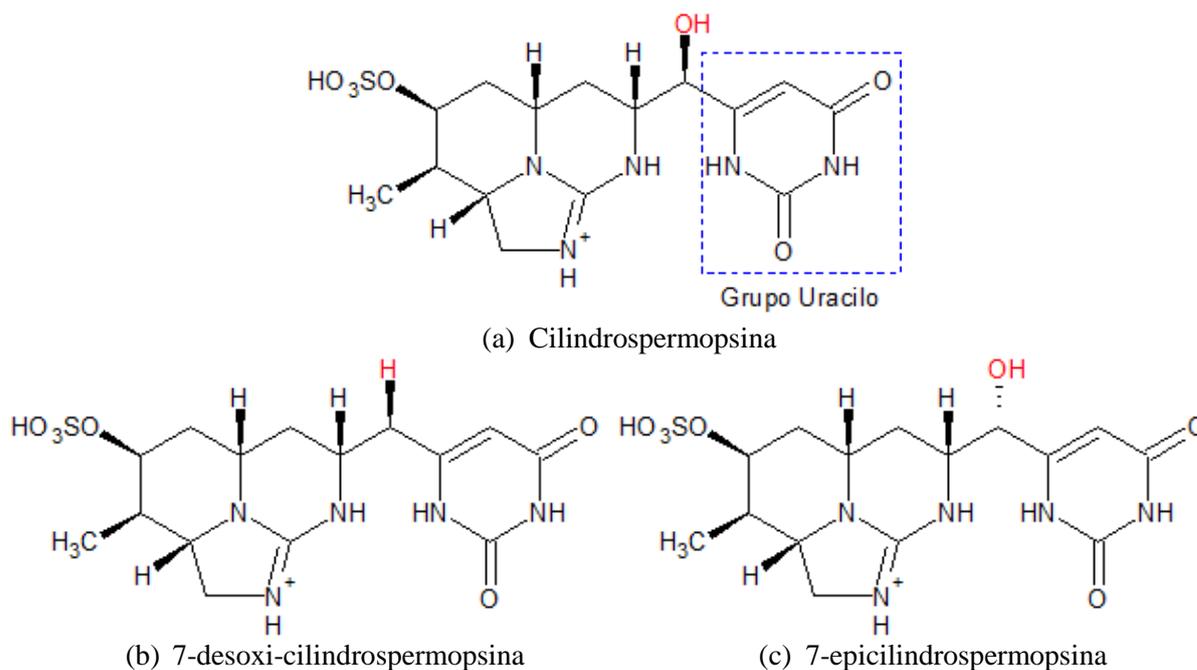
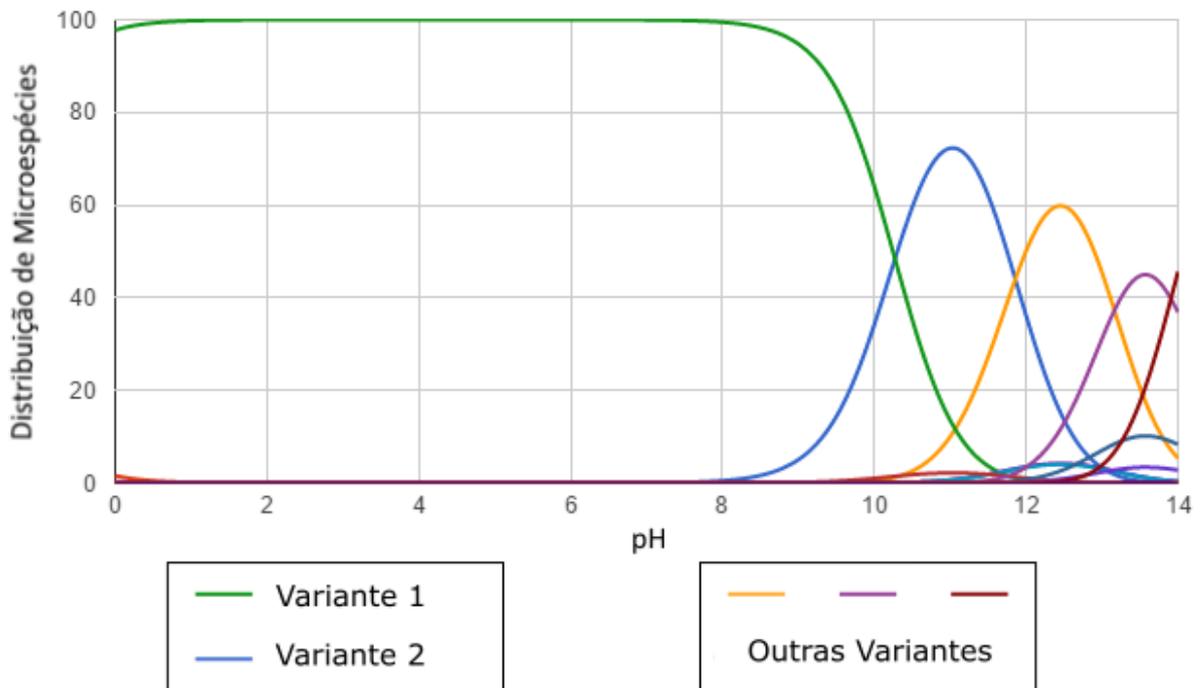


Figura 3.1: Estrutura da (a) cilindrospermopsina e as suas variantes (b) 7-desoxi-cilindrospermopsina e (c) 7-epicilindrospermopsina (Moreira *et al.*, 2012)

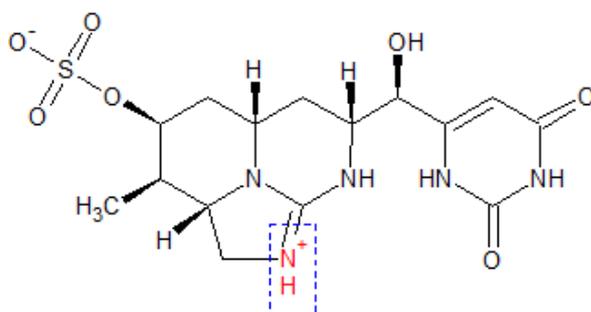
A variante 7-epicilindrospermopsina foi isolada pela primeira vez da *Aphanizomenon ovalisporum*, enquanto a 7-desoxi-cilindrospermopsina foi isolada a partir de células de *C. raciborskii*. A toxicidade da 7-epicilindrospermopsina é comparável com a cilindrospermopsina; já a 7-desoxi-cilindrospermopsina não apresenta toxicidade em bioensaios com camundongos, mas inibe a síntese de proteínas de células em ensaios *in vitro*, similar à cilindrospermopsina (Adamski *et al.*, 2014).

Segundo Walker (2014), o grupo uracilo desempenha um papel importante na toxicidade das cilindrospermopsinas, já que a clivagem desse grupo funcional com cloro diminui notavelmente a toxicidade. Falconer e Humpage (2001) indicam que a presença do grupo uracilo pode provocar interferência na síntese do DNA e induzem mutações.

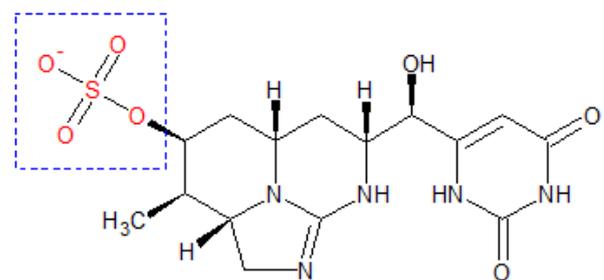
O ponto isoelétrico das cilindrospermopsinas é próximo do pH 8,8. A distribuição das variantes de cilindrospermopsina em função do pH, foi estimada usando Chemicalize (2016) e pode ser observada na Figura 3.2a.



(a) Distribuição de variantes da cilindropermopsina em função do pH



(b) Variante 1: Cilindropermopsina carregada positivamente. $pH < 8,8$



(c) Variante 2: Cilindropermopsina carregada negativamente. $pH > 8,8$

Figura 3.2: Distribuição de variantes da cilindropermopsina em função do pH. Fonte: Chemicalize (2016)

Para valores de pH inferiores a 8,8, a cilindropermopsina é positiva, devido às cargas positivas do nitrogênio do grupo guanidina (Figura 3.2b). Em pH superior a 8,8, a carga da cilindropermopsina é dominada pelo grupo sulfato (Figura 3.2c), tornando-a negativa (Walker, 2014). Por outro lado, Ho *et al.* (2011) indicam que as cilindropermopsinas não apresentam cargas entre pH 6,0 e 8,5.

Há indícios que a cilindropermopsina inibe a produção de glutatona e essa inibição aumenta com a exposição à toxina (Walker, 2014). Também inibem a síntese de proteínas, afetando além do fígado, os rins, os pulmões, o intestino e glândulas adrenais (Moreno *et al.*, 2012).

Segundo Hawkins *et al.* (1997) e Falconer e Humpage (2006), a ação tóxica das cilindrospermopsinas é uma das mais lentas em comparação com as outras hepatotoxinas conhecidas, sendo sua toxicidade de 2 mg/kg em 24 horas e 0,2 mg/kg em 5 -10 dias.

Falconer (2001) relata que 140 crianças australianas, expostas às cilindrospermopsinas pelo consumo de água para abastecimento, apresentaram inicialmente hepato-enterite, aumento do fígado, constipação e vômito; e posteriormente diarreia sanguinolenta e perda de proteínas, eletrólitos e glucose pela urina.

Falconer e Humpage (2001) estudaram o efeito da exposição de camundongos a três dosagens via oral de cilindrospermopsinas; foram dosados 8,3 mg/kg de peso corpóreo, com intervalo de 2 semanas entre cada aplicação. 70% dos camundongos que receberam a segunda aplicação morreram uma semana depois. Na análise *post-mortem* de todos os camundongos, 9% dos camundongos expostos possuíam tumores, já nos camundongos de controle, não foram observados tumores. Para os autores, os efeitos tóxicos residuais da cilindrospermopsina nos camundongos são maiores que outras cianotoxinas já estudadas por eles (microcistinas), e mostraram que a exposição às cilindrospermopsinas por via oral pode ter consequências crônicas e promover a formação de tumores.

Humpage e Falconer (2003) avaliaram o nível sem efeito adverso observável (NOAEL) em camundongos, para determinar o valor máximo de referência para a exposição via oral às cilindrospermopsinas. Os autores, em um primeiro ensaio, dosaram na água de 0 a 657 µg CYN kg⁻¹ dia⁻¹ durante 10 semanas e, em um segundo ensaio de 0 a 240 µg CYN kg⁻¹ dia⁻¹ durante 11 semanas no alimento. Como conclusão desses ensaios, os autores indicaram, que para a água de consumo humano (2,0 L/dia e 60 kg peso corpóreo), o valor máximo de referência para as cilindrospermopsinas é de 0,81 µg/L o qual foi aproximado para 1 µg/L.

A toxicidade da cilindrospermopsina afeta também peixes, anfíbios, plantas, e organismos planctônicos, sendo letal para algumas espécies de peixes e interrompendo o crescimento de algumas plantas aquáticas. Acredita-se que a cilindrospermopsina impede a proteólise nas plantas. A identificação das cilindrospermopsinas na urina sugere que os mamíferos não metabolizam efetivamente a molécula (Walker, 2014)

Falconer e Humpage (2001) e Falconer *et al.* (2006) indicam o câncer hepático como um dos efeitos crônicos da exposição à cilindrospermopsina. A incidência de câncer hepático parece estar relacionada com a possível ação cancerígena da mencionada toxina, embora os dados disponíveis não são suficientes para confirmar esse enunciado.

A Portaria 2.914 (Brasil, 2011), no artigo 40, indica que, os responsáveis pelo controle da qualidade da água e sistemas de abastecimento, devem coletar amostras semestrais da água bruta no ponto de captação para análise de acordo com os parâmetros exigidos nas legislações específicas, com a finalidade de avaliação de risco à saúde humana. Essas análises incluem o monitoramento de cianobactérias (Art. 40 §1º), no ponto de captação, em mananciais superficiais. Se a densidade celular for inferior ou igual a 10^4 cel/mL , no manancial de abastecimento, a frequência de monitoramento deve ser mensal; para densidades celulares superiores, a frequência precisa ser semanal (Anexo XI).

No artigo 37, da referida Portaria, a concentração de cianotoxinas na água potável deve considerar tanto a fração intracelular como a fração dissolvida (Art. 37 §2º). No caso das cilindrospermopsinas, recomenda-se que, quando forem detectados gêneros potencialmente produtores desta toxina, de acordo com a amostragem indicada no §1º do Art. 40, a concentração máxima aceitável de cilindrospermopsinas na água tratada deve ser de $1 \mu\text{g/L}$.

A ocorrência de cianobactérias e cianotoxinas, especialmente *C. raciborskii* e as cilindrospermopsinas, nos reservatórios brasileiros destinados ao abastecimento público, é uma alerta para os sistemas de abastecimento público. As cilindrospermopsinas presentes na água são decorrentes de processos naturais como lise celular, embora espécies como a *C. raciborskii* liberam à água quantidades significativas desta toxina em condições de crescimento normais (Falconer e Humpage, 2006). Por esse motivo, as estações de tratamento que não estão preparadas para tratar esse tipo de água devem tomar medidas emergenciais para enfrentar o problema e oferecer uma água tratada que não ofereça risco à saúde da população, que atenda aos padrões nacionais e às recomendações da legislação.

3.2. FUNDAMENTOS DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

A flotação por ar dissolvido (FAD) consiste na separação das partículas presentes na água bruta ou na água coagulada e floculada pela introdução de bolhas ou microbolhas de ar que se aderem

às partículas, formando um agregado com massa específica menor do que a da água, aumentando seu empuxo e causando a ascensão das mesmas. Esta técnica é recomendada quando a água bruta possui alta densidade de algas ou turbidez baixa, cor verdadeira relativamente alta, temperaturas baixas, óleos, graxas ou resíduos líquidos industriais (Di Bernardo e Dantas, 2005). Na Tabela 3.2 podem ser observadas as principais vantagens e desvantagens da flotação.

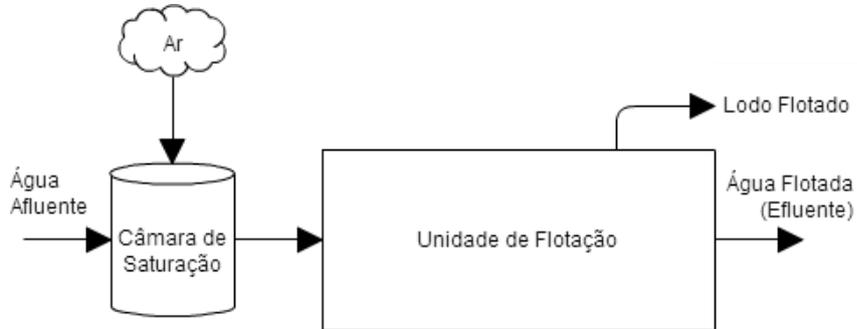
Tabela 3.2: Principais vantagens e desvantagens da flotação. Adaptada de Di Bernardo e Dantas (2005)

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Alta remoção do número total de algas • Em comparação à sedimentação, quando a água bruta apresenta baixa turbidez e alta densidade de algas, a flotação tem a possibilidade de produzir uma água de melhor qualidade • Concentração de sólidos no lodo significativamente superior comparado com os decantadores • Taxas de aplicação maiores, resultando em ETAs mais compactas e na diminuição do tempo de detenção • Dosagem de coagulante menores do que nas ETAs convencionais por sedimentação e o tempo de floculação diminui significativamente • É considerada um sistema de clarificação que melhora a filtração 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer equipamentos para gerar as microbolhas de ar • Precisa tanto de operadores qualificados como operação e manutenção mais complexas que a sedimentação • Alto requerimento energético • A operação, a manutenção e o requerimento energético destes equipamentos poderiam inviabilizar o processo pelo alto custo que implicaria • Necessidade de cobrir as unidades de flotação

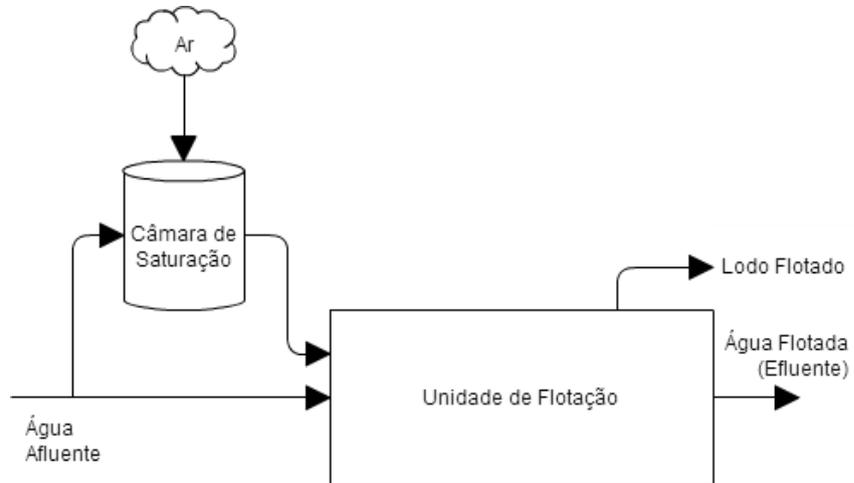
Na flotação por ar dissolvido, a formação da bolha é conseguida pela saturação da água com ar em câmaras de pressurização; a pressão desta água posteriormente é reduzida à pressão atmosférica na unidade de flotação, onde, para alcançar o novo equilíbrio, o ar dissolvido é liberado na forma de gás. A água submetida à pressurização para a dissolução do ar pode ser a água afluente à unidade de flotação (Figura 3.3a), ou uma fração do afluente (Figura 3.3b), ou ainda uma fração do efluente clarificado (Figura 3.3c).

A eficiência da separação sólido/líquido por flotação depende de três etapas: i) formação da bolha de ar, ii) agregação ar/sólido e iii) ascensão do complexo ar/sólido. Embora existam outras etapas igualmente importantes como a dissolução de ar sob pressão na água e a adição de produtos químicos que auxiliam na estabilização das bolhas de gás; as etapas mencionadas

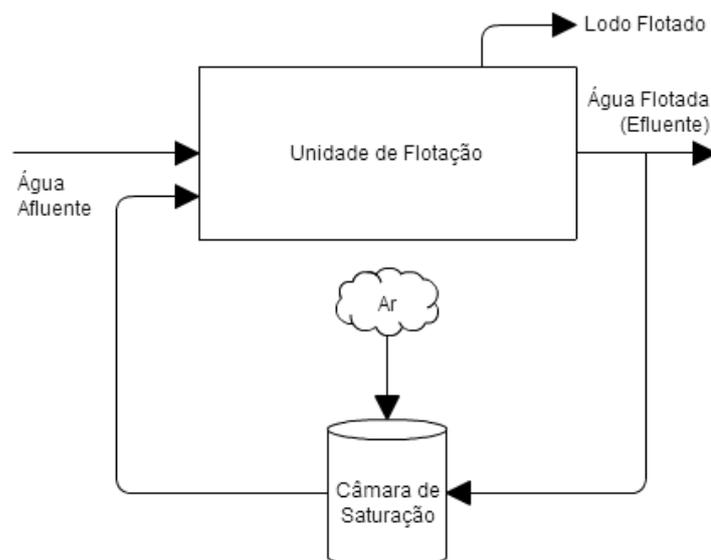
anteriormente são de fundamental relevância porque limitam as taxas de flotação e podem ser controladas química ou fisicamente pela operação das unidades de flotação (Di Bernardo e Dantas, 2005).



(a) Pressurização total do afluente



(b) Pressurização parcial do afluente



(c) Pressurização parcial do efluente

Figura 3.3: Arranjos da flotação por ar dissolvido. Adaptado de Oliveira (2005)

Para a formação das bolhas de ar, a câmara de saturação é fundamental, pois a recirculação do efluente clarificado ou parte deste é saturada nesta câmara e, posteriormente, uma redução dessa pressão para a pressão atmosférica na unidade de flotação, obedecendo a Lei de Henry-Dalton, modifica a situação de equilíbrio que foi criada na câmara, de modo que, para alcançar uma nova situação de equilíbrio, o ar dissolvido em pressões superiores à atmosférica será liberado, e essa liberação será controlada pela pressão parcial do ar na unidade de flotação. A câmara de saturação também é conhecida como câmara de pressurização e a pressão utilizada geralmente varia de 4 a 6 atm. (Wang *et al.*, 2010).

Os fatores mais influentes na produção das bolhas de ar são a pressão na câmara de saturação, a tensão superficial da água, a relação entre a vazão de água e vazão de ar e o tipo de bocal difusor. O tamanho das bolhas também tem um papel importante, já que quanto menores forem as bolhas, maior será sua área específica e deverão deslocar menor quantidade de água da superfície da partícula onde vão se aderir. O fluxo da água saturada deve ser o mais próximo possível do fluxo de água floculada, de forma a evitar o aglutinamento das bolhas e facilitar uma boa distribuição, favorecendo o contato bolha-floco (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A qualidade da água flotada depende da quantidade de ar introduzido no sistema; o controle dessa quantidade de ar disponível é dado pela pressão de saturação e pelo volume de recirculação de água saturada.

As macrobolhas são bolhas com diâmetros superiores a 150 μm . A formação de bolhas de grandes dimensões, com diâmetros superiores ao diâmetro das macrobolhas, interfere com a ascensão dos aglomerados floco-microbolha e podem romper a camada de lodo que está na superfície. Já as microbolhas alcançam diâmetros de até 100 μm , com tamanho médios de 40 a 60 μm quando a pressão relativa de saturação é da ordem de 5 atm. (Moruzzi, 2005; Wang *et al.*, 2010).

A redução brusca da pressão na tubulação de água pressurizada é a responsável da ocorrência do fenômeno da cavitação, causante da liberação do ar. Os dispositivos que provocam a redução da pressão devem ser localizados próximos à zona de mistura, devido a que a turbulência aqui favorece a colisão entre as bolhas de ar e os flocos; mas essa turbulência não pode ser muito

grande, pois promoveria a coalescência (colisão entre microbolhas e posterior crescimento) e a ruptura dos flocos (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A colisão entre os flocos e as microbolhas, conjuntamente com a aderência permanente das fases sólida e gasosa, são requisitos para a formação de um agregado estável entre as microbolhas e as partículas. A aderência permanente entre a partícula e a bolha depende das forças interfaciais resultantes das forças físicas de atração e as forças físico-químicas de repulsão. Após a formação de um complexo estável, a força resultante provocará seu movimento ascensional; a velocidade ascensional aumentará com a quantidade de bolhas aderidas (Di Bernardo e Paz, 2008)

O processo de formação dos aglomerados floco-bolha é dado pela encapsulação de uma bolha de ar dentro ou sobre os flocos, bolhas e partícula sólidas. Os mecanismos para a encapsulação podem ser observados na Figura 3.4. Os passos para a encapsulação são (1) introdução das bolhas de gás dentro da água, (2) colisão entre as bolhas de gás e as partículas suspensas, (3) fixação das bolhas na superfície das partículas, (4) colisão entre os agregados bolha-partícula e formação de aglomerados, (5) aprisionamento de mais bolhas de gás dentro dos aglomerados formados e, (6) ascensão dos flocos numa ação de varrimento (floculação por varredura).

A flotação não precisa de grandes flocos para alcançar um bom desempenho, conseqüentemente os tempos de floculação tendem a ser menores em comparação com os tempos de floculação requeridos para a sedimentação. O tempo de floculação influi no tamanho do floco, assim, quanto maior o tempo de floculação, maior o tamanho do floco. Para a FAD, tempos de floculação de 5 minutos, inclusive menores, promovem um bom desempenho (Malley e Edzwald, 1991; Edzwald *et al.*, 1992). Segundo Edzwald *et al.* (1992), o tamanho dos flocos requeridos para uma efetiva remoção por FAD é análogo aos requerimentos para filtração direta, onde o tamanho das partículas está compreendido entre 10 e 30 μm .

3.2.1. Taxa de Aplicação Superficial

A taxa de aplicação superficial é um fator que expressa fluxo por unidade de área. Este fator também se refere à taxa de flotação superficial e está diretamente relacionado com a velocidade de flotação.

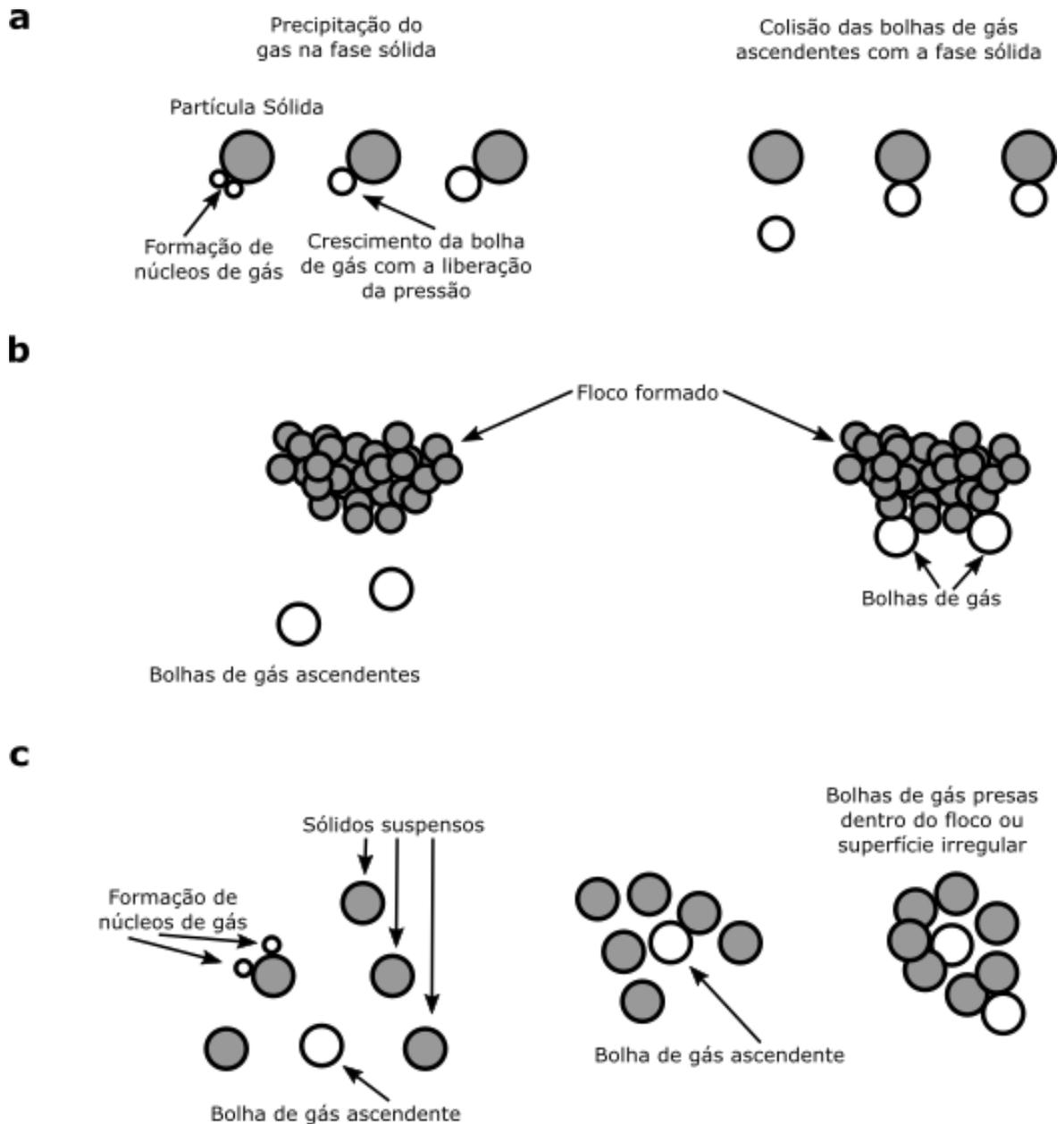


Figura 3.4: Mecanismos para a formação e adesão do complexo partícula-bolha na flotação por ar dissolvido. Adaptado de Wang *et al.* (2010)

A velocidade ascensional das microbolhas depende do seu tamanho. Quanto maior o diâmetro das bolhas, maior a sua velocidade de ascensão. O diâmetro das bolhas deve estar entre 10 e 100 μm ; este diâmetro garante que o fluxo das bolhas permaneça no regime laminar, dessa forma são fornecidas as condições ótimas para uma máxima colisão e agregação entre as bolhas e os flocos (Wang *et al.*, 2010; Crittenden *et al.*, 2012)

Os agregados floco-bolha têm uma velocidade ascensional diferenciada das microbolhas, já que os flocos possuem uma geometria irregular. A velocidade ascensional destes agregados

depende das densidades do floco e da bolha de ar, dos diâmetros do floco e da bolha de ar, e do número de bolhas agregadas no floco. Esse conjunto de características definem a densidade do agregado floco-bolha e conseqüentemente a sua velocidade ascensional (Gregory e Edzwald, 2011; Crittenden *et al.*, 2012)

3.2.2. Taxa de Recirculação

A formação da suspensão de microbolhas, responsáveis pela diminuição da densidade dos flocos e pelo movimento ascensional destes, é dada pela mistura da vazão de água saturada recirculada com a vazão de água floculada. A razão entre ambas é conhecida como taxa de recirculação.

Segundo Gregory e Edzwald (2011), a taxa de recirculação está associada à concentração de ar e a densidade de microbolhas. O aumento da taxa de recirculação acarreta um aumento na concentração de ar e no número de microbolhas, por exemplo, taxas de recirculação de 6 a 12% possuem uma concentração de ar de 5,4 a 10,1 mg/L e de 40×10^6 a 80×10^6 bolhas/ L .

A flotação ocorre quando pelo menos uma bolha se agrupa com um floco, portanto é fundamental que a quantidade de microbolhas supere a quantidade de flocos, aumentando assim as chances de colisão entre eles. Com o incremento do número de flocos pode se considerar um aumento na taxa de recirculação, já que isto possibilita a introdução de microbolhas adicionais que permitam maiores chances de colisão entre bolhas e flocos (Gregory e Edzwald, 2011).

3.2.3. Razão Ar/Sólidos

Um parâmetro determinante na velocidade ascensional dos agregados floco-bolha é a razão ar/sólidos, esta é definida como a massa de ar por unidade de massa de sólidos presentes na água. A eficiência na remoção de sólidos está relacionada com esse parâmetro, já que se a quantidade de ar ótima não for fornecida, a remoção de sólidos diminui e, se for subministrada uma quantidade de ar superior, ocasionam-se gastos desnecessários de energia na compressão do ar. A razão ar/sólidos pode ser calculada conforme a Equação 3.1, e para sistemas com recirculação conforme a Equação 3.2.

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3a(fP_a - 1)}{X} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3a(fP_a - 1)R}{X} \quad \text{Equação 3.2}$$

Com

- A/S = Razão ar/sólidos (mL/mg)
- a = Solubilidade do ar (1 atm e temperatura de operação) (mL/L)
- X = Concentração de sólidos suspensos no afluente (mg/L)
- f = Fração de ar dissolvido na pressão da câmara de saturação, P_a
- P_a = Pressão absoluta de saturação (atm)
- R = Razão de recirculação

A solubilidade do ar (a) depende da temperatura. Na Tabela 3.3 são apresentados alguns valores da solubilidade do ar em função da temperatura.

Tabela 3.3: Solubilidade do ar em função da temperatura. Fonte: Metcalf & Eddy (1991)

Temperatura (°C)	0	10	20	30
Solubilidade do Ar, a (mL/L)	29,2	22,8	18,7	15,7

A fração de ar dissolvido (f), na pressão de saturação (P_a), usualmente assume valores de 0,5 (Metcalf & Eddy, 1991), porém, Wang *et al.* (2010) sugerem que, sob condições apropriadas de saturação, o valor de f pode se assumir como 0,8.

Segundo Wang *et al.* (2005), a quantidade de ar e o método de mistura entre ele e o material a ser flotado são parâmetros fundamentais no projeto de unidades de flotação. Assim, para uma aplicação determinada existe uma quantidade de ar necessária para que a flotação ocorra com sucesso.

O desempenho de uma unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) é principalmente dependente da razão entre a quantidade de ar fornecida ao sistema e a concentração de sólidos suspensos afluente à unidade de flotação. O aumento da razão A/S resulta em um melhor desempenho da unidade de FAD, porém, razões A/S superiores a 0,1 não representam maiores eficiências (Wang *et al.*, 2005).

Wang *et al.* (2010) apresentam razões A/S para diferentes sistemas de tratamento e afluentes com concentrações de sólidos suspensos variáveis. Os referidos autores indicam que, em média,

são adotados valores para A/S de 0,08 e, de acordo com Wang *et al.* (2005), a faixa de valores para a razão A/S varia entre 0,02 e 0,1. Por outro lado, Metcalf & Eddy (1991), indicam que algumas razões A/S , comumente usadas em estações de tratamento de esgoto, para o adensamento de lodo, variam entre 0,005 e 0,060.

3.3. FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso, que permite a adsorção de uma ampla gama de solutos e gases orgânicos e alguns inorgânicos; devido à sua vasta área superficial logra reter quantidades consideráveis de material (Aktas e Çeçen, 2011).

A porosidade de diferentes materiais carbonáceos (cascas de coco, carvões minerais, madeiras, turfas, ossos de animais, algumas sementes, grãos e certos polímeros sintéticos) é aumentada mediante processos de ativação físicos ou químicos. Para Chowdhury *et al.* (2012), a seleção do material carbonáceo influi na estrutura porosa interna, na distribuição de área superficial, na química superficial e no desempenho do carvão ativado.

A carbonização e a ativação são os processos básicos para a produção do carvão ativado; na carbonização, o material é seco, e mediante a ação da temperatura, são removidas substâncias indesejáveis como hidrocarbonetos, obtendo assim o carvão que posteriormente será ativado mediante a reação com vapor entre 900 e 1100°C (ativação física), ou impregnando o material com ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco (ativação química).

A ativação usando vapor de água é o processo mais frequente para a produção do carvão. O controle deste processo é feito mediante o ajuste da temperatura, dado que a porosidade depende diretamente dela e da quantidade de vapor. Este processo confere as propriedades adsorptivas ao carvão, já que é a responsável da formação dos microporos.

A porosidade final de um carvão ativado pode ser classificada pelo tamanho ou diâmetro médio dos seus poros em: microporos primários (<1,2nm), microporos secundários (1,2-2nm), mesoporos (2-50nm) e macroporos (>50nm). Chowdhury *et al.* (2012) indicam que o volume de mesoporos e macroporos é determinante no transporte interno do poluente alvo à área superficial dos microporos, onde acontece a maior parte da adsorção.

Os carvões ativados podem ser caracterizados pelas suas propriedades físicas como o conteúdo de cinzas, a área superficial, a distribuição do tamanho dos poros, o número de iodo, o índice de azul de metileno e a densidade do carvão. No tratamento de água, o carvão ativado pode ser utilizado em duas formas: carvão ativado em pó ou pulverizado (CAP), ou carvão ativado granular (CAG). A Tabela 3.4 apresenta as principais características físicas desses tipos de carvões.

Tabela 3.4: Características físicas típicas dos carvões ativados (Chowdhury *et al.*, 2012).

Porosidade	Área superficial (m ² /g)	Densidade de partícula (kg/m ³)	Densidade aparente seca (kg/m ³)		Diâmetro médio de partícula (mm)	
			CAG	CAP	CAG	CAP
0,5 - 0,8	500 - 1200	600 - 850	300 - 650	200 - 750	0,6 - 3,0	0,01 - 0,03

As impurezas do carvão ativado podem ser medidas pelo seu conteúdo de cinzas. A forma típica de indicar a superfície interna do carvão ativado e a distribuição do tamanho dos poros é a superfície BET, sugerida por Brunauer, Emmett e Teller e é expressa em m²/g. A adsorção de iodo ou azul de metileno são medidas indiretas da microporosidade ou mesoporosidade respectivamente; o número de iodo está relacionado com a quantidade de microporos, enquanto o índice de azul de metileno está relacionado com a mesoporosidade (Brandão e Silva, 2006).

As características físicas e químicas do carvão ativado indicam o comportamento potencial da adsorção, porém, os testes específicos, usando o carvão ativado a ser empregado e o contaminante alvo na água a tratar, conduz a informações mais exatas e precisas (Chowdhury *et al.*, 2012)

O uso das diferentes formas do carvão ativado apresenta certas vantagens e desvantagens. O CAP não pode ser recuperado após o uso e é removido com o lodo gerado no tratamento. O CAG, depois de esgotar sua capacidade adsorvente, pode ser retirado da unidade e reativado para sua reutilização. O CAG é empregado como parte do meio filtrante (filtro adsorvente) ou como uma unidade extra de adsorção, que pode se localizar depois da filtração ou no início do tratamento; essa unidade extra requer custos de implantação e manutenção maiores. O CAP é aplicado na forma de suspensão em diferentes pontos do tratamento convencional, seja na captação, antes ou durante a mistura rápida, ou antes da filtração.

Devido à grande área superficial e à sua capacidade adsorviva, optar pelo carvão ativado como adsorvente é uma alternativa economicamente interessante. Porém, apesar de possuírem grande área superficial, seu potencial para a adsorção do poluente alvo está sujeito à afinidade pela fase sólida das diferentes substâncias presentes na fase líquida; portanto, a adsorção depende fundamentalmente das propriedades do contaminante de interesse e da água bruta.

A adsorção é a acumulação ou concentração de substâncias em uma interface ou superfície, onde a fase de adsorção é denominada adsorvente e a substância a ser adsorvida, adsorvato. Apesar de que a maioria dos compostos orgânicos de interesse no tratamento de água são adsorvíveis pelo carvão ativado, o seu grau de adsorção depende da afinidade física e química entre o adsorvente e o adsorvato.

A adsorção tem duas forças motoras dominantes, as características liofóbicas do soluto ou a afinidade elétrica entre o soluto e o adsorvente. Um soluto liofóbico tem pouca afinidade pelo solvente, no caso, uma substância hidrofóbica é mais facilmente adsorvida em comparação com as substâncias hidrofílicas (Aktas e Çeçen, 2011). Interações de van der Waals ou interações químicas com o adsorvente são resultantes da afinidade elétrica entre o soluto e o adsorvente. Quando a adsorção é induzida por meio das forças de atração de van der Waals, esta é chamada de adsorção física, e se caracteriza por ser reversível e por predominar em temperaturas inferiores a 150°C. As interações químicas entre o soluto e o adsorvente resultam na troca de elétrons entre a superfície e as moléculas do soluto, este tipo de interações acontece em temperaturas superiores a 150°C e a energia de adsorção é maior que as forças de atração de van der Waals; definindo assim a adsorção química (Aktas e Çeçen, 2011). Chowdhury *et al.* (2012) explicam a adsorção física e química de uma maneira mais simples; na adsorção física, adsorvato e adsorvente compartilham seus elétrons, já na adsorção química os elétrons são transferidos.

Para Aktas e Çeçen (2011), a cinética da adsorção está relacionada com a taxa de aproximação ao equilíbrio em um sistema, é governada por diferentes mecanismos de transporte de massa, que dependem das características do adsorvente e do adsorvato.

Os mecanismos de transferência de massa mediante os quais ocorre a adsorção de um composto no carvão ativado, segundo Aktas e Çeçen (2011), Chowdhury *et al.* (2012) são (Figura 3.5):

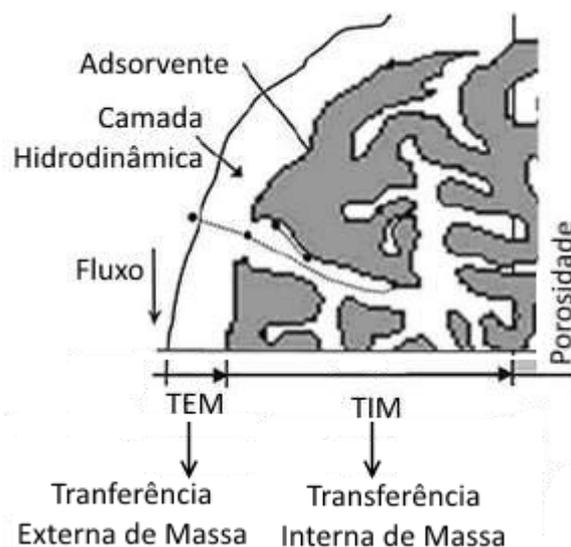


Figura 3.5: Ilustração dos processos de transferência de massa e adsorção no carvão ativado. Adaptado de Chowdhury *et al.* (2012).

1. Advecção: É o transporte do adsorvato desde a massa líquida até a camada hidrodinâmica que envolve a partícula de carvão. Este mecanismo acontece graças à difusão ou à agitação turbulenta da água.
2. Transferência externa de massa (TEM): Nesta etapa o poluente alvo se difunde através da camada hidrodinâmica que envolve a partícula de carvão até a superfície externa desta.
3. Transferência interna de massa (TIM): Nesta fase o adsorvato é levado ao ponto de adsorção na superfície do carvão ativado onde ocorrerá a adsorção.
4. Adsorção: Esse processo é caracterizado pela sua rapidez de reação e não é considerado como limitante na cinética da adsorção em geral.

As transferências interna e externa de massa são processos que ocorrem em série, portanto a fase mais lenta controlará a cinética da adsorção. Em ambas etapas, a força motora é o gradiente de concentração do adsorvato na massa líquida e no interior do poro no equilíbrio. Geralmente, a transferência interna de massa é mais lenta, assim, ela controla a taxa de acumulação do adsorvato. Os processos de difusão superficial nos poros são regulados essencialmente pela estrutura porosa do carvão ativado e as propriedades do adsorvato (Chowdhury *et al.*, 2012).

A presença de outras substâncias na água pode interferir na adsorção de um determinado adsorvato. Moléculas com massa molecular semelhante competem diretamente pelos pontos de adsorção, enquanto moléculas de maior tamanho podem obstruir total ou parcialmente os

microporos, resultando na indisponibilidade de pontos de adsorção ou na diminuição da cinética de adsorção do adsorvato alvo respectivamente (Chowdhury *et al.*, 2012). Na Tabela 3.5 encontram-se os diferentes fatores que podem afetar tanto a cinética como a eficiência da adsorção.

Tabela 3.5: Fatores que influenciam na adsorção em carvão ativado. Adaptado de Aktas e Çeçen (2011)

Fator	Influência
Área superficial do adsorvente	<ul style="list-style-type: none"> • O grau de adsorção é considerado proporcional à área superficial específica, dado que nessa área ocorrerá efetivamente a adsorção
Características físicas e químicas do adsorvato	<ul style="list-style-type: none"> • O aumento da solubilidade do soluto diminui seu grau de adsorção. • O carvão ativado adsorve mais facilmente moléculas apolares. • A geometria molecular afeta a adsorção, compostos aromáticos são adsorvidos com maior facilidade do que compostos alifáticos
pH	<ul style="list-style-type: none"> • A adsorção da maioria de substâncias orgânicas é maior em condições neutras • A diminuição do pH da fase líquida neutraliza as cargas negativas na superfície do carvão, aumentando a adsorção de poluentes orgânicos
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • As reações de adsorção são exotérmicas, portanto um decréscimo na temperatura favorece a adsorção, embora o aumento da temperatura, aumenta as taxas de difusão do soluto através do líquido até os pontos de adsorção
Porosidade do adsorvente	<ul style="list-style-type: none"> • O número de poros, a sua forma e o seu tamanho determinam a capacidade e a taxa de adsorção • A maior parte da adsorção acontece nos microporos, mas a distribuição e o tamanho dos meso e macroporos é fundamental para o transporte do adsorvato até o microporo
Características químicas da superfície	<ul style="list-style-type: none"> • Uma superfície homogênea contribui significativamente na capacidade de adsorção • O surgimento de grupos superficiais de oxigênio pode alterar a acidez, a polaridade, a carga e a hidrofobicidade da superfície reduzindo a capacidade de adsorção

3.3.1.1 *Isotermas de Adsorção*

Após a adição de carvão ativado, a concentração do adsorvato na fase líquida diminuirá em função do tempo, até o adsorvente esgotar a sua capacidade de adsorção; essa condição é denominada de equilíbrio, em que a concentração remanescente do adsorvato na água é a concentração de equilíbrio na fase líquida, e o tempo para alcançar esta condição é o tempo de equilíbrio. A concentração de equilíbrio da fase líquida e o tempo de equilíbrio são influenciados pela dosagem de carvão ativado; outros fatores, como o coeficiente de difusão e a concentração inicial do adsorvato, também influenciam a cinética da adsorção e o tempo de equilíbrio, mas não diretamente a concentração de equilíbrio da fase líquida. Na fase sólida, a concentração de equilíbrio é atingida simultaneamente com a fase líquida, e a sua concentração de equilíbrio aumentará seguindo o balanço de massa da Equação 3.3 (Chowdhury *et al.*, 2012).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{D} \quad \text{Equação 3.3}$$

Com

- q_e = Concentração de equilíbrio na fase sólida
- C_0 = Concentração inicial do adsorvato
- C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida
- D = Dosagem de carvão ativado

A variação da dosagem de carvão ativado e/ou da concentração inicial do adsorvato durante um experimento permite o cálculo da concentração de equilíbrio na fase sólida, assim pode ser estabelecida a relação com a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A relação do equilíbrio de adsorção é conhecida como isoterma, e permite determinar a capacidade adsorptiva do carvão ativado para qualquer concentração do adsorvato na fase líquida (Chowdhury *et al.*, 2012).

Para as isotermas existem vários modelos matemáticos, mas para o tratamento de água, os mais comuns são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir é conceitual e, a partir dele, é derivado o modelo empírico de Freundlich, que tem se mostrado mais acertado e apropriado. Porém, uma das maiores limitações do uso deste modelo, é que este deve ser usado apenas para modelar os dados da concentração do equilíbrio de um ensaio em particular, não podendo ser extrapolado nem usar os seus resultados de forma generalizada (Chowdhury *et al.*, 2012). O modelo de Freundlich está representado pela Equação 3.4 e pela sua forma linearizada na Equação 3.5.

Ao se plotarem os logaritmos dos dados da isoterma de Freundlich, conforme a Equação 3.5, a declividade da reta resultante representa o expoente de Freundlich e o intercepto como eixo das ordenadas é o valor da constante de Freundlich (Figura 3.6b). Na Figura 3.6 podem ser observadas as formas exponencial e linearizada do modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Equação 3.5}$$

Com

- q_e = Concentração de equilíbrio na fase sólida ($\mu g/mg$)
- K_F = Constante de Freundlich ($\mu g/mg$)($L/\mu g$) $^{1/n}$
- C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ($\mu g/L$)
- $1/n$ = Expoente de Freundlich

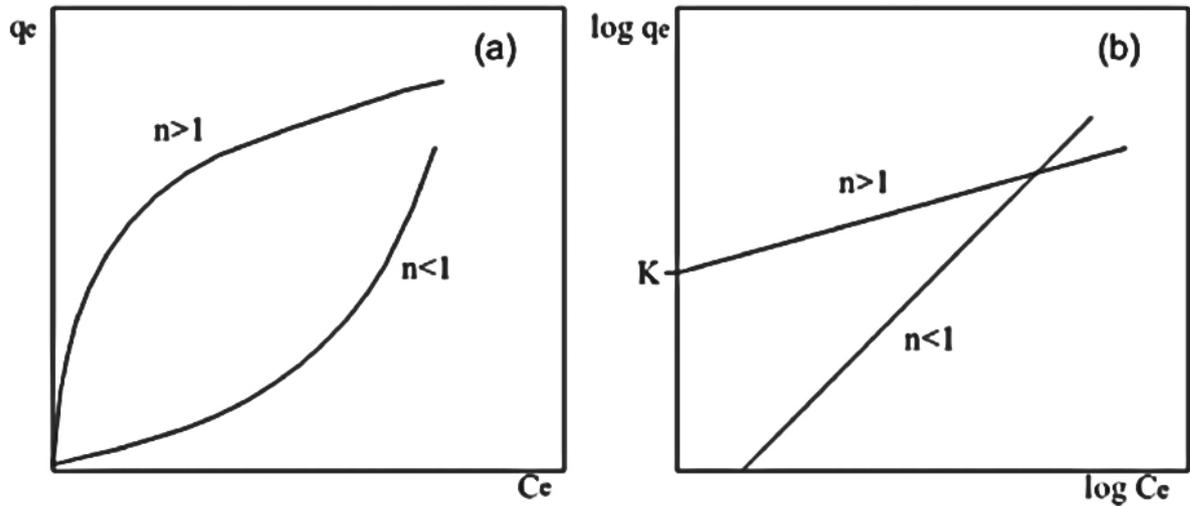


Figura 3.6: Isoterma de Freundlich (a) normal e (b) linearizada (Masschelein, 1992 *apud* Brandão e Silva, 2006).

A equação do modelo de Langmuir está representada pela Equação 3.6 e pela sua forma linearizada na Equação 3.7.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 3.7}$$

Com

- q_e = Concentração de equilíbrio na fase sólida ($\mu g/mg$)
- q_{max} = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida quando a superfície está saturada ($\mu g/mg$)
- b = Constante de Langmuir ($L/\mu g$)
- C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ($\mu g/L$)

O traçado da isoterma de Langmuir consiste na plotagem de C_e/q_e versus C_e . Uma linha reta, traçada sobre esses pontos tem como declividade $1/q_{max}$ e o valor do intercepto com as ordenadas é $1/(q_{max} \cdot a)$. Na Figura 3.7 é ilustrada a isoterma de Langmuir na forma linearizada, de acordo com a Equação 3.7.

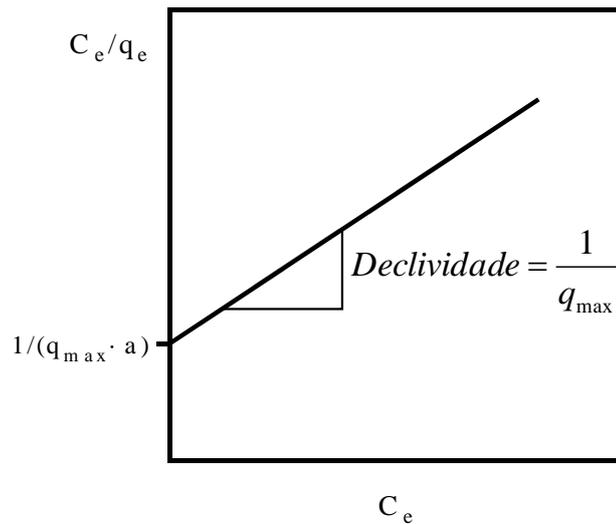


Figura 3.7: Isoterma de Langmuir na forma linearizada

3.3.1.1 Carvão Ativado em Pó (CAP)

A utilização do CAP é interessante devido aos menores custos de implantação, em relação ao carvão ativado granular (CAG), e à sua capacidade de ser empregado para remover poluentes de ocorrência sazonal, embora não seja recuperado nem reativado após o processo adsorptivo. O CAP é empregado no controle periódico de pesticidas e de compostos que conferem sabor e odor; e na remoção de cianotoxinas, de matéria orgânica dissolvida e no controle de subprodutos da desinfecção (Chowdhury *et al.*, 2012).

Diferentes fatores operacionais influenciam o desempenho da adsorção no CAP, por exemplo, quando o tempo de detenção é igual ou superior ao tempo de equilíbrio, o CAP encontra-se saturado e não haverá mais adsorção; também, quando a transferência externa de massa controla a cinética, uma agitação intensa diminui a camada hidrodinâmica que envolve a partícula de carvão, aumentando a cinética global e conseqüentemente diminuirá o tempo de equilíbrio (Chowdhury *et al.*, 2012).

Além dos fatores operacionais, as propriedades do adsorvato e da água bruta também afetam o desempenho do CAP. O incremento da constante de Freundlich para determinado par de CAP e adsorvato resulta no decréscimo da sua concentração no efluente, mas águas contendo matéria orgânica dissolvida interferem na adsorção do poluente alvo. A competição pelos pontos de adsorção, a obstrução irreversível dos poros que diminui a área superficial disponível para a

adsorção, e o aumento da concentração afluyente de matéria orgânica dissolvida são as principais causas da diminuição da eficiência na adsorção do CAP (Chowdhury *et al.*, 2012)

3.4. PROCESSOS COM COAGULAÇÃO QUÍMICA PARA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS

A presença de cianobactérias nos mananciais ocasiona sérios problemas operacionais nas estações de tratamento de água (ETAs) e nos sistemas de abastecimento. A obstrução de filtros, odor e gosto na água tratada, bem como a formação de subprodutos da desinfecção são os principais transtornos vivenciados. As ETAs que devem enfrentar essa situação precisam de novas alternativas de remoção, uma vez que o tratamento convencional não garante uma remoção efetiva tanto das células como das toxinas presentes na água (Di Bernardo e Paz, 2008).

As cianobactérias podem ser consideradas como partículas de baixa densidade, devido a isso, a utilização da FAD (precedida de coagulação e floculação) em águas com elevados teores de cianobactérias, tem se mostrado muito mais efetiva do que a clarificação por sedimentação (Teixeira *et al.*, 2010).

Para melhorar o desempenho e a efetividade do tratamento de água para consumo humano, as cianobactérias devem ser removidas mantendo-se a integridade celular; isto pode ser alcançado com sequências de operações como coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD). Com tudo, esses processos não são suficientes na remoção das cianotoxinas associadas dissolvidas na água, requerendo assim o uso de outras tecnologias, entre elas a adsorção em carvão ativado, para a sua remoção (Teixeira e Rosa, 2006a).

Segundo Teixeira *et al.* (2010), o tratamento convencional com sedimentação não é seguro no que se refere à remoção de cianobactérias e cianotoxinas. Os autores afirmam que o tratamento convencional, usando sedimentação, é ineficiente na remoção das toxinas dissolvidas na água. Durante o processo de sedimentação pode ocorrer envelhecimento das células, conduzindo a danos na parede celular e à consequente liberação das toxinas na água.

Oliveira (2005) comparou a remoção de células de *C. raciborskii* por meio de flotação por ar dissolvido e sedimentação, utilizando água do lago Paranoá inoculada com células de *C.*

raciborskii (10^6 cel./mL) e sulfato de alumínio como coagulante. Em comparação com a flotação, a sedimentação apresentou instabilidade e pouca reprodutibilidade dos resultados; a remoção máxima de clorofila-a foi de 86%, enquanto na flotação foi de 93%, para taxas de aplicação superficial (TAS) de $72 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ em ambos os processos.

Teixeira e Rosa (2006b) também compararam a FAD com a sedimentação, neste caso usando água de torneira inoculada com *M. aeruginosa* com aproximadamente 10^5 cel./mL. Os resultados obtidos são compatíveis com os resultados de Oliveira (2005), observando uma remoção de clorofila-a entre 93 e 98% para a FAD e de 69 a 94% na sedimentação. As taxas de aplicação superficial, tanto para FAD como para sedimentação, não foram informadas pelos autores.

Em relação à sedimentação, a FAD apresenta certas vantagens operacionais. Segundo Reali e Dombroski (1996), a flotação opera bem com flocos menores que aqueles normalmente requeridos para a sedimentação. Segundo Teixeira e Rosa (2006b), para a formação de flocos menores, a etapa de coagulação deve ser efetuada com baixa intensidade da mistura, em combinação com menores tempos de floculação e gradientes de velocidade de floculação maiores. Os flocos formados sob essas condições são mais consistentes e de menor tamanho, favorecendo o desempenho da FAD já que possibilitam a formação de um aglomerado floco/microbolhas de menor densidade.

Oliveira (2005) não avaliou a influência dos parâmetros da coagulação e da floculação sobre a FAD, embora as condições operacionais que utilizou nos ensaios, são concordantes com Teixeira e Rosa (2006b), já que nos ensaios de sedimentação o gradiente de velocidade na floculação foi de 20 s^{-1} durante 25 minutos, enquanto na FAD foi de 50 s^{-1} durante 15 minutos. Teixeira e Rosa (2006b) no seu estudo utilizaram, na sedimentação, 743 s^{-1} durante 2 minutos na coagulação, e 24 s^{-1} durante 15 minutos na floculação; e na FAD, utilizaram 380 s^{-1} durante 2 minutos na coagulação, e 70 s^{-1} durante 8 minutos na floculação.

Reali e Dombroski (1996) estudaram a influência da floculação no desempenho da FAD. Os autores avaliaram diferentes tempos de floculação (2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 e 30 min) e diferentes gradientes médios de velocidade (20, 40, 60, 80 e 100 s^{-1}). Embora o alvo de remoção não eram cianobactérias e sim cor aparente e turbidez; os maiores percentuais de remoção (90% de cor aparente e 86% de turbidez) foram obtidos para tempo de floculação entre 12 e 20 minutos, e

gradientes de velocidade entre 60 e 80 s⁻¹; semelhantes aos utilizados por Oliveira (2005) e Teixeira e Rosa (2006b)

Assis (2006) estudou a remoção de células de *M. aeruginosa* e microcistinas por FAD, em água do lago Paranoá inoculada com 10⁶ cel./mL, utilizando dois coagulantes comerciais diferentes, sulfato de alumínio e cloreto férrico. A TAS utilizada pelo autor foi de 72 m³/(m² · dia) e a taxa de recirculação (TR) de 10%. Ambos coagulantes apresentaram boa remoção de clorofila-a e turbidez. O sulfato de alumínio mostrou melhor desempenho para pH de coagulação 7,0 alcançando 91 e 92% de remoção para clorofila-a e turbidez respectivamente; o cloreto férrico removeu 92 e 91% de clorofila-a e turbidez, respectivamente, no pH de coagulação 5,0. O cloreto férrico propiciou maior estabilidade na FAD, mas requereu dosagens maiores em comparação ao sulfato de alumínio (20 mg/L contra 12 mg/L).

Apesar das observações em relação ao tamanho dos flocos feitas por Reali e Dombroski (1996) e Teixeira e Rosa (2006b), Assis (2006) relatou que em todos os valores de pH de coagulação, o aumento da dosagem de sulfato de alumínio, a partir de a 40 mg/L, diminuía o tamanho dos flocos formados, resultando em remoções menores de clorofila-a.

Teixeira e Rosa (2006b) também avaliaram, em escala de bancada, o desempenho da FAD e da sedimentação, usando coagulantes distintos, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) na remoção de células de *M. aeruginosa*. O PAC, tanto na sedimentação como na FAD, apresentou maior eficiência na remoção de células e menores residuais de clorofila-a, porém, a FAD promoveu maior remoção de clorofila-a (98%) em comparação com a sedimentação (93%).

Oliveira (2005) e Teixeira e Rosa (2006b) relataram nos seus estudos que as dosagens de coagulante para FAD, nas condições ótimas de coagulação, são menores que as dosagens para a sedimentação. Para alcançar a mesma remoção de clorofila-a, Oliveira (2005) empregou dosagens de sulfato de alumínio de 12 mg/L na sedimentação e 3 mg/L na flotação; enquanto Teixeira e Rosa (2006b) usaram 5 mg/L na sedimentação e 3 mg/L na flotação empregando o mesmo coagulante.

Comparada com a sedimentação, a FAD requer menores doses de coagulante para alcançar a mesma remoção. Para o sulfato de alumínio, no pH próximo de 7,0, prevalece o mecanismo de

coagulação por varredura, que é preferido nos processos de sedimentação, já que favorece a formação de flocos robustos e de elevada densidade, mas requer dosagens maiores de coagulante; no entanto, para valores de pH próximos de 5,0, prevalece o mecanismo de coagulação por adsorção e neutralização de cargas, esse mecanismo permite a formação de flocos hidrofóbicos, que facilita a adesão das microbolhas de ar, tornando-os ideais para serem removidos por FAD, e em comparação com o mecanismo de varredura, precisa de menores dosagens de coagulante.

Oliveira (2005) e Assis (2006) obtiveram maiores remoções de células de *C. raciborskii* (Oliveira, 2005) e *M. aeruginosa* (Assis, 2006) em valores de pH de coagulação em torno de 5,0 e 5,5; porém, Teixeira e Rosa (2006a) estudaram a remoção de células de *M. aeruginosa* por flotação seguida de nanofiltração, usando 2 tipos de gases diferentes, ar e uma mistura de CO₂ e ar; ao usarem a mistura de CO₂ e ar, o pH da água foi de 5,6, favorecendo a liberação das microcistinas intracelulares, entretanto a flotação usando ar manteve o pH próximo à neutralidade (7,7) e assim houve uma remoção mais efetiva de células conjuntamente com as microcistinas intracelulares.

Henderson *et al.* (2008) avaliaram a influência da coagulação na remoção por FAD de quatro diferentes espécies de algas, *Asterionella formosa*, *Melosira* sp., *Microcystis aeruginosa*, e *Chlorella vulgaris*. Os referidos autores caracterizaram as células de cada espécie em termos da área superficial, da densidade de carga e da densidade de carga por unidade de área superficial. Como resultado do estudo, os autores observaram que quanto maior a densidade de carga por célula, a dosagem de sulfato de alumínio requerida para uma máxima remoção de células aumentava. Cabe destacar que as dosagens de sulfato de alumínio, reportadas pelos citados autores, foram expressadas como unidade de massa de alumínio por célula (*ng Al/cel*) e não como unidades de massa por unidade de volume como convencionalmente é relatado.

Adicionalmente à caracterização das células, Henderson *et al.* (2008) mensuraram a carga superficial das partículas, após coagulação, mediante medidas de potencial zeta. As análises feitas pelos autores indicaram que a máxima remoção de células, no valor de pH 7,0, foi obtida quando o valor do potencial zeta aproximava-se à neutralidade. As dosagens de sulfato de alumínio, empregadas pelos autores, para atingir valores de potencial zeta próximos da neutralidade variaram entre 0,0028, 0,0057, 0,05, e 0,29 *ng Al/cel* para *M. aeruginosa*, *C. vulgaris*, *A. formosa* e *Melosira* sp., respectivamente.

No estudo de Henderson *et al.* (2008) foi possível verificar que, para o sulfato de alumínio, no valor de pH 7,0, dosagens relativamente superiores às utilizadas para neutralizar as cargas, resultavam em valores de potencial zeta positivos, porém, a eficiência de remoção não foi significativamente alterada, já que, sob essas condições de pH e dosagem, o mecanismo de coagulação predominante muda de neutralização de cargas para varredura.

Segundo Henderson *et al.* (2008), a máxima remoção de células de *C. vulgaris* é independente dos valores de pH de coagulação utilizados, 5,0 e 7,0. A máxima eficiência na remoção destas células foi atingida em ambos os valores de pH quando o valor do potencial zeta, após coagulação, foi próximo da neutralidade.

Dando continuidade ao estudo de Henderson *et al.* (2008), Henderson *et al.* (2010) compararam a coagulação e floculação de células de *M. aeruginosa*, *C. vulgaris*, *A. formosa*, e *Melosira* sp. e a composição da matéria orgânica algogênica para relacionar as suas características físicas e químicas no tratamento. Os resultados mostraram uma região de maior remoção (97,7%) para todos os tipos de células no pH 5,0. Nessa região de maior remoção o potencial zeta foi reduzido a valores próximos de zero. A máxima eficiência de remoção foi atribuída ao mecanismo de neutralização de cargas. No referido estudo, os autores também constataram uma remoção, de 96,8%, ao aplicar altas dosagens de coagulante e sugeriram a varredura como mecanismo predominante de coagulação em tais condições.

Em relação à matéria orgânica algogênica, Henderson *et al.* (2010) indicam que essa pode interferir estéricamente na coagulação, evitando a aglomeração, aumentando as cargas superficiais negativas nas células e formando complexos com os coagulantes metálicos, aumentando assim a concentração residual do coagulante no lodo. Henderson *et al.* (2010) e Pivokonsky *et al.* (2015) explicam que algumas proteínas próprias das cianobactérias podem formar um complexo com o sulfato de alumínio, requerendo uma quantidade maior para a neutralização das cargas que depende das reações de complexação.

A utilização de coagulantes poliméricos tem sido avaliada por autores como Teixeira e Rosa (2006b). Estes autores demonstraram que o coagulante polimérico (PAC) teve melhor desempenho que o sulfato de alumínio. Outros estudos têm demonstrado também, que coagulantes poliméricos naturais são eficientes nos processos de remoção de microalgas e

cianobactérias, assim como outras substâncias de interesse no tratamento de água e de águas residuárias.

A quitina é um polissacarídeo presente no exoesqueleto de crustáceos. A desacetilação da quitina produz quitosana, um polissacarídeo catiônico que, em meio ácido adquire propriedades de troca iônica. O valor do pK_a da quitosana é de aproximadamente 6,5, tornando este polímero completamente protonado em valores de pH próximos de 5,0. Essas propriedades da quitosana, incluindo o seu peso molecular, permitem que seja usada para neutralização e aglomeração de partículas, favorecendo a coagulação e floculação de algumas substâncias dissolvidas e de suspensões coloidais (Roussy *et al.*, 2005a)

García (2011) avaliou a remoção de matéria orgânica, por sedimentação, em escala de bancada, das águas provenientes de 3 rios diferentes e um lago utilizados como mananciais de abastecimento na Nicarágua. O autor comparou o desempenho do sulfato de alumínio e da quitosana como coagulantes e obteve melhores resultados para a quitosana (Tabela 3.6), já que esta atuou tanto como coagulante e auxiliar de floculação, enquanto o sulfato de alumínio unicamente como coagulante; além disso, as dosagens de quitosana foram menores (de 2 a 12 mg/L) em comparação com o sulfato de alumínio (de 10 a 60 mg/L). Para a água do lago, a quitosana não foi tão efetiva como nas águas dos rios devido ao baixo peso molecular das substâncias que conformavam a matéria orgânica, mas ensaios posteriores de adsorção em uma coluna de carvão ativado granular, promoveram uma remoção de cor de 97,9% e turbidez de 98,3%, demonstrando a eficiência do carvão ativado na remoção dessas substâncias de peso molecular menor.

Tabela 3.6: Resultados do estudo de García (2011) para a avaliação da remoção de matéria orgânica usando sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes

PARÂMETROS	PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%)							
	Rio 1		Rio 2		Rio 3		Lago	
	SA	Q	SA	Q	SA	Q	SA	Q
Turbidez	88,5	90,7	79,0	84,4	89,8	93,1	72,9	76,1
Cor	88,1	92,0	86,3	88,5	91,4	92,8	69,2	63,4
UV ₂₅₄	82,9	86,8	77,8	79,7	85,1	87,0	71,1	68,4
COD	77,6	82,4	60,4	66,0	78,3	82,6	63,0	55,6

- SA – Sulfato de Alumínio
- Q – Quitosana
- UV₂₅₄ – Absorbância Ultravioleta a 254 nm
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido

Capelete (2011) também estudou, em escala de bancada, o uso da quitosana na remoção de células de *M. aeruginosa* (10^5 cel./mL) na sedimentação, empregando uma TAS de $5,0 m^3/(m^2 \cdot dia)$. Quando foi usada a quitosana, os residuais de turbidez, clorofila-a, absorvância UV a 254nm e cor aparente foram menores ou próximos aos obtidos com sulfato de alumínio. Para dosagens de sulfato de alumínio entre 4 e 6 mg/L e de quitosana entre 1 e 2 mg/L, a faixa de pH que apresentou melhores eficiências na remoção de turbidez para ambos coagulantes foi de 6,5 a 7,0, confirmando o fato que para os processos de sedimentação, o mecanismo de coagulação por varredura, que ocorre em pH próximo de 7,0 favorece o desempenho.

Kurniawati *et al.* (2014) avaliaram a remoção de 2 microalgas, *Chlorella vulgaris* e *Scenedesmus obliquus*, por flotação por ar disperso (FADi) usando quitosana como coagulante/auxiliar de floculação e saponina como biossurfactante que facilita o processo de flotação. Quando foi utilizada unicamente a saponina, a remoção de ambas algas esteve em torno a 20% para todas as dosagens de saponina (20, 40, 60, 80 e 100 mg/L). Ao combinar uma dosagem fixa de saponina de 20 mg/L com adição de quitosana variável, a remoção das microalgas foi superior a 90%, e a partir da dosagem de quitosana de 5 mg/L não houve aumentos significativos na remoção como pode ser observado na Figura 3.8.

Roussy *et al.* (2005a) estudaram a influência das propriedades da quitosana na coagulação e floculação de suspensões orgânicas de 3 g/L produzidas a partir de cogumelos moídos e peneirados ($< 250 \mu m$). Esses autores observaram uma forte influência do pH de coagulação na remoção de turbidez por sedimentação. A remoção nos valores de pH de 5,0 e 7,0 foi superior em comparação com o pH 9,0 e a dosagem de quitosana requerida para uma remoção de turbidez entre 80 e 90% foi menor para pH 5,0 e aumentou conforme o incremento do valor do pH.

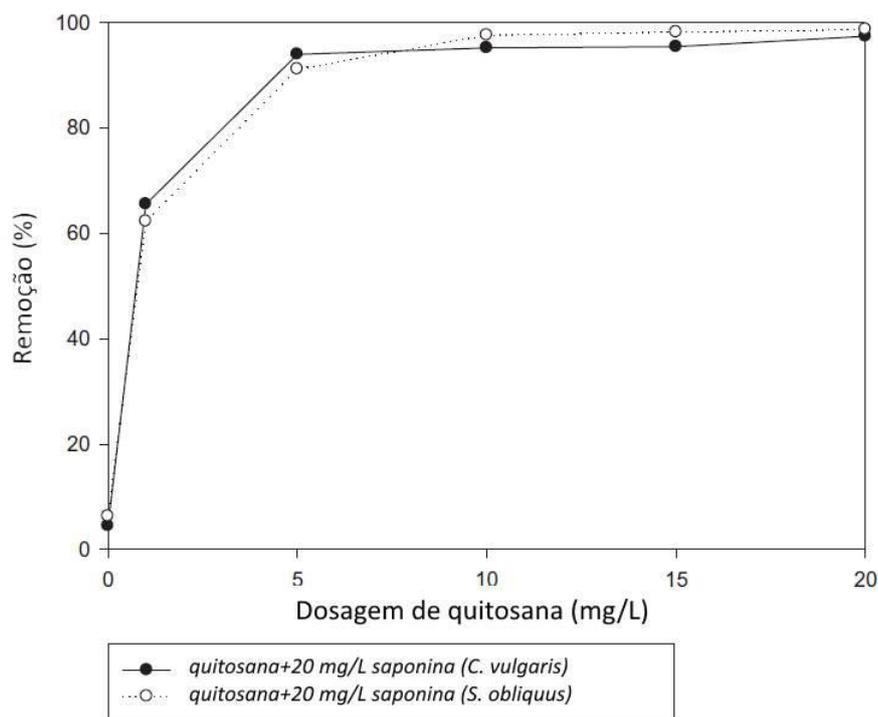


Figura 3.8: Efeitos da dosagem de quitosana com 20 mg/L de saponina na remoção das microalgas estudadas por Kurniawati *et al.* (2014)

Roussy *et al.* (2005a) também indicam que o mecanismo de coagulação prevaiente depende do peso molecular da quitosana, do seu grau de desacetilação e do pH de coagulação. Em pH ácido, o mecanismo de coagulação atuante, no trabalho dos referenciados autores, foi a neutralização de cargas e formação de ponte poliméricos, enquanto em pH neutro, a remoção de turbidez foi atribuída à combinação dos mecanismos de neutralização e formação de pontes poliméricos, e varredura.

Roussy *et al.* (2005b) realizaram um estudo análogo ao trabalho de Roussy *et al.* (2005a), cuja diferença foi a origem das partículas utilizadas para conferir turbidez às águas de estudo. Roussy *et al.* (2005b) utilizaram suspensões de bentonita de 5 g/L e os resultados obtidos são similares ao estudo correlativo. Além dos mecanismos de coagulação expostos por Roussy *et al.* (2005a), Roussy *et al.* (2005b) indicaram um outro mecanismo de coagulação denominado “patching”.

Segundo Salim *et al.* (2011), os polímeros carregados positivamente podem se ligar completa ou parcialmente à superfície das células de microalgas. Quando a ligação do polímero é parcial, outras partes do polímero podem ser ligadas a mais células, formando pontes e uma rede de

polímeros e células de microalgas. Se a adsorção do polímero na superfície da célula é completa, não ficando expostos no meio segmentos de polímero que possam ser adsorvidos na superfície de outras células, este se adsorve na superfície da célula criando cargas positivas locais que atraem outras células carregadas negativamente; este último é o chamado mecanismo de coagulação “patching”. Na Figura 3.9 são ilustrados esquematicamente ambos mecanismos de coagulação.

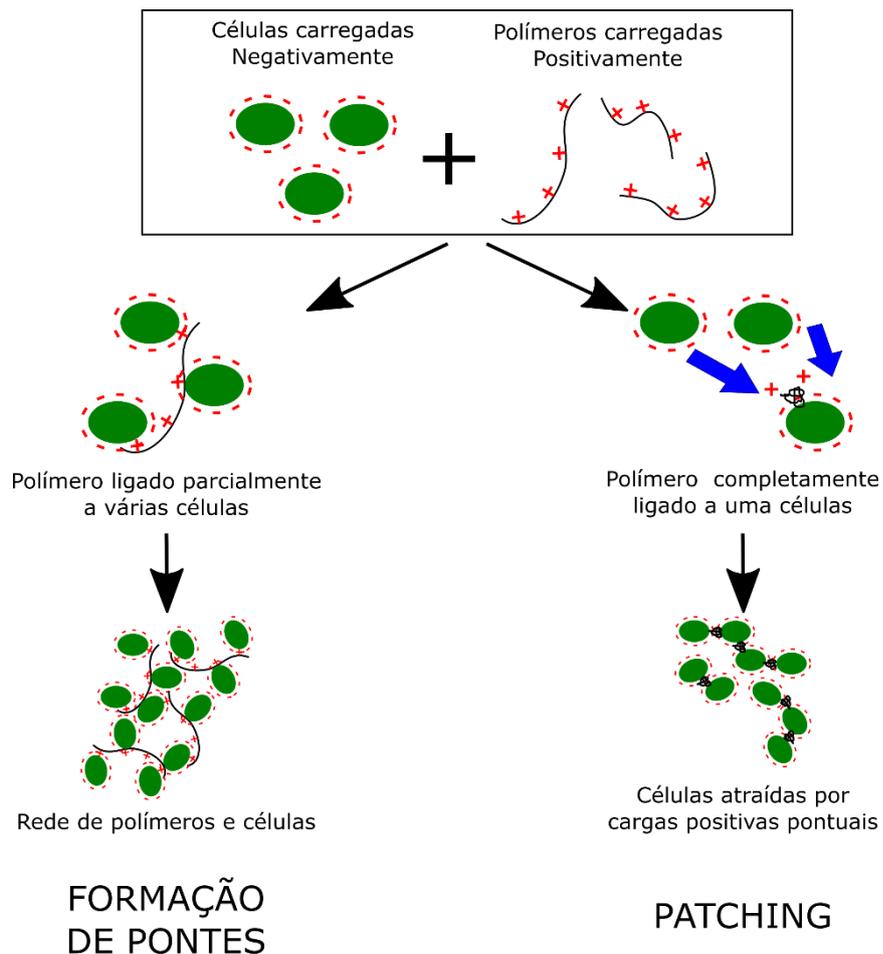


Figura 3.9: Representação esquemática dos mecanismos de coagulação de formação de pontes e “patching”. Adaptado de Salim *et al.* (2011).

A maioria dos estudos de clarificação de água por FAD apontam às taxas de recirculação inferiores a 10% como as mais apropriadas para a eficiência do processo. Os trabalhos de Teixeira e Rosa (2006a) e Teixeira e Rosa (2006b) utilizaram taxa de recirculação de 8% para a remoção de *M. aeruginosa*, obtendo remoções de clorofila-a superiores a 90%. Oliveira (2005) e Assis (2006) usaram a taxa de recirculação de 10%, obtendo também remoções de clorofila-a superiores a 90% para as cianobactérias estudadas, *C. raciborskii* e *M. aeruginosa*, respectivamente.

A morfologia das cianobactérias também é um fator determinante na sua remoção. Teixeira *et al.* (2010) avaliaram a influência da morfologia das células na remoção de duas espécies de cianobactérias por FAD, *Planktothrix rubescens* e *M. aeruginosa*. O estudo revelou maior facilidade de remoção dos filamentos de *P. rubescens* comparada com as células de *M. aeruginosa*. Nos ensaios não foram observados danos nem das células nem dos filamentos. Os residuais de clorofila-a foram menores para os filamentos, e a remoção de clorofila, tanto de filamentos como de células, foi superior a 92% e a remoção de microcistinas intracelulares foi superior a 99% em ambos organismos.

3.4.1. Processos de Adsorção em CAP para a Remoção de Microcistinas e Cilindrospermopsinas

O carvão ativado tem sido amplamente estudado no tratamento de água para a remoção tanto de cianotoxinas como outras substâncias orgânicas e inorgânicas que representam risco para a saúde humana. Brasil (2004) avaliou a remoção de microcistinas usando quatro CAP diferentes, sob duas situações experimentais: i) adição de CAP no material lisado de células de *M. aeruginosa* dissolvido em água destilada, e ii) adição simultânea de CAP e o coagulante policloreto de alumínio (PAC) em água do lago Paranoá enriquecida com material lisado de células de *M. aeruginosa*. Os resultados mostraram que a eficiência do CAP, na remoção de microcistinas, foi reduzida quando o CAP foi adicionado conjuntamente com o coagulante.

Apesar que a distribuição do tamanho de poros dos CAP não era conhecida no estudo de Brasil (2004), houve uma correlação entre os CAP que apresentaram maior número de iodo (indicativo da quantidade de microporos) e os que apresentaram melhor desempenho na remoção de microcistinas. Todavia, Donati *et al.* (1994) *apud* Brasil (2004) indicaram que os mesoporos são mais influentes na adsorção de microcistinas que os microporos. Assim, por causa de que a distribuição do tamanho de poros era desconhecida no estudo de Brasil (2004), a eficiência da adsorção da microcistina não foi atribuída à presença de microporos.

Dixon *et al.* (2011) estudaram a remoção de microcistinas (concentração inicial de 5,9µg/L) e saxitoxinas (concentração inicial de 5,1µg/L) de duas florações de cianobactérias naturais mediante coagulação, adsorção em CAP e ultrafiltração. O coagulante utilizado, policloreto de alumínio (PAC), foi dosado junto com o CAP. O tempo de contato para adsorção foi de 20

minutos, suficiente para atingir residuais de ambas cianotoxinas extracelulares inferiores a $1 \mu\text{g/L}$.

No estudo de Dixon *et al.* (2011) não se apresentou relação entre as propriedades do CAP e a eficiência na remoção das toxinas. Os autores avaliaram 3 combinações diferentes de processos: i) ultrafiltração unicamente, ii) coagulação seguida de ultrafiltração, e iii) adição de coagulante e 20 mg/L de CAP seguido de ultrafiltração. Estas combinações permitiram aos autores observar que a adição de CAP favoreceu a coagulação, já que a remoção de células, e consequentemente saxitoxinas intracelulares, aumentou de 46%, quando houve coagulação e ultrafiltração, para 74% quando o coagulante e o CAP foram adicionados simultaneamente.

Dixon *et al.* (2011) não relataram interferência da adição conjunta de coagulante e CAP na adsorção de saxitoxinas, porém, a adsorção de microcistinas foi afetada pela adição conjunta de coagulante e CAP. A interferência na adsorção de microcistinas foi atribuída às características da água, que diferiram da água utilizada para as saxitoxinas. A alta turbidez da água (429 uT) e à densidade de *M. flos-aquae* (10^8 cel/mL) foram as principais causas deste comportamento, pois os flocos poderiam ter encapsulado as partículas de CAP, evitando a adsorção das microcistinas

Ratnayake *et al.* (2012) desenvolveram um estudo em escala real usando uma ETA localizada em Sri Lanka, para avaliar o desempenho das operações unitárias da ETA em que a água bruta apresentava concentrações de microcistinas dissolvidas entre 15 e $20 \mu\text{g/L}$. Na pesquisa foi estudada a eficiência de quatro diferentes combinações de processos na remoção de *M. aeruginosa* e microcistinas, assim como compostos orgânicos dissolvidos que conferem sabor e odor à água. As combinações de processos avaliadas incluíram pré-cloração, adsorção em CAP, flotação por ar dissolvido (FAD), filtração e desinfecção. As combinações de processo estudadas podem ser observadas na Figura 3.10.

Usando policloreto de alumínio como coagulante e variando as dosagens de CAP entre 0 e 500 mg/L , os autores encontraram que unicamente quando foi usado CAP, com tempo de contato de 20 minutos, a microcistina não foi detectada na água tratada, e a dosagem de CAP ótima, em termos de remoção de DQO, foi fixada em 100 mg/L . O pior desempenho relatado pelos autores foi quando se empregou somente a pré-cloração como etapa precedente à

coagulação, devido à lise celular que aumentou a concentração de microcistinas ao longo do tratamento

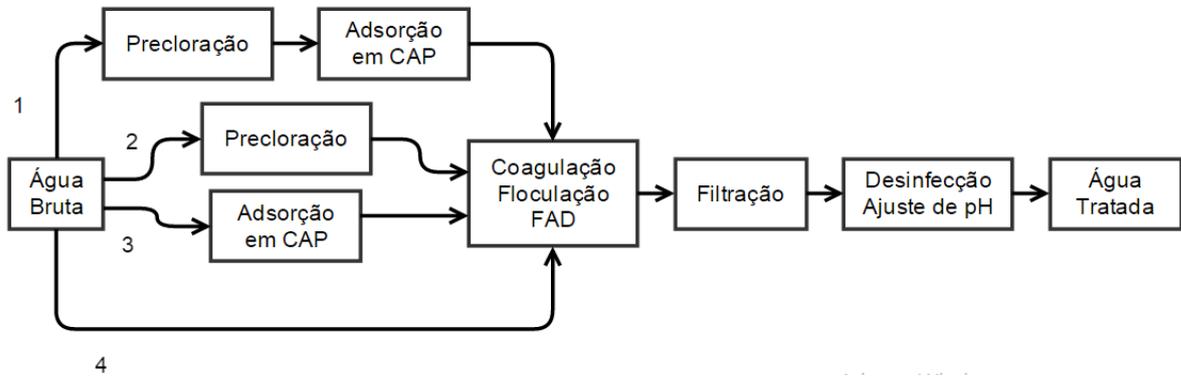


Figura 3.10: Combinação de sequências de operações unitárias utilizadas por Ratnayake *et al.* (2012) no seu trabalho

Em relação a adsorção de cilindropermopsinas, Ho *et al.* (2008) avaliaram a adsorção de cilindropermopsinas diluídas em água de um reservatório australiano. Os autores usaram 2 CAPs diferentes: um de origem mineral ativado com vapor e outro de madeira ativado quimicamente. Os resultados mostraram que ambos CAP, aparentemente, tinham uma capacidade adsortiva similar para as cilindropermopsinas (Figura 3.11). Também, a concentração inicial de cilindropermopsinas variou entre 2,7 e 37,4 µg/L evidenciou que, para essa faixa, a adsorção de cilindropermopsinas foi independente da concentração inicial.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich estimados e as características físicas de cada CAP utilizado por Ho *et al.* (2008) são exibidos na Tabela 3.7 e na Tabela 3.8, respectivamente. Estes autores observaram que o CAP que proporcionou menores percentuais de cilindropermopsina residual na água de estudo (características mostradas na Tabela 3.9), apresentava volume de microporos, área superficial BET e valores da constante de Freundlich maiores.

Tabela 3.7: Parâmetros da isoterma de Freundlich para os CAPs utilizados por Ho *et al.* (2008)

	$K_F \left((\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n} \right)$	$1/n$
CAP A	0,17	0,02
CAP B	0,13	0,05

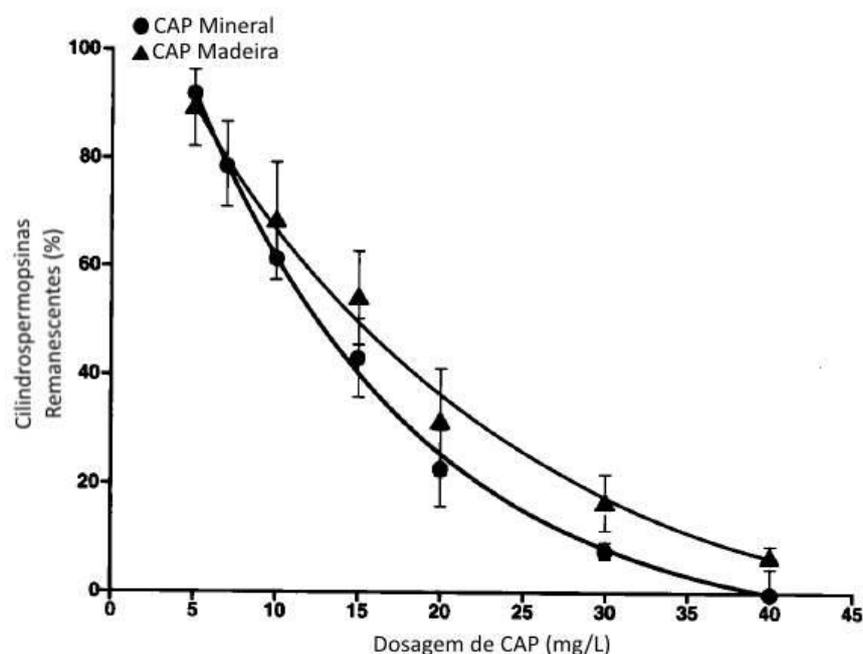


Figura 3.11: Resultados da adsorção de cilindrospormopsinas obtidos por Ho *et al.* (2008)

Tabela 3.8: Características principais dos CAPs utilizados por Ho, *et al.* (2008)

	CAP A	CAP B
Material	Mineral	Madeira
Método de Ativação	Vapor	Ácido Fosfórico
Tamanho efetivo (μm)	23	21
Área Superficial BET (cm^2/g)	1208	519
Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	9,5	3,0
Volume de Microporos Primários (cm^3)	0,160	0
Volume de Microporos Secundários (cm^3)	0,160	0,098
Volume de Mesoporos (cm^3)	0,190	0,011
Volume de Macroporos (cm^3)	0,017	0,162

Tabela 3.9: Características das águas de estudo utilizados por Ho, *et al.* (2008) para os ensaios de cinética da adsorção

	CAP A	CAP B
Origem	Reservatório Hope Valley	
Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)	10,2	10,2
Absorbância $UV_{254\text{nm}}$ (cm^{-1})	0,325	0,325
pH	7,9	7,9
Concentração inicial de cilindrospormopsinas ($\mu\text{g/L}$)	21,7	6,4

Ho *et al.* (2008) observaram interferência na adsorção das cilindrospormopsinas, devida à presença de matéria orgânica na água ($\text{COD} = 10,2 \text{ mg/L}$ e $UV_{254\text{nm}} = 0,325 \text{ cm}^{-1}$), que resultou na necessidade de usar altas dosagens de CAP (até 40 mg/L).

As interações entre as moléculas de soluto e as moléculas do solvente e íons presentes em solução podem resultar na modificação do tamanho das moléculas do soluto. Essa alteração no tamanho pode favorecer a adsorção, permitindo às moléculas de soluto alcançar os sítios de adsorção (Ho *et al.*, 2008; Sathishkumar *et al.*, 2010)

Ho *et al.* (2011) analisaram a remoção de cilindrospermopsinas e microcistinas por adsorção em CAP simulando condições que podem ser praticadas pelas ETAs. As dosagens de CAP avaliadas foram 5, 10, 25, 50 e 100 mg/L, e a concentração de toxinas nas águas de estudo foi de 20 µg/L. Os dois tipos de CAP testados foram eficientes na remoção de cilindrospermopsinas e microcistinas nas duas águas de estudo utilizadas; entretanto o carvão com menor tamanho de partícula exibiu melhores resultados. As dosagens de 25 e 50 mg/L foram suficientes para alcançar o limite de 1µg/L. Ainda foi verificado que o uso de tempos de contato diferentes (30, 45 e 60 minutos), não influenciou de forma significativa na remoção das toxinas.

Ho *et al.* (2011) também observaram que a remoção de matéria orgânica abrangeu uma ampla variedade de pesos moleculares, e aumentou com a elevação da dosagem de CAP aplicada. Para os autores, essa abrangência permitiu que a matéria orgânica, para este caso, não interferisse significativamente na adsorção das cianotoxinas. Os CAPs utilizados por Ho *et al.* (2011) apresentaram ampla distribuição de tamanho de poro, motivo pelo qual, estes autores, indicaram abrangência na remoção de matéria orgânica e pouca interferência na adsorção de cianotoxinas.

Os resultados das pesquisas realizadas, até o momento, demonstram a eficácia da FAD para a remoção de células de cianobactérias, porém, os estudos sobre remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* são escassos, como também são poucos os estudos relacionados com a remoção das cilindrospermopsinas dissolvidas na água. A escassez dos trabalhos com foco na remoção de cilindrospermopsinas, unido à necessidade de combinar a remoção da toxina dissolvida com a remoção das células, motivaram o desenvolvimento do presente trabalho, que teve como foco principal avaliar a eficiência do processo combinado de FAD e adsorção em CAP na remoção tanto das células como das cilindrospermopsinas dissolvidas na água.

4. METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB. Para atingir os objetivos propostos, o estudo dividiu-se em 3 etapas metodológicas.

Na primeira etapa experimental foram construídos os diagramas de coagulação a partir de ensaios de testes de jarros, adaptados para flotação, usando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. O intuito desta etapa foi escolher as melhores condições de coagulação (pH e dosagem de coagulante) que serviram para selecionar um pH aproximado no qual se desenvolveram os testes de capacidade adsortiva da próxima etapa.

Na segunda etapa experimental foram selecionados dois carvões ativados pulverizados (CAPs), para os quais determinaram-se o número de iodo e ponto de carga zero. Em seguida, foi avaliada a capacidade adsortiva destes carvões. O CAP que apresentou melhor desempenho na adsorção das cilindropermopsinas foi usado na terceira etapa experimental.

Por último, na terceira etapa experimental, avaliou-se a influência dos parâmetros de projeto: taxa de aplicação superficial e taxa de recirculação na eficiência da remoção de células de *C. raciborskii* e cilindropermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado.

4.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas analíticas que foram utilizadas em todo o desenvolvimento experimental encontram-se na Tabela 4.1. Os limites de detecção e a precisão destas técnicas são apresentadas na Tabela 4.2

4.2. CULTIVO DE *Cylindropermopsis raciborskii* E OBTENÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINAS

As células de *C. raciborskii* foram cultivadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB. A cepa cultivada é produtora de

cilindrospermopsinas. As condições da sala de cultivo foram controladas, com uma temperatura de 24°C, um foto-período de 12 h ao longo do tempo de crescimento do cultivo. Os cultivos de cianobactérias do LSA podem ser observados na Figura 4.1.

Tabela 4.1: Técnicas analíticas para avaliar os diferentes parâmetros

Parâmetro	Método	Procedimento
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Procedimento 2320 do Standard Methods (APHA, 1999)
Turbidez (uT)	Nefelométrico	Procedimento 2130 do Standard Methods (APHA, 1999)
Cor Aparente	Espectrofotométrico	Procedimento 2120C do Standard Methods (APHA, 1999)
pH	Potenciométrico	Medida direta com pHmetro
Absorbância UV (cm ⁻¹)	Absorção UV	Procedimento 5910 do Standard Methods (APHA, 1999)
Clorofila-a (µg/L)	Espectrofotométrico	Filtração da amostra, extração da clorofila-a com etanol (Nusch, 1980) e medição da absorbância em comprimentos de onda de 750 nm e 665 nm com correção de turbidez
Densidade de Células (cel./mL)	Microscopia Óptica	Procedimento 10200F do Standard Methods (APHA, 1999)
Condutividade (µmS/cm)	Condutância	Procedimento 2510B do Standard Methods (APHA, 1999)
Concentração de Cilindrospermopsinas (µg/L)	ELISA	Procedimento indicado pelo fabricante (ABRAXIS, 2014)
Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Procedimento indicado pelo fabricante (Malvern 2016)

O cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* é unialgal empregando o meio de cultura ASM-1. A densidade de células na fase de crescimento exponencial para essa cepa da *C. raciborskii* foi de aproximadamente 10⁷ células/mL.

O repique do cultivo foi feito a cada 15 dias, garantindo a saúde do mesmo e volume suficiente para cada uma das etapas experimentais; o meio de cultura foi preparado, com pH ajustado entre 7,00 e 8,00 e esterilizado. A proporção volumétrica de inóculo/meio utilizada foi de 10%.

Uma vez efetuado o repique, o novo cultivo é alocado na sala de cultivos do LSA. Após 15 dias da repicagem, quando o cultivo atingia a fase exponencial do crescimento, e previamente aos ensaios que envolviam a utilização do cultivo, era realizada a contagem de células para determinar a densidade celular.

Tabela 4.2: Limites de detecção e precisão das técnicas analíticas utilizadas para avaliação dos parâmetros estudados.

Parâmetro	Limite Mínimo	Limite Máximo	Precisão
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	10	500	±1
Turbidez (uT)	0,00	99,90	±0,01
Cor Aparente (PtCo APHA)	0	500	±1
pH	0,01	13,99	±0,01
Absorbância UV (cm ⁻¹)	Sem limites especificados		±0,001
Clorofila-a (µg/L)	0,00	Sem limite especificado	±0,01
Densidade de Células* (cel./mL)	0	800	±8
Condutividade (µmS/cm)	0,0	19900000,0	±0,1
Concentração de Cilindrospermopsinas (µg/L)	0,5	2,0	±0,1
Potencial Zeta (mV)	Sem limitações efetivas		

* Limites estabelecidos para contagem de células de *C. raciborskii* considerando (i) amostra com diluição de 1X e (ii) tricoma médio formado por 8 células

A obtenção das cilindrospermopsinas foi realizada pela lise das células de *C. raciborskii* mediante o processo de gelo e degelo 3 vezes consecutivas do cultivo na fase de crescimento exponencial. Dessa forma, eram liberadas tanto as cilindrospermopsinas como outros compostos orgânicos intracelulares na água. Posteriormente, o cultivo lisado era filtrado usando filtro de papel, seguido por filtração em membrana de fibra de vidro de 0,7 µm e finalmente filtração em membrana de éster de celulose de 0,45µm, que garantiram a remoção dos fragmentos de células.

4.3. ÁGUAS DE ESTUDO

Para o desenvolvimento do trabalho experimental, foram utilizadas quatro águas de estudo. Três das águas de estudo (AE1, AE3 e AE4) tiveram como matriz a água do lago Paranoá (Brasília, DF), e a água de estudo restante (AE2) teve como matriz água deionizada. As características e composição dessas águas de estudo são listadas a seguir na Tabela 4.3.



Figura 4.1: Culturas de cianobactérias dentro da sala de cultivo do LSA

Tabela 4.3: Características das quatro águas de estudo utilizadas

Água de Estudo	Matriz	Células de <i>C. raciborskii</i>	Extrato de Cilindropermopsinas
AE1	Água Lago Paranoá	Adição de cultivo correspondente a 10% do volume da água de estudo	-
AE4	Água Lago Paranoá		Adição de extrato filtrado em membrana de ésteres de celulose de 0,45 μm correspondente a 2,5% do volume da água de estudo
AE2	Água Deionizada	-	
AE3	Água Lago Paranoá filtrada em membrana de ésteres de celulose de 0,45 μm	-	

- Água de Estudo 1 (AE1): Preparada usando como matriz de água do lago Paranoá, inoculada com células de *C. raciborskii* na fase exponencial de crescimento. O cultivo inoculado correspondia ao 10% da água de estudo e a densidade celular desta água de estudo era de aproximadamente 10^6 células/mL.

- Água de Estudo 2 (AE2): Composta pelo material lisado e filtrado, conforme ao procedimento de obtenção de cilindrospermopsinas descrito na seção 4.2. Este material lisado apresentava uma alta concentração de cilindrospermopsinas, e com o intuito de trabalhar com a concentração fixa de cilindrospermopsinas de 100 a 200 µg/L, o material lisado e filtrado era diluído em água deionizada.
- Água de Estudo 3 (AE3): Assim como a AE2, era composta pelo material lisado e filtrado, porém, a diluição era feita com água base do lago Paranoá (Brasília/DF). A água proveniente do lago Paranoá, usada para diluição, foi filtrada em filtro de papel, em seguida, em membrana de fibra de vidro de 0,7 µm e por último em membrana de éster de celulose de 0,45µm. Assim a matéria orgânica presente nesta água era unicamente matéria orgânica dissolvida.
- Água de Estudo 4 (AE4): De forma similar à AE3, era composta pelo material lisado e filtrado, a diluição também era feita em água do lago Paranoá (Brasília/DF) sem as filtrações realizadas na AE3. Adicionalmente, essa água foi inoculada com células de *C. raciborskii* em fase de crescimento exponencial. A densidade celular era de aproximadamente 10⁶ células/mL.

4.4. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Com base na construção dos diagramas de coagulação, determinou-se a dosagem e o valor de pH de coagulação, que forneceram a maior eficiência de remoção, e foram usados na próxima etapa metodológica. O desempenho da quitosana como coagulante foi comparado com o sulfato de alumínio, devido a que o sulfato de alumínio é um coagulante amplamente utilizado nas estações de tratamento de água (ETAs) no Brasil.

4.4.1. Preparação dos Coagulantes

A quitosana foi fornecida na forma pulverizada pela Sigma-Aldrich. A quitosana apresenta grau de desacetilação de 0,75-0,85 e baixo peso molecular, na faixa de 50-190 kDa. A quitosana é insolúvel em água e completamente solúvel em soluções de alguns ácidos, como por exemplo ácido acético, nítrico, clorídrico, perclórico ou fosfórico (Janegitz *et al.*, 2007). Assim, a solução de quitosana foi preparada em uma solução de ácido clorídrico, seguindo o

procedimento empregado por García (2011), ou seja: dissolução de 1,0 grama de quitosana em 100 mL de ácido clorídrico 0,1M; a suspensão era mantida sob agitação durante 12h para alcançar a completa solubilização da quitosana. Após a solubilização da quitosana, o volume da solução era completado para um litro com água deionizada. A concentração final do HCl era 0,01M, e a concentração de quitosana de 1g/L. Um mililitro (1mL) dessa solução, ao ser adicionado em 2 litros de água, volume usado em um jarro do floteste de bancada, representava uma dosagem de quitosana de 0,5 mg/L.

O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(14-18) \text{H}_2\text{O}$; PA) sólido era dissolvido em água deionizada, perfazendo uma solução cuja concentração era de 3,68g/L. Um mililitro (1mL) dessa solução de sulfato de alumínio, ao ser adicionado em 2 litros de água, volume usado em um jarro do floteste de bancada, representa uma dosagem de sulfato de alumínio de 1 mg/L.

4.4.2. Ensaio para a obtenção dos Diagramas de Coagulação

O procedimento experimental foi baseado nas recomendações de Di Bernardo *et al.* (2002) para ensaios em floteste. Nesta etapa foi avaliada, no floteste de bancada (Nova Ética, modelo 218/LDB) (Figura 4.2), a eficiência de remoção de turbidez, cor aparente e absorvância UV a 254nm, utilizando dosagens variáveis de ambos coagulantes. Os valores de pH de coagulação que foram avaliados estiveram na faixa de 5,00 a 7,50; variando de 0,50 em 0,50. O controle do pH foi feito utilizando NaOH 0,25M como alcalinizante e HCl 0,06M como acidificante. Estes ensaios foram feitos em duplicata usando a água de estudo AE1.

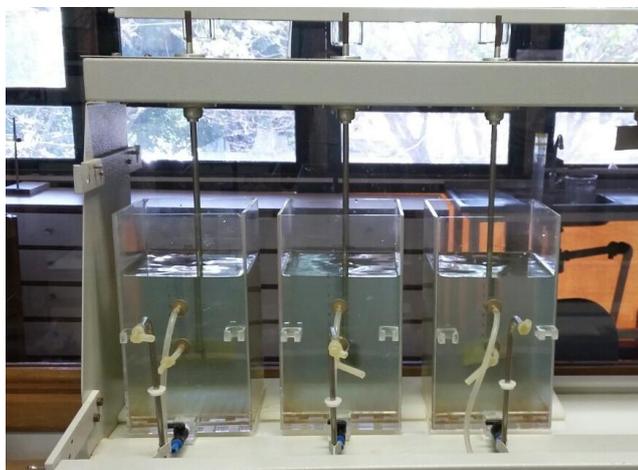


Figura 4.2: Floteste de bancada usado para a construção dos diagramas de coagulação

A faixa de dosagens de quitosana foi definida com base no trabalho de Kurniawati *et al.* (2014), que avaliaram a remoção de microalgas por flotação por ar disperso usando quitosana e saponina. Os autores estudaram diferentes dosagens de quitosana, variando de 0 a 20 mg/L, e observaram que a partir de 5 mg/L a eficiência na remoção de microalgas não melhora significativamente (Figura 3.8). Portanto, a faixa de dosagens selecionada para os ensaios foi de 0,0 a 5,0 mg/L, com intervalo de dosagem de 0,5 mg/L.

As dosagens de sulfato de alumínio variaram de 0,0 a 30,0 mg/L, a mesma faixa utilizada no estudo realizado por Oliveira (2005), e o intervalo de dosagem foi 3 mg/L. As Figura 4.3 e Figura 4.4 ilustram as condições de coagulação testadas para a obtenção dos diagramas de coagulação, usando quitosana e sulfato de alumínio, respectivamente.

Quitosana	pH	Dosagens Testadas (mg/L)										
		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	5,00	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	5,50	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	6,00	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	6,50	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	7,00	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	7,50	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Figura 4.3: Condições de coagulação (pH e dosagem) para a construção dos diagramas de coagulação usando quitosana

Sulfato de Alumínio	pH	Dosagens Testadas (mg/L)										
		0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	5,00	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	5,50	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	6,00	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	6,50	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	7,00	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
	7,50	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0

Figura 4.4: Condições de coagulação (pH e dosagem) testadas para a construção dos diagramas de coagulação usando sulfato de alumínio

Os gradientes de velocidade para a mistura rápida foram selecionados com base nas indicações feitas por Amirtharajah (1989) *apud* Aisse *et al.* (2001). Para os referidos autores, gradientes de mistura rápida elevados não são apropriados quando são utilizados polímeros orgânicos como coagulantes, já que, à diferença dos coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio, existe a possibilidade de ruptura dos flocos e reestabilização das cargas das partículas. Os autores também indicam que, quando são usados polímeros orgânicos, os gradientes de mistura rápida recomendados e os tempos de coagulação variam entre 400 e 650 s⁻¹ com tempos de 30 a 60 s.

Devido ao fato de que foram usados 2 coagulantes diferentes, um inorgânico e um polímero orgânico, o gradiente de mistura rápida devia ser compatível com ambos coagulantes, assim o gradiente de mistura rápida foi 700 s⁻¹, um valor ligeiramente superior às recomendações para polímeros orgânicos, mas também um pouco inferior ao normalmente utilizado com o sulfato de alumínio. O tempo adotado para a coagulação foi de 30 s.

Quanto à etapa de mistura lenta, Aisse *et al.* (2001) indicam que, normalmente, o tempo de floculação adotado varia entre 12 e 20 minutos e os gradientes de mistura lenta variam entre 70 e 150 s⁻¹. O gradiente de mistura lenta empregado neste trabalho foi de 50 s⁻¹, um pouco inferior à recomendação de Aisse *et al.* (2001), porém é o mesmo valor que foi praticado nos estudos de Oliveira (2005) e Assis (2006). O tempo de floculação foi de 15 minutos, valor compreendido na faixa de tempos indicada anteriormente por Aisse *et al.* (2001). Na Tabela 4.4 são apresentados os valores dos parâmetros para mistura rápida e lenta utilizados.

Tabela 4.4: Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação

Unidade	Gradiente de Velocidade	Tempo de Detenção
Coagulação	700 s ⁻¹	30 segundos
Floculação	50 s ⁻¹	15 minutos

O objetivo desta etapa não foi a avaliação da influência da taxa de aplicação, e sim a obtenção das condições ótimas de coagulação (pH e dosagem de coagulante). Portanto, a taxa de aplicação superficial utilizada em esta etapa foi conservadora, de 72 m³/m²·dia; essa taxa equivale a uma velocidade de flotação de 5 cm/min e foi selecionada com base nos trabalhos de Oliveira (2005) e Assis (2006).

Os diagramas de coagulação foram construídos mediante interpolação dos dados experimentais adotando o método de Krigagem, utilizando o software Surfer 8.0.3, da Golden Software Inc.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS E ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os CAPs avaliados foram selecionados com base no trabalho de Costa *et al.* (2012). No referido estudo, os autores utilizaram 6 CAPs, de origem e características diferentes, para avaliar a adsorção de cilindropermopsinas dissolvidas em água destilada. Um dos CAPs era importado, o outro era de grau analítico e os restantes 4 CAPs foram produzidos por distintos fabricantes brasileiros.

O objetivo do trabalho foi avaliar os carvões fabricados no Brasil, portanto, dos 4 carvões fabricados industrialmente e a partir dos resultados de capacidade adsorptiva dos carvões relatada por Costa *et al.* (2012), selecionaram-se 2 que apresentaram desempenho satisfatório na adsorção de cilindropermopsinas.

Os carvões selecionados foram nomeados como CAP 1 e CAP 2, sendo o CAP 1 de origem vegetal, produzido a partir de madeiras de pinheiro e o CAP 2 de origem betuminoso. A escolha de dois carvões produzidos a partir de matérias-primas distintas foi feita com o intuito de verificar se a origem da matéria-prima influencia na capacidade de adsorção da cianotoxina. As características dos CAPs descritas por Costa, *et al.* (2012) estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Características dos CAPs utilizados. Fonte: Costa *et al.* (2012)

	CAP 1	CAP 2
Número de Iodo (mg/g)	691	687
Índice de Azul de Metileno (mg/L)	134	50
Área Superficial BET (m ² /g)	904,8	609,4
Volume total de Microporos (cm ³ /g)	1,24	0,84
Volume de Microporos Primários (cm ³ /g)	1,00	0,72
Volume total de Mesoporos (cm ³ /g)	0,34	0,26
Volume total de Macroporos (cm ³ /g)	0,04	0,03
Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	7,5	8,5

Apesar de que os CAP 1 e CAP 2 já foram caracterizados, o número de Iodo e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram determinados novamente, com o intuito de verificar a estabilidade dos CAPs e a conservação das suas propriedades ao longo do tempo.

Seguidamente foram efetuados ensaios de adsorção, com vista a escolher o carvão que apresentava melhor desempenho na remoção de cilindrospermopsinas. Após a seleção do carvão ativado mais apropriado para a adsorção de cilindrospermopsinas, este foi empregado na terceira etapa experimental.

4.5.1. Número de Iodo

O número de iodo é um indicativo da microporosidade do carvão; esta análise é baseada no tamanho da molécula de iodo, que é de aproximadamente 0,27 nm, permitindo que seja facilmente adsorvida pelos microporos do carvão ativado, que em média têm diâmetro de 2 nm.

O procedimento para a determinação do número de iodo seguiu a norma NBR 12073 da ABNT (1991) e foi efetuado em duplicata para cada CAP.

4.5.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero representa o pH no qual a carga superficial total do carvão ativado é nula. Carvões ativados com $pH_{PCZ} < 7$ são considerados carvões ácidos, e os carvões cujo $pH_{PCZ} > 7$ são básicos.

A determinação do ponto de carga zero foi baseada na metodologia empregada por Moreno-Castilla *et al.* (2000). Em 20 mL de água deionizada, isenta de CO_2 , foi adicionada 1,0g de carvão ativado. Essa suspensão foi submetida a subpressão de -600 mmHg durante 12 h para retirar o ar dos interstícios do carvão e garantir que a água entre em contato com toda a superfície. Após esse tempo, a suspensão foi mantida sob agitação durante 7 dias, usando um agitador orbital marca VWR Scientific (Orbital Shaker 98001) (Figura 4.5), em temperatura controlada de 25°C e velocidade de rotação de 300 rpm. As bocas dos erlenmeyers foram cobertas com filme PVC para evitar evaporação da água e diariamente era verificado que não houvesse carvão aderido na parede do recipiente fora do seio do líquido. O valor de pH

determinado, após os 7 dias de agitação da suspensão, foi o ponto de carga zero do carvão. Esse ensaio foi feito em triplicata.

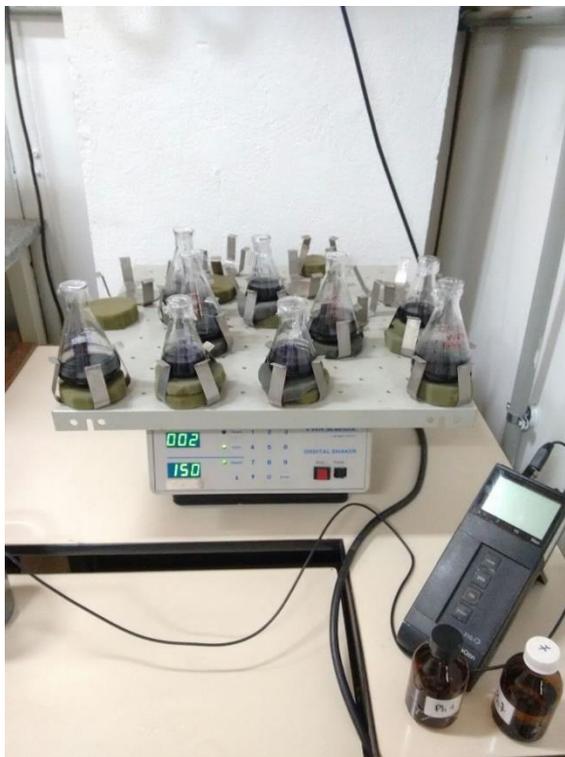


Figura 4.5: Agitador orbital usado para a determinação do ponto de carga zero

4.5.3. Ensaios de Adsorção

Nos ensaios de adsorção dos CAPs foram utilizadas as águas de estudo AE2 e AE3, preparadas usando água deionizada e água do lago Paranoá filtrada em membrana de $0,45 \mu m$, ambas com adição de extrato de cilindrospermopsinas, também filtrado em membrana de $0,45 \mu m$ (seção 4.3). A utilização destas águas de estudo teve como objetivo avaliar a influência das substâncias presentes na água do lago Paranoá na adsorção das cilindrospermopsinas pelos CAPs. O valor de pH adotado nesses ensaios foi selecionado com base no pH de coagulação para quitosana e sulfato de alumínio que forneceram as maiores remoções de turbidez e cor aparente, definido com base nos diagramas da seção 4.4.

O ensaio de adsorção não foi repetido, já que o material disponível para a quantificação de cilindrospermopsinas não permitiu a realização de análises adicionais.

Os CAPs eram preparados 24 h antes da utilização nos ensaios. A preparação consistia na secagem inicial das amostras de carvão durante 3 h a $130\pm 5^{\circ}\text{C}$, posteriormente na preparação de uma suspensão homogênea de CAP de 1 mg/mL em água deionizada e isenta de CO_2 . Essa suspensão era colocada em um dessecador acoplado a uma bomba a vácuo e mantida sob condição de subpressão de -600mmHg durante 12 horas. Esse procedimento permitiu que os poros dos CAPs entrassem em contato com a água, retirando todo o ar, e facilitando o transporte das cilindropermopsinas para os sítios de adsorção.

As dosagens de CAP foram realizadas a partir de alíquotas da suspensão preparada, por exemplo, uma dosagem de CAP de 10 mg/L em um volume de 500 mL era obtida pela adição de uma alíquota de 5 mL nesse volume.

Uma vez executado o ensaio, as dosagens de CAP foram verificadas filtrando-se a água em membrana de ésteres de celulose de $0,22\ \mu\text{m}$; em seguida, essas membranas foram secadas na estufa a 60°C durante 24 h. Ensaio preliminares mostraram que as membranas de ésteres de celulose não apresentavam perda de massa sob as condições de secagem utilizadas. A diferença de peso, dividida pelo volume de água filtrada, permitiu constatar a dosagem real aplicada.

Para os ensaios de adsorção, cada CAP foi colocado em contato com as águas de estudo AE2 (matriz água deionizada) e AE3 (matriz água do lago Paranoá) em temperatura e pH constantes. O tempo de contato para os ensaios de adsorção foi de uma hora, igual ao tempo de contato adotado por Ho *et al.* (2011). Os motivos, para a seleção desse tempo de contato, foram o tempo total dos processos de coagulação, floculação e flotação, que neste trabalho, totalizam um tempo de funcionamento de 16 a 20 minutos e, os resultados da adsorção, com tempos de contato superiores, não se aproximariam aos resultados obtidos com o tempo de contato permitido pelo tempo das etapas de coagulação, floculação e flotação, conjuntamente.

Nos ensaios de adsorção, a concentração inicial de cilindropermopsinas e o tempo de contato permaneceram constantes. A massa de CAP adicionada em cada recipiente foi variada, de modo a simular dosagens de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg/L. O volume de água de estudo utilizado foi de 500 mL para cada uma das dosagens testadas. Esses ensaios foram realizados em um equipamento de teste de jarros Nova Ética, modelo 218/LDBO, mantendo-se o gradiente de velocidade de mistura em $200\ \text{s}^{-1}$. O esquema da execução deste ensaio é ilustrado na Figura 4.6.

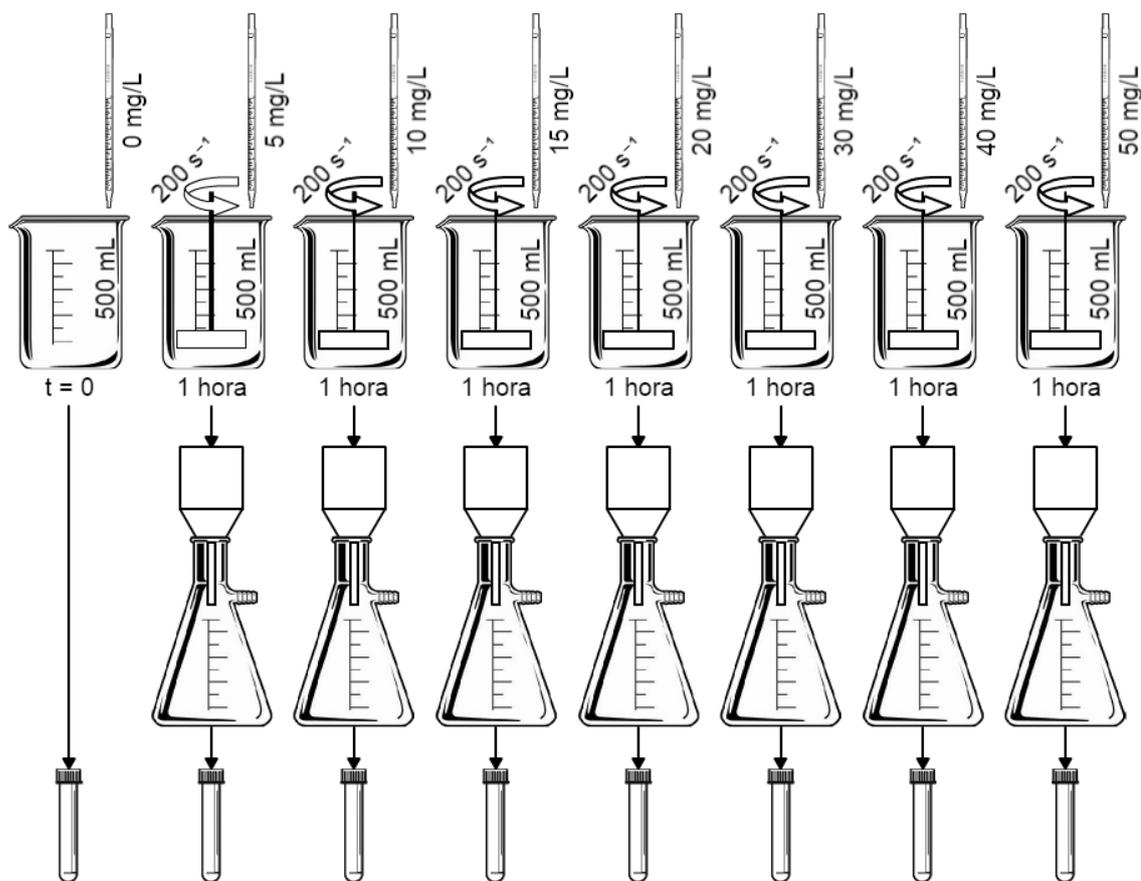


Figura 4.6: Esquema da determinação da capacidade adsortiva

Os ensaios incluíram um béquer no qual não foi adicionado carvão, tendo como tempo de contato 0 minutos. Os ensaios foram desenvolvidos em uma sala climatizada minimizando a variação da temperatura. A temperatura da água de estudo foi medida em um recipiente adicional, com o mesmo volume de água usando um termômetro.

Transcorrido o tempo de contato de uma hora, a amostra era filtrada em membrana de ésteres de celulose de 0,22 μm para remover as partículas de CAP suspensas. As alíquotas da suspensão de CAP eram adicionadas em intervalos, de 30 minutos, em cada um dos béqueres; este procedimento garantia que o tempo de filtração de cada amostra, após adsorção, não interferisse no tempo de contato, nem na retirada da amostra seguinte. Uma alíquota desse filtrado foi submetida à análise para a determinação da concentração residual de cilindropermopsinas pela técnica de ensaio por imunoadsorvente ligado a enzimas (ELISA).

A partir desses resultados foi determinada a quantidade de cilindropermopsina adsorvida por massa de carvão ($\mu\text{g}/\text{mg}$) utilizando a Equação 4.1.

$$q = \frac{C_0 - C_i}{D} \quad \text{Equação 4.1}$$

Com

- q = Quantidade de cilindropermopsina adsorvida por massa de carvão ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
- C_0 = Concentração inicial de cilindropermopsina ($\mu\text{g}/\text{L}$)
- C_i = Concentração final de cilindropermopsina fase líquida (residual) ($\mu\text{g}/\text{L}$)
- D = Dosagem de CAP utilizada (mg/L)

Embora o tempo de contato adotado não garantiu a condição de equilíbrio, os dados obtidos foram utilizados para obter os parâmetros característicos da isoterma de Freundlich, com o intuito de estimar uma dosagem de referência de CAP, a qual foi empregada posteriormente nos ensaios do processo combinado de adsorção e flotação.

Para obter os parâmetros da isoterma de Freundlich, K e n , foi calculado o logaritmo da concentração residual de cilindropermopsina, C_i , e da quantidade de cilindropermopsina adsorvida por massa de carvão, q . Com esses valores foi construída a isoterma de Freundlich na forma linearizada conforme à Equação 3.5, com $\log C_i$ nas abcissas e $\log q$ nas ordenadas. A declividade da reta resultante corresponde ao expoente de Freundlich, $1/n$, e o intercepto como eixo das ordenadas representa o valor do logaritmo da constante de Freundlich, K .

4.5.4. Cálculo da Dosagem de Referência de CAP (D_{ref})

Para o cálculo da dosagem de referência de CAP, inicialmente foi necessário o valor da quantidade de cilindropermopsinas adsorvidas por unidade de massa do CAP, obtido mediante a Equação 3.4. Uma vez conhecido o valor de q , a dosagem mínima de CAP pode ser calculada usando a Equação 4.2

$$D_{ref} = \frac{C_0 - C}{q} \quad \text{Equação 4.2}$$

Com

- D_{ref} = Dosagem de referência (mg/L)
- C_0 = Concentração inicial de cilindropermopsinas ($\mu\text{g}/\text{L}$)
- C = Concentração final ou residual de cilindropermopsinas ($\mu\text{g}/\text{L}$)
- q = Quantidade de cilindropermopsinas por unidade de CAP ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

Esta dosagem foi utilizada como referência nos ensaios do processo combinado de flotação e adsorção. Além disso, uma outra dosagem, 75% superior à dosagem de referência estimada, foi avaliada nesses ensaios com o intuito de verificar a influência de uma dose superior de CAP na adsorção de cilindrospermopsinas.

4.6. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, E FLOTAÇÃO COMBINADA COM ADSORÇÃO USANDO FLOTESTE DE COLUNA

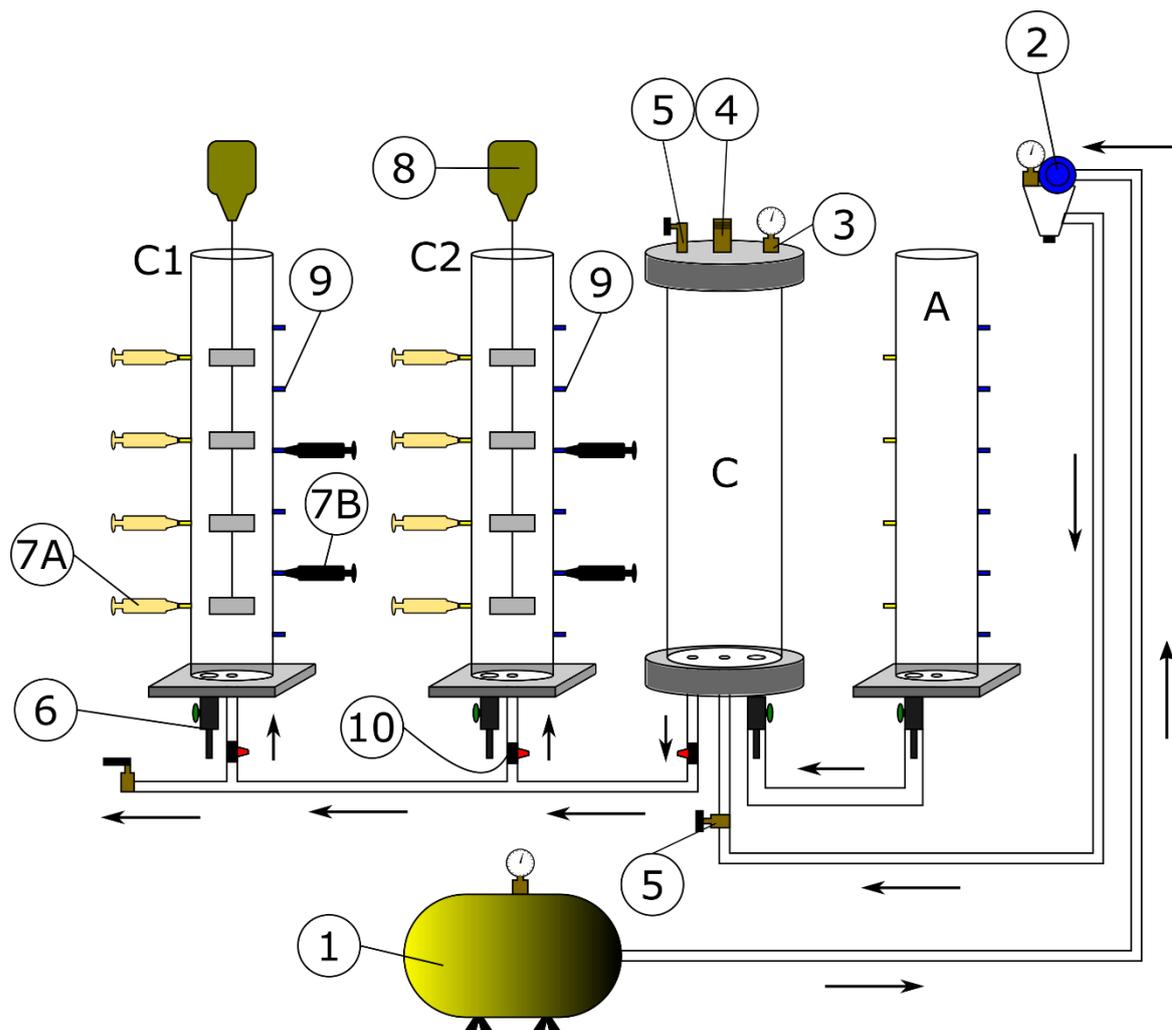
O floteste de coluna utilizado e a metodologia adotada foram baseados no trabalho de Pinto (1999).

O floteste é composto por 3 colunas de acrílico e uma câmara de saturação. As colunas de acrílico transparente permitem observar todo o processo, possuem orifícios laterais que permitem a aplicação da suspensão de CAP, dos coagulantes e a coleta de amostras. As colunas de flotação e a câmara de saturação estão interligadas com mangueira pneumática de 1/2", enquanto o fornecimento de ar se dá através de mangueira de PVC flexível reforçada de 6,4mm. O controle do fluxo de água saturada para o interior das colunas foi feito com registros de esfera alocados na parte inferior de cada coluna. O sistema pode ser observado na Figura 4.7.

4.6.1. Descrição do Floteste de Colunas

4.6.1.1 Colunas de Flotação

Como foi mencionado anteriormente, o floteste é composto por 3 colunas com uma capacidade útil de 4 L cada, porém, somente duas foram utilizadas como colunas de flotação. A terceira coluna foi utilizada para fornecer água para a câmara de saturação por sifonamento. Nas colunas de flotação foram executadas, sequencialmente, as etapas de coagulação, floculação e flotação. A coagulação e floculação eram realizadas por meio de agitação mecânica das paletas perpendiculares ao eixo do motor.



- | | |
|---|--|
| A Coluna para fornecimento de água | 5 Válvula de agulha |
| C Câmara de saturação | 6 Drenos |
| C1 Coluna de flotação 1 | 7A Seringas de injeção de coagulante |
| C2 Coluna de flotação 2 | 7B Seringas de injeção de CAP |
| 1 Compressor de ar | 8 Conjunto motor/agitador |
| 2 Regulador de pressão | 9 Pontos de coleta |
| 3 Manômetro | 10 Registros de entrada água saturada |
| 4 Válvula de segurança | |

Figura 4.7: Diagrama esquemático do Floteste de Colunas

Todas as colunas possuem as mesmas dimensões: diâmetro interno de 8,5 cm e 100 cm de altura. Na parte inferior de cada uma está localizado um ponto de entrada de água saturada de diâmetro 6,4mm e outro de drenagem com diâmetro de 12,7 mm.

Ao longo da vertical de cada coluna existem 4 pontos de injeção de coagulante, os quais estão separados entre si por 13,5 cm e o primeiro está localizado a 6,5 cm da base da coluna. Os coagulantes e o CAP foram injetados nas colunas usando seringas de 60 e 20 mL. Os 6 pontos

de coleta de amostras estão localizados diametralmente opostos aos pontos de injeção, estão distribuídos em intervalos de 10 cm e o primeiro deles encontra-se a 4 cm da base. Essas dimensões podem ser observadas na Figura 4.8a.

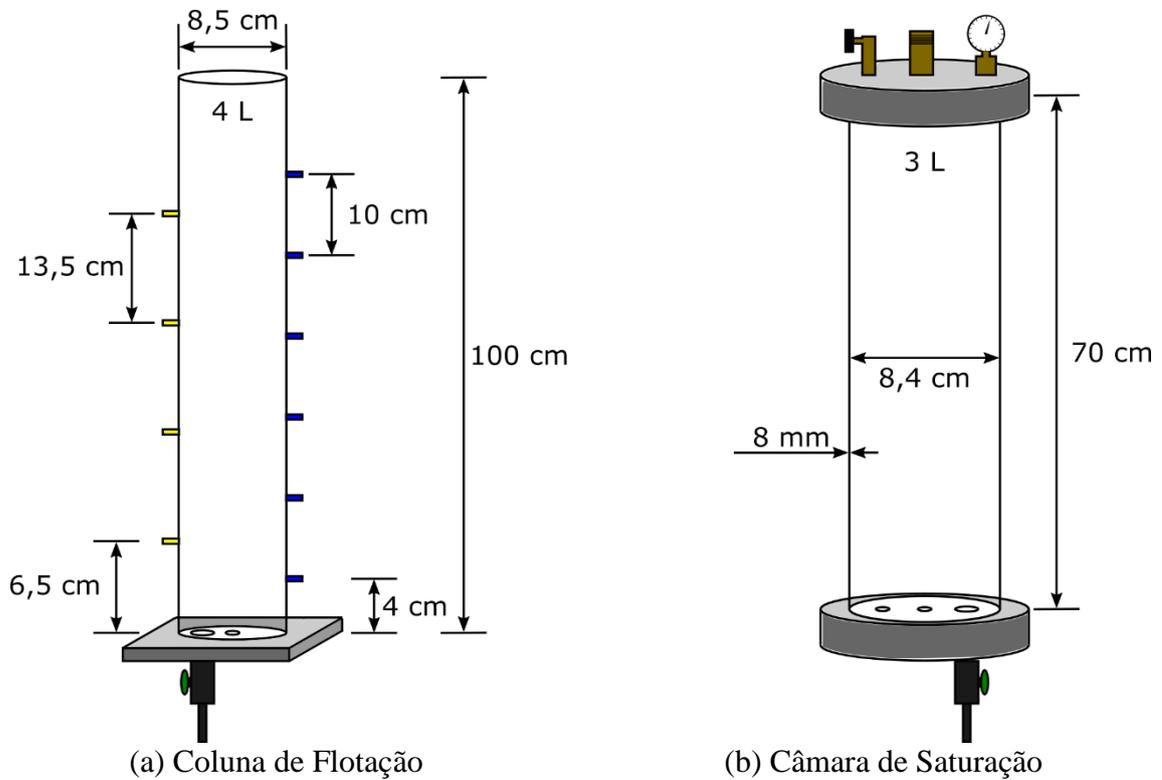


Figura 4.8: Dimensões, sem escala, das colunas de flotação e câmara de saturação

Apesar de ter 6 pontos de amostragem, só um deles foi utilizado, para evitar o fracionamento da amostra coletada, usar uma única taxa de aplicação superficial e recolher um volume maior de amostra. O ponto de amostragem selecionado foi o quinto a partir da base, ou seja, aquele que se encontra a 44 cm da base. Dois dos pontos de coleta, um localizado a 14 cm da base e outro localizado a 34 cm da base, foram utilizados para a aplicação do CAP.

4.6.1.1 Câmara de Saturação

A câmara de saturação utilizada também foi construída de acrílico transparente com um volume útil de 3 L e suporta pressões de até 10 atm. O diâmetro interno da câmara é de 8,4 cm, a espessura da parede é de 8 mm e tem 70 cm de altura. As dimensões da câmara de saturação são ilustradas na Figura 4.8b.

O ar comprimido era fornecido por um compressor de ar marca SCHULZ modelo MSI 2,6 ML/50, cuja pressão máxima é de 8,3 bar que equivale aproximadamente a 8,2 atm. O ar comprimido ingressava à câmara pela parte inferior através de um duto de 6,4 mm e era controlado por uma válvula de agulha. Também na parte inferior da câmara, estavam localizados os dutos de saída de água saturada com diâmetro de 6;4 mm e de drenagem/admissão de água insaturada com diâmetro 12,7 mm.

Na parte superior da câmara está instalado um manômetro para o controle da pressão interna da câmara, esse manômetro varia entre 0 e 12 bares, aproximadamente 0 e 11,84 atm.; também há uma válvula de agulha que permite regular a pressão interna para que permaneça na faixa de desejada, e uma válvula de segurança.

4.6.1.2 Motores e Variadores de Velocidade

Os conjuntos de motor e variador de velocidade das colunas de flotação eram da marca Cole-Parmer, modelo Stir-Pak; esse variador de velocidade permitia rotações de 0 a 270 rpm, correspondendo às posições de 0 a 10 no seu painel de controle.

4.6.2. Definição dos Parâmetros Operacionais

A estimativa dos gradientes de velocidade utilizados pode ser observada no APÊNDICE A.

Os gradientes de velocidade testados foram de 780 s^{-1} para a coagulação e 50 s^{-1} e 100 s^{-1} para a floculação. Foi observado que para o gradiente de velocidade de 50 s^{-1} , os flocos não permaneciam em suspensão e depositavam-se no fundo da coluna, portanto escolheu-se 100 s^{-1} como gradiente de floculação.

Os tempos de coagulação e floculação, assim como seus respectivos gradientes de velocidade podem ser observados na Tabela 4.6

Tabela 4.6: Parâmetros da coagulação e floculação para flotação nas colunas

Processo	Tempo (min)	Gradiente de Velocidade (s^{-1})
Coagulação	1	780
Floculação	15	100

Nos sistemas de flotação por ar dissolvido (FAD) podem ser adotados dois tipos de taxas de aplicação superficial (TAS): as TAS convencionais e as altas TAS. A utilização de algum desses tipos de taxas influenciará no dimensionamento e no desempenho do processo de FAD.

As TAS convencionais variam entre 100 e 300 $m^2/(m^2 \cdot dia)$, enquanto os sistemas de FAD de alta taxa operam com TAS de 300 a 1000 $m^2/(m^2 \cdot dia)$ (Gregory e Edzwald, 2011; Crittenden *et al.*, 2012). No presente estudo foram avaliadas três TAS diferentes, sendo 2 convencionais 105,6 e 211,2 $m^2/(m^2 \cdot dia)$, e uma TAS, também convencional, porém próxima à faixa de altas taxas, 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$.

Para avaliar as diferentes taxas de aplicação superficial, amostras da água clarificada foram coletadas a 44 cm da base das colunas em diferentes tempos predeterminados. Cada uma das amostras foi correlacionada com a velocidade ascensional dos flocos. As taxas de aplicação testadas, 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, equivalem a velocidades ascensionais de 7,33, 14,67, e 22 cm/min , respectivamente. O tempo antes da amostragem para cada uma de essas taxas de aplicação foi calculado pela razão entre a distância percorrida pelo floco menos favorecido (aquele que se encontra na base da coluna) e a velocidade ascensional. Na Tabela 4.7 são mostrados os tempos de amostragem que perfazem cada uma das taxas de aplicação superficial testadas.

Tabela 4.7: Tempo para coleta de amostras de acordo com a taxa de aplicação superficial

Taxa de Aplicação Superficial ($m^3/(m^2 \cdot dia)$)	Velocidade Ascensional (cm/min)	Tempo para Amostragem (min)
105,6	7,33	6
211,2	14,67	3
316,8	22,00	2

As estações de tratamento de água que operam com FAD, usualmente adotam taxas de recirculação (TR) que variam entre 6 e 12% (Gregory e Edzwald, 2011; Crittenden *et al.*, 2012;). Com o intuito de abranger essa faixa de TR, nesta pesquisa foi investigada a influência de três TR, 5, 10 e 15%, no desempenho do processo de FAD com e sem adição de CAP.

A variação das taxas de recirculação foi feita admitindo volumes diferentes de água saturada dentro das colunas de flotação. O volume de água saturada requerida corresponde a 5, 10 e 15% de 3,3 litros. Com o volume de um cilindro, cujas dimensões equivalem às dimensões das

colunas de flotação, foi calculada a altura respectiva para cada taxa de recirculação e marcada nas colunas de flotação.

4.6.3. Coagulantes

A quitosana foi preparada conforme García (2011) (seção 4.4.1), porém, para efetuar a distribuição uniforme das pequenas alíquotas de quitosana utilizadas nos ensaios, optou-se por diluir essa solução 12 vezes, aproximadamente. O motivo da diluição foram os volumes necessários para a distribuição nas seringas, já que estes eram inferiores à escala de volume das mesmas.

O sulfato de alumínio foi preparado da mesma forma indicada no item 4.4.1. Em consequência da mudança do volume de água de estudo, (2 litros para jarro de floteste de bancada e 3,3 litros para as colunas de flotação) 1 ml desta solução representava aproximadamente uma dosagem de 0,6 mg/L em uma coluna de 3,3 L.

4.6.4. Suspensão de CAP

Foram usadas as dosagens de CAP de referência, D_{ref} , encontrada pelas isotermas de Freundlich na água de estudo AE3, e uma dosagem 75% superior, $D_{ref} + 75\%$. Como mencionado anteriormente, a dosagem 75% superior foi utilizada com o objetivo de verificar a influência de uma dosagem maior de CAP na adsorção de cilindrospermopsinas. Ademais, a estimativa da D_{ref} foi feita com base nos ensaios de adsorção, cujo tempo de contato foi de 1 h e, portanto, é possível que essa dosagem não alcance o residual de cilindrospermopsinas para o qual foi calculada, já que o tempo de contato das etapas de coagulação, floculação e flotação é de 22 minutos.

A injeção da suspensão de CAP foi feita mediante 2 seringas com capacidade de 60 mL cada uma. Para evitar que a injeção de suspensão de CAP modificasse notavelmente o volume de água de estudo nas colunas, foi preparada uma suspensão com concentração de CAP maior que a descrita no item 4.5.3. O procedimento de preparação seguiu o item 4.5.3 deste trabalho, porém a concentração de CAP foi de 4345 mg/L.

4.6.5. Desenvolvimento dos Ensaio nas Colunas de Flotação

Previamente à realização dos ensaios nas colunas de flotação, realizaram-se ensaios para definição de uma dosagem de coagulante e um valor de pH, que promovessem maior remoção de turbidez e cor aparente da água de estudo preparada no dia. Para isto, foram testadas dosagens de coagulante, em uma estreita faixa, em torno da dosagem e no valor de pH de coagulação com maior remoção de turbidez e cor aparente observada nos diagramas de coagulação. Essa dosagem que apresentou maior remoção de turbidez e cor aparente, no valor de pH de coagulação testado, foi nomeada dosagem do dia, D_{dia} . Nesta fase preliminar, a taxa de aplicação superficial foi fixada em $105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ dia})$, a taxa de recirculação em 10% e não foi adicionado CAP.

O desenvolvimento experimental nas colunas de flotação foi dividido em 2 fases. O esquema da realização do desenvolvimento dos ensaios nas colunas de flotação é ilustrado na Figura 4.9

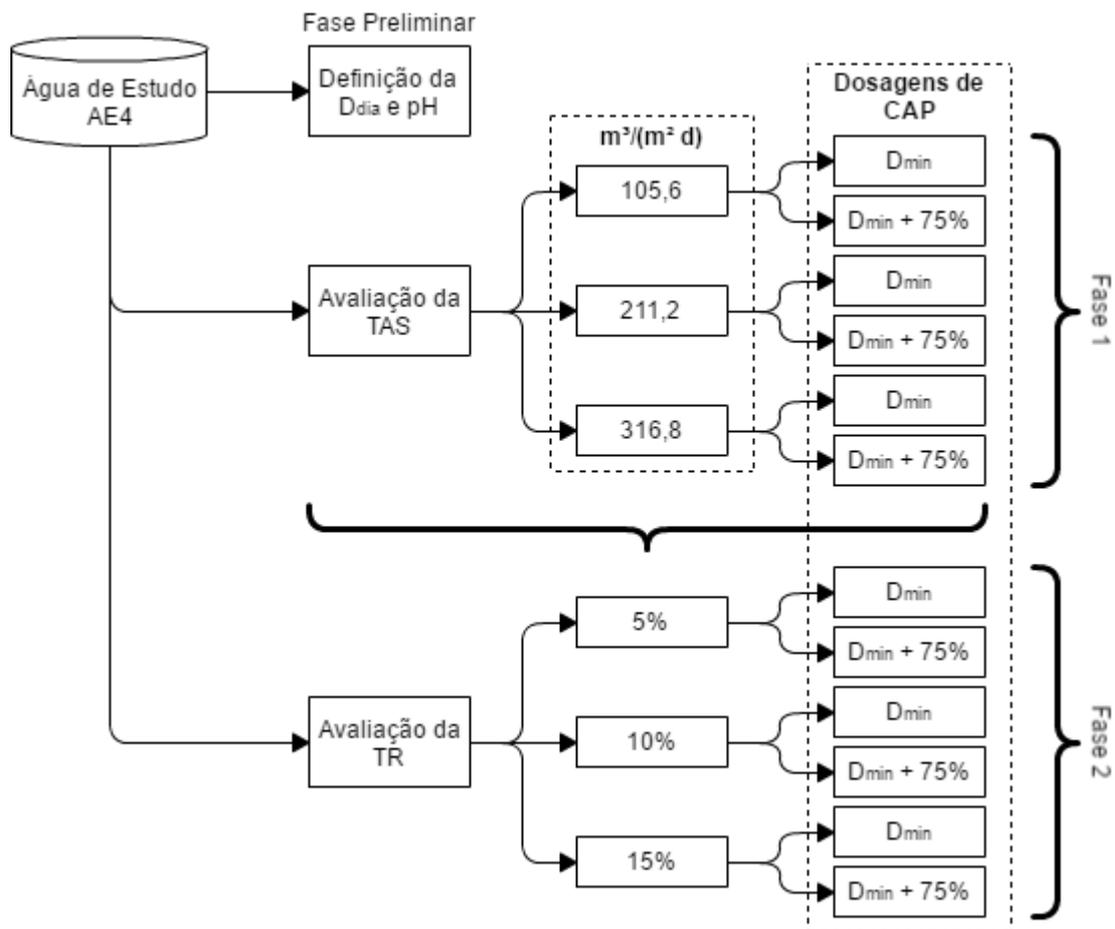


Figura 4.9: Fases da realização dos ensaios nas colunas de flotação

A primeira fase avaliou a influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, cor aparente, absorvância ultravioleta 254 *nm* clorofila-a e cilindrospermopsinas para as doses D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de carvão ativado. Nesses ensaios a taxa de recirculação adotada foi de 10% e a dosagem de coagulante utilizada foi a D_{dia} .

Na segunda fase, estudou-se a influência da taxa de recirculação na remoção dos parâmetros de interesse, usando também as doses D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP e com uma taxa de aplicação superficial de $105,6 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$.

4.6.1. Execução dos Ensaios nas Colunas de Flotação

A câmara de saturação era preenchida com água destilada para evitar contaminação da água de estudo durante o processo de flotação. A câmara era preenchida permitindo a passagem de água destilada, contida na coluna auxiliar, mantendo aberta a válvula de agulha, na parte superior da câmara. Uma vez atingido o nível desejado de água dentro da câmara, o registro para a passagem de água era fechado, assim como a válvula de agulha na parte superior. O processo de saturação começava imediatamente depois da coagulação, para que assim, os tempos de coagulação-floculação coincidissem com o tempo de saturação, e a flotação fosse feita com água recém saturada. O tempo de coagulação-floculação era de 16 minutos (1 para coagulação e 15 para floculação) e o tempo de saturação de 10 minutos. A saturação começava depois da coagulação já que esses 6 minutos de diferença foram necessários para que a câmara atingisse a pressão interna desejada e a partir desse momento contar com 10 minutos de saturação na mesma pressão.

A saturação começava permitindo a passagem de ar comprimido através da válvula de agulha na parte inferior da câmara, enquanto todas as válvulas e registros restantes estavam fechadas, com exceção da válvula de agulha na parte superior, já que essa devia permanecer um pouco aberta, por segurança, para manter o fluxo de ar dentro da coluna e para regular a pressão interna. A pressão de saturação adotada foi 5 *atm*, portanto o fluxo de ar dentro da câmara era permitido ao longo do tempo de saturação, incluindo o tempo inicial requerido para pressurizar a câmara. O manômetro acoplado à câmara indica a pressão em bar. Levando-se em conta que $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$, a pressão interna da câmara foi mantida em 5,07 *bar* aproximadamente

mediante a abertura ou fechamento da válvula de agulha superior. Uma vez finalizado o tempo de saturação da água, a válvula de agulha na parte superior era fechada.

Antes de começar com o processo de flotação, as seringas eram preenchidas com coagulante e suspensão de CAP previamente homogeneizada. A distribuição do volume de coagulante foi feita em 4 seringas e a distribuição da suspensão de CAP foi feita em 2 seringas, dividindo o volume total de coagulante ou suspensão de CAP entre o número de seringas designadas. As 4 seringas com coagulante foram colocadas do lado esquerdo das colunas e as 2 seringas com suspensão de CAP do lado direito (ver Figura 4.7). Os pontos de coleta deviam estar devidamente fechados. Uma vez completada essa parte, as colunas eram preenchidas até a marca de 3,3 L com água de estudo, seguidamente o motor era acionado para manter a água homogênea, a seguir, era adicionado o acidificante ou alcalinizante de acordo com o requerido.

O motor era colocado nas rotações apropriadas para alcançar o gradiente de velocidade correspondente à coagulação. Imediatamente após a injeção do coagulante, cronometrava-se 1 minuto e em seguida, as rotações eram diminuídas para o gradiente de velocidade da floculação, permanecendo assim durante 15 minutos. Com muita precaução, as paletas eram removidas para dar início à flotação, permitindo a entrada de água saturada, pelos registros respectivos, até o nível correspondente à taxa de recirculação desejada, posteriormente, contabilizava-se o tempo requerido para a taxa de aplicação estudada e finalmente, a amostra era coletada e analisada, ou armazenada para futuras análises que não podiam ser realizadas imediatamente.

Dado que o fluxo de água saturada diminuía levemente a pressão interna da câmara de saturação e para permitir a flotação em ambas colunas simultaneamente, o fornecimento de ar na coluna de saturação não era interrompido até depois da entrada da água saturada nas 2 colunas, assim era garantida uma pressão quase constante enquanto a água saturada fluía para as colunas.

Após o processo de flotação e coleta de amostra, as colunas eram lavadas com água potável, sem usar nenhum tipo de sabão ou detergente, e uma esponja acoplada a um tubo de PVC que permitia a limpeza de toda a coluna desde a base.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do trabalho experimental são apresentados em 3 subitens, sendo um para cada etapa de desenvolvimento dos ensaios. O item 5.1 relata todos os aspectos relacionados à construção dos diagramas de coagulação. O subitem subsequente mostra e discute os resultados obtidos na caracterização dos CAPs e os seus respectivos ensaios de adsorção. No último dos subitens são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de flotação combinada com adsorção em CAP nas colunas.

5.1. DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

5.1.1. Ensaios usando Quitosana como Coagulante

Para os ensaios com quitosana foi usada a água de estudo AE1, cuja base foi água do lago Paranoá, inoculada com células de *C. raciborskii*. As características desta água podem ser observadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros característicos da água de estudo para construção dos diagramas de coagulação com quitosana

	Água Lago Paranoá	Água de Estudo AE1
pH	7,07	7,35
Alcalinidade ($mg\ CaCO_3/L$)	25	31
Turbidez (uT)	9,09	12,80
Cor Aparente ($PtCo\ APHA$)	66	155
Condutividade ($\mu S/cm$)	94	104
Absorbância $UV_{254\ nm}$ (cm^{-1})	0,024	0,031
Clorofila-a ($\mu g/L$)	6,18	99,12
Densidade celular ($células/mL$)	-	$9,23 \times 10^5$
Potencial Zeta (mV)	-	-12,7

De forma geral, todos os parâmetros característicos da água do lago incrementaram seus valores ao ser inoculada com 10% de volume de cultivo de *C. raciborskii*. O teor de clorofila-a, para a água de estudo, corresponde ao nível de clorofila-a em lagos eutrofizados (Bartram, *et al.*, 1999). O aumento na concentração de clorofila-a foi acompanhado pelo aumento da turbidez e cor aparente, provocadas pela suspensão dos filamentos de *C. raciborskii*. Também se observa um leve aumento nas substâncias dissolvidas que absorvem radiação $UV_{254\ nm}$, características

dos diferentes processos das células de *C. raciborskii*, como metabolismo, excreção, lise celular, interações entre elas e a própria cilindrospermopsina.

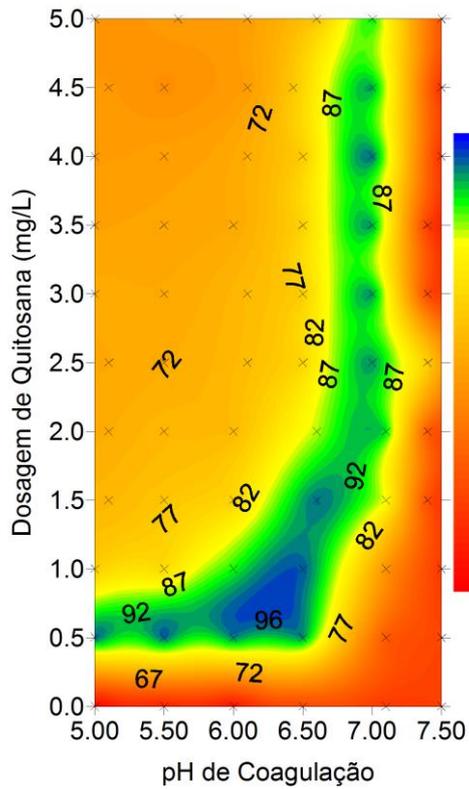
Na Figura 5.1 podem ser apreciados os diagramas de coagulação para a remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ e clorofila-a. Nos diagramas de coagulação para a remoção de turbidez e cor aparente, Figura 5.1a e Figura 5.1b, respectivamente, destaca-se uma área de máxima remoção, com valores superiores a 96% para ambos parâmetros, compreendida entre o pH 6,00 e 6,50 e as dosagens de quitosana de 0,5 e 1,0 mg/L .

No pH de 7,00 e dosagens acima de 1,5 mg/L , tanto a turbidez como a cor aparente, apresentaram uma região com remoções superiores a 80%, porém, essa região é inconsistente em comparação com a área de máxima remoção previamente mencionada.

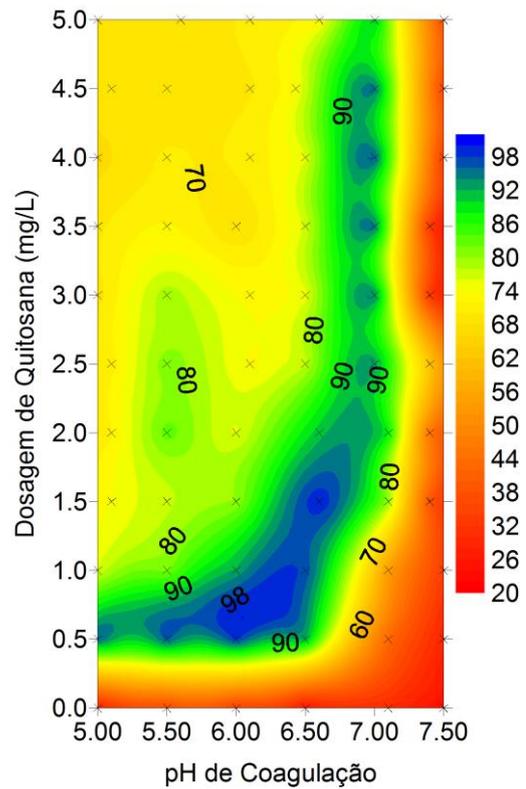
As menores remoções de turbidez e cor aparente foram observadas no pH de 7,50, em que para todas as dosagens avaliadas, a remoção foi inferior a 50%. Na faixa de pH entre 5,00 e 6,50 e para dosagens superiores a 1,5 mg/L , a remoção de turbidez variou entre 60 e 80%.

Nos diagramas de coagulação da turbidez e da cor aparente é notória a similaridade entre a remoção destes, mostrando que ambos parâmetros físicos estão estreitamente relacionados; isto pode ser verificado nos diagramas de coagulação referentes à remoção desses parâmetros, que exibem regiões de maior e menor remoção similares.

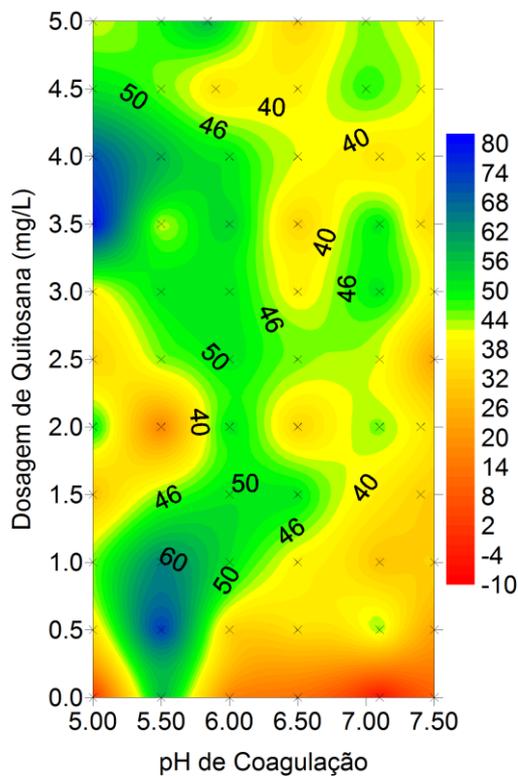
Na Figura 5.1c é ilustrado o diagrama de coagulação para a remoção de absorvância no ultravioleta a 254 nanômetros ($UV_{254\text{ nm}}$) usando quitosana. Verifica-se que a remoção desse parâmetro apresentou um comportamento diferente ao observado para a remoção de turbidez e cor aparente. A quitosana apresentou uma zona de remoção moderada, superior a 40%, em todas as dosagens testadas em pH entre 5,00 e 6,00. No valor de pH de 5,50 e a dosagem de 0,5 mg/L , e no valor de pH 5,00 com dosagem de 3,5 mg/L , se localizam remoções de 65 e 74%, respectivamente, apesar disso, por serem regiões muito restritas, não foram consideradas como regiões de máxima remoção.



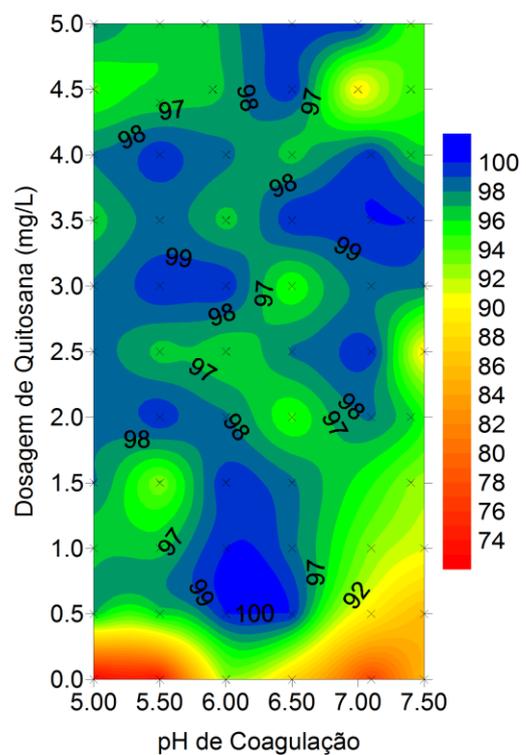
(a) Remoção de Turbidez
Turbidez inicial: 12,8 uT



(b) Remoção de Cor Aparente
Cor aparente inicial: 155 PtCo



(c) Remoção de Absorbância $UV_{254\text{ nm}}$
Absorbância $UV_{254\text{ nm}}$ inicial: 0,031 cm^{-1}



(d) Remoção de Clorofila-a
Clorofila-a inicial: 99,12 $\mu\text{g/L}$

Figura 5.1: Diagramas de coagulação (Remoção) da água de estudo AE1 usando quitosana como coagulante. $TAS = 72\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$

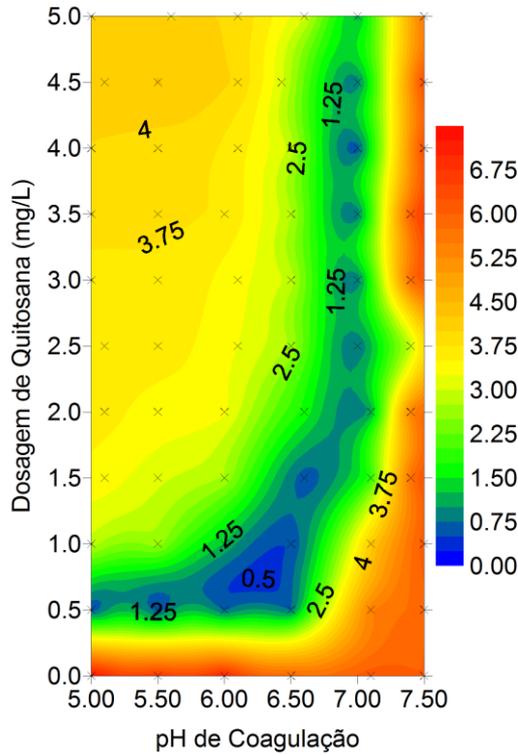
Na Figura 5.1d pode se observar o diagrama de coagulação para remoção de clorofila-a usando quitosana. Em relação às células de *C. raciborskii*, medidas como clorofila-a, a remoção foi consideravelmente elevada para todas as dosagens e todos os valores de pH testados, inclusive nas condições em que não foi adicionado coagulante. No diagrama pode ser notado que em todas as condições testadas, a remoção de clorofila-a superou 95%, e nas condições sem coagulante a remoção de clorofila-a alcançou valores entre 72 e 92%.

Embora a remoção de clorofila-a tenha resultado superior a 95% na maioria das condições testadas, na região localizada entre os pH 6,0 e 6,5 e dosagens de quitosana de 0,5 e 1,0 mg/L, a remoção desse parâmetro foi total (considerando os erros de quantificação do método de análise para clorofila-a). Essa região coincide com as regiões de maior remoção de turbidez e de cor aparente, uma vez que 30% da turbidez e 57% da cor aparente que a água de estudo apresentava eram conferidas pelas células de *C. raciborskii*.

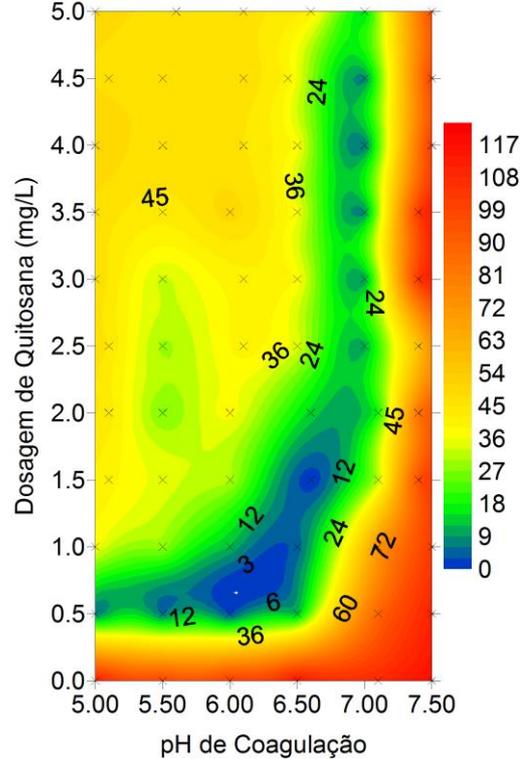
Na Figura 5.2 são apresentados os diagramas de coagulação com os valores residuais de turbidez, de cor aparente, de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ e de clorofila-a. De igual forma que nos diagramas de coagulação para a remoção, as regiões com menores valores residuais correspondem às regiões de máxima remoção e as regiões com remoção mínima apresentam os valores remanescentes maiores.

De acordo com Di Bernardo e Paz (2008), nos sistemas de clarificação que precedem as unidades de filtração, recomenda-se um efluente com até 5,00 uT. Dessa forma, conforme os residuais de turbidez, exibidos na Figura 5.2a, para todas as dosagens testadas, superiores ou iguais a 0,5 mg/L, e em valores de pH de coagulação compreendidos entre 5,00 e 7,00, os remanescentes de turbidez foram de 4,00 uT ou menores. Na região de máxima remoção, dosagens entre 0,5 mg/L e 1,0 mg/L e pH de coagulação entre 6,00 e 6,50, a turbidez remanescente foi de 0,5 NTU, valor exigido pela Portaria 2.914 (Brasil, 2011) para a água filtrada.

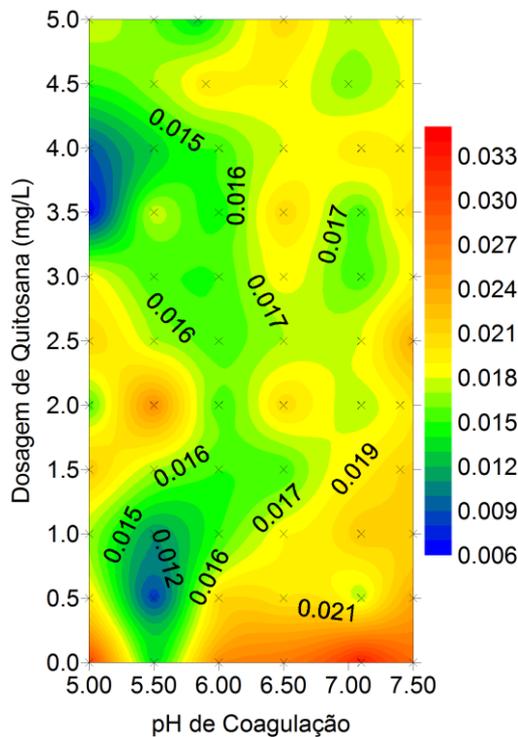
Os residuais de clorofila-a, apresentados na Figura 5.2d, em todas as dosagens testadas, superiores ou iguais a 0,5 mg/L, e para valores de pH de coagulação entre 5,00 e 7,00, foram de máximo 4,00 µg/L, apontando para uma remoção satisfatória de biomassa de *C. raciborskii* nessas condições de coagulação.



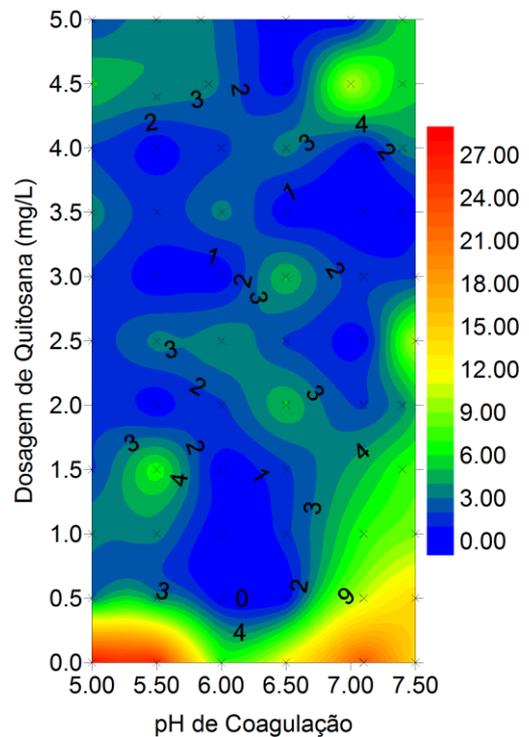
(a) Turbidez remanescente
Turbidez inicial: 12,8 uT



(b) Cor aparente remanescente
Cor aparente inicial: 155 PtCo



(c) Absorbância UV_{254 nm} remanescente
Absorbância UV_{254 nm} inicial: 0,031 cm⁻¹



(d) Clorofila-a remanescente
Clorofila-a inicial: 99,12 µg/L

Figura 5.2: Diagramas de coagulação (valores remanescentes) da água de estudo AE1 usando quitosana como coagulante. $TAS = 72 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, $TR = 10\%$

Ensaio de teste de jarros, realizados nas condições de coagulação que apresentaram máxima remoção de turbidez e de cor aparente, correspondentes a pH de 6,5 e dosagens de quitosana próximas a $0,5 \text{ mg/L}$, indicaram, mediante medidas de potencial zeta da água coagulada, que a quitosana, sob essas condições de coagulação, neutralizou as cargas superficiais das partículas e células presentes na água de estudo, passando de $-12,70 \text{ mV}$ para valores entre $-8,00$ e $2,00 \text{ mV}$. Na Figura 5.3 verifica-se a tendência do potencial zeta se aproximar de zero à medida que a dose de quitosana aumenta e se aproxima de $0,5 \text{ mg/L}$

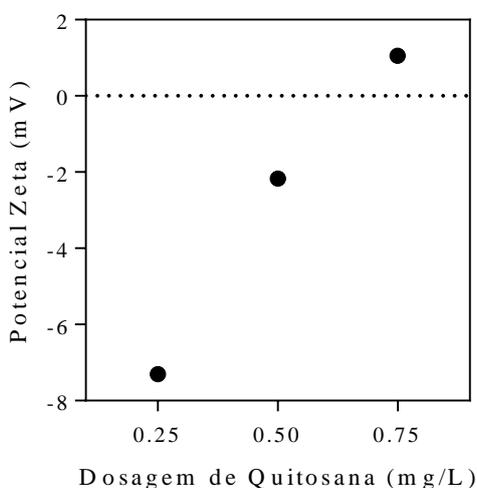


Figura 5.3: Potencial zeta para a região de maiores remoções usando quitosana como coagulante

Roussy, *et al.* (2005a); Roussy, *et al.* (2005b) e Fast, *et al.* (2014) concordam em afirmar que os mecanismos de coagulação mais efetivos de atuação da quitosana são a adsorção/neutralização, formação de pontes poliméricos e “patching”. Dentre esses mecanismos, o mecanismo prevalecente depende do peso molecular da quitosana, do seu grau de desacetilação e do pH de coagulação (Roussy, *et al.*, 2005a). O presente estudo revela que nas condições de coagulação de melhor desempenho da quitosana, possivelmente esses mecanismos prevalecem.

No presente estudo, a quitosana forneceu as maiores remoções no pH 6,5 para dosagens entorno de $0,5 \text{ mg/L}$. Para essas condições, as medidas de potencial zeta da água coagulada mostraram neutralização das cargas superficiais. Portanto, em hipótese, o mecanismo de coagulação predominante nas condições de máxima remoção pode se a adsorção e neutralização de cargas. No pH 7,0, devido à insolubilização da quitosana, dado o seu $pK_a = 6,5$, a remoção alcançada,

em hipótese, pode ser atribuída ao mecanismo de varredura, no entanto, as condições que favorecem esse mecanismo não tiveram a consistência na remoção que foi obtida pelos mecanismos de neutralização, formação de pontes e “patching”. Além disso, o potencial zeta não foi medido no pH de coagulação de 7,00 e, em consequência, não é possível ter certeza do comportamento das cargas superficiais nessas condições.

5.1.2. Ensaio usando Sulfato de Alumínio como Coagulante

Para os ensaios com sulfato de alumínio também foi usada a água de estudo AE1, composta pela matriz de água do lago Paranoá e inoculada com células de *C. raciborskii*. As características desta água podem ser observadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros característicos da água de estudo para construção dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio

	Água Lago Paranoá	Água de Estudo AE1
pH	6,41	7,08
Alcalinidade ($mg\ CaCO_3/L$)	23	33
Turbidez (uT)	10,5	12,1
Cor Aparente ($PtCo\ APHA$)	68	153
Condutividade ($\mu S/cm$)	90,6	113
Absorbância $UV_{254\ nm}$ (cm^{-1})	0,040	0,035
Clorofila-a ($\mu g/L$)	5,25	163,5
Densidade celular ($células/mL$)	-	$1,21 \times 10^6$
Potencial Zeta (mV)	-	-13,20

Para a construção dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio, a água de estudo apresentou características similares à água de estudo para construção dos diagramas com quitosana; na qual a concentração de clorofila-a corresponde aos níveis em lagos eutrofizados (Bartram, *et al.*, 1999). Turbidez e cor aparente aumentaram na água de estudo pelo efeito dos filamentos de *C. raciborskii* sobre esses parâmetros.

O valor da absorbância $UV_{254\ nm}$, quando a água de estudo AE1 foi inoculada com células de *C. raciborskii*, diminuiu em relação à água do lago Paranoá. Essa situação carece de sentido físico, já que, em princípio, o volume de cultivo adicionado contém substâncias dissolvidas que absorvem radiação ultravioleta nesse comprimento de onda. Essa medição foi repetida, porém, continuou apresentando valores inferiores a $0,040\ cm^{-1}$. O valor de absorbância reportado,

para a água de estudo AE1, corresponde à maior leitura de absorvância mais próxima do valor para a água do lago Paranoá e, esse valor, foi utilizado para determinar os percentuais de remoção deste parâmetro.

Na Figura 5.4 podem ser observados os diagramas de coagulação para a remoção de turbidez, de cor aparente e de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ usando sulfato de alumínio como coagulante. Nos diagramas de coagulação para a remoção de turbidez e de cor aparente, apresentados na Figura 5.4a e na Figura 5.4b, é notória a similaridade entre a remoção de cor aparente e turbidez, mostrando que ambos parâmetros físicos estão estreitamente relacionados.

Na Figura 5.4a e na Figura 5.4b, na faixa de pH de 5,50 a 6,50 e para todas as doses de sulfato de alumínio superiores ou iguais a 9 mg/L , observaram-se remoções superiores a 94% e 96% para turbidez e cor aparente, respectivamente. Regiões mais consistentes de coagulação forneceram remoções um pouco menores, a partir de 89% e 86%, respectivamente, para esses parâmetros, na faixa de pH de 5,00 a 7,00 e doses de sulfato de alumínio a partir de 6 mg/L .

A menor remoção, tanto para turbidez como para cor aparente, deu-se com dosagens inferiores a 6 mg/L e em todos os valores de pH de coagulação, onde a remoção foi inferior a 77% e 71%, respectivamente.

A remoção de turbidez, usando sulfato de alumínio, apresentou o mesmo comportamento observado por Oliveira (2005), que constatou que nos valores de pH 5,5 até 7,0 e dosagem superior a 6 mg/L , utilizando a mesma TAS empregada neste estudo ($72\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$), a remoção de turbidez, provocado por células de *C. raciborskii* ($\sim 10^6\text{ cel/mL}$), foi superior a 90%.

O desempenho do sulfato de alumínio na remoção de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ foi diferente do observado na turbidez e cor aparente. Na Figura 5.4c pode se observar o diagrama de coagulação para a remoção desse parâmetro, em que se notam regiões bem restritas, com remoção entre 50 e 54% para dosagens de 18, 24 e 30 mg/L e pH 6,5, 6,0 e 5,5, respectivamente.

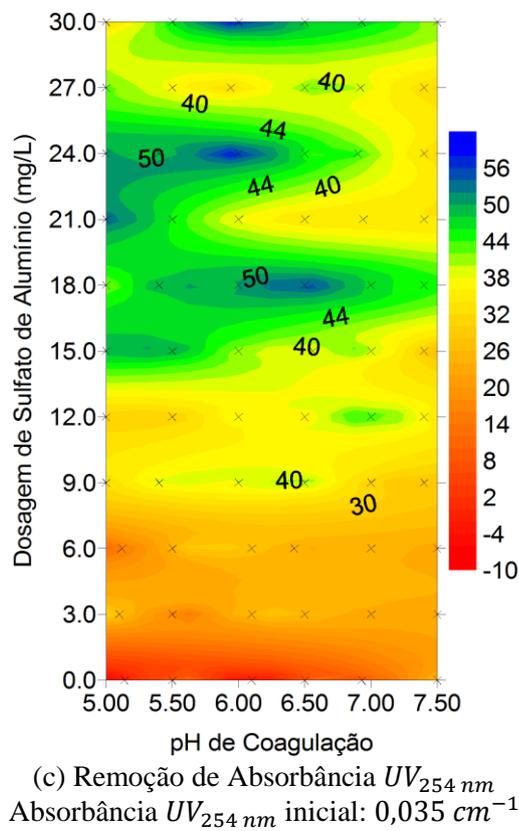
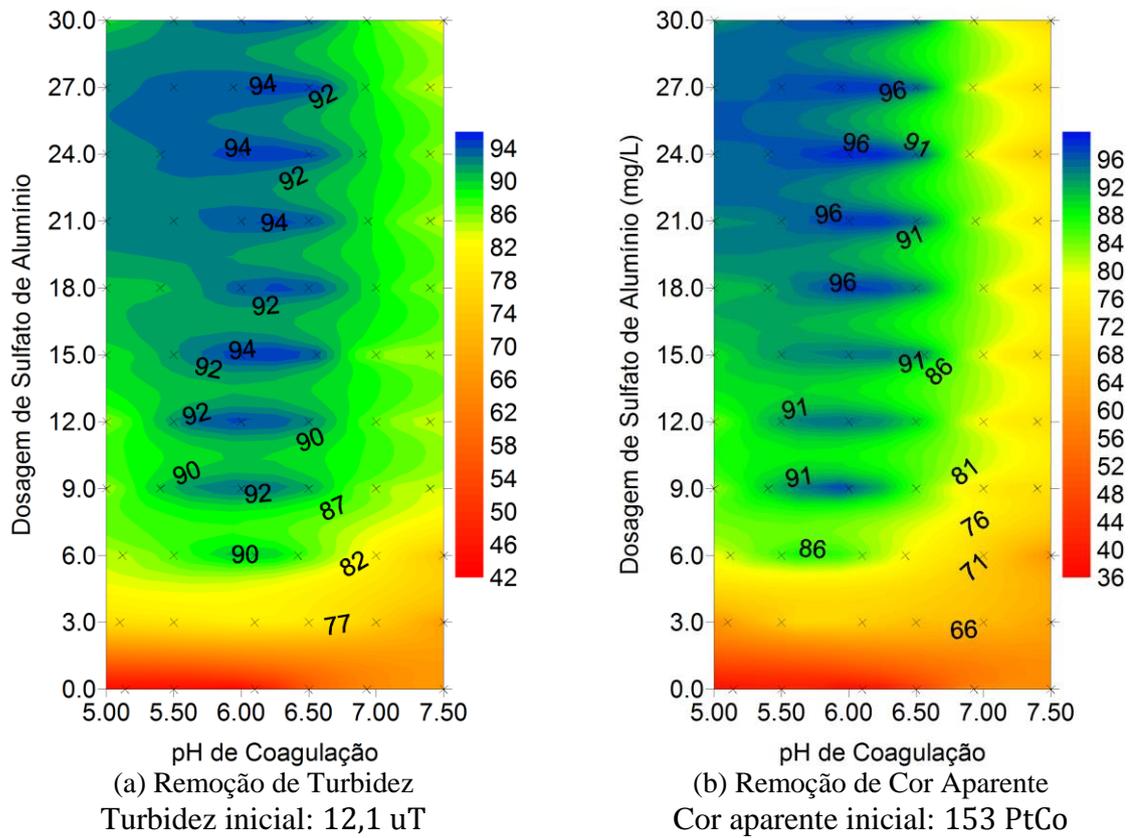


Figura 5.4: Diagramas de coagulação (Remoção) da água de estudo AE1 usando sulfato de alumínio como coagulante. $TAS = 72\text{ m}^3/(m^2 \cdot dia)$, $TR = 10\%$

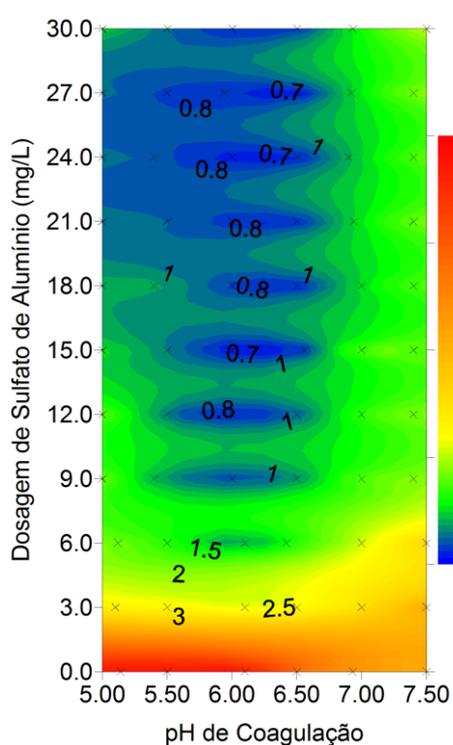
O diagrama de coagulação referente à remoção de clorofila-a não é apresentado, já que durante a coleta de amostras, a presença de células nas membranas de filtragem não se mostrou significativa em todos os valores de pH de coagulação e com todas as dosagens de sulfato de alumínio testadas, o que conduziria a quantificação de clorofila-a irrelevante.

Na Figura 5.5 são apresentados os diagramas de coagulação com os valores residuais dos parâmetros avaliados. As regiões com menores valores residuais coincidem com as regiões de maior remoção, sendo válido também para as regiões de menor remoção.

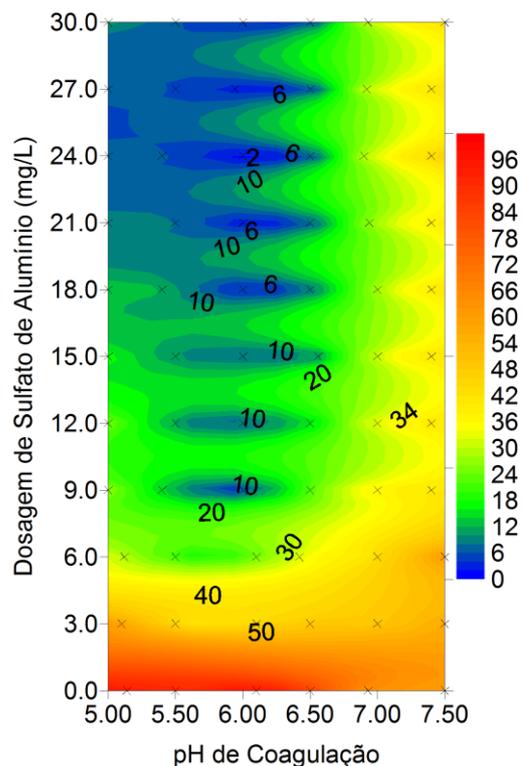
Observa-se na Figura 5.5a, que em valores de pH de coagulação compreendidos entre 5,50 e 6,50, com dosagens superiores a 9 mg/L , os valores remanescentes de turbidez variam entre 0,70 e $1,00\text{ NTU}$. Já para uma faixa de valores de pH compreendida entre 5,00 e 7,00, a partir de dosagens de 6 mg/L , a turbidez remanescente é de $2,00\text{ NTU}$. Como foi comentado nos resultados dos ensaios com quitosana como coagulante, essa faixa de valores de pH de coagulação e dosagens, resultam em valores remanescentes de turbidez que ainda atendem a recomendação de Di Bernardo e Paz (2008), em que a turbidez da água proveniente das unidades de clarificação que precedem a etapa de filtração, seja inferior a $5,00\text{ NTU}$.

Clasen *et al.* (2000) mostraram que para 5 espécies de algas, com densidades celulares variando entre 10^5 e 10^6 cel/mL , a desestabilização das partículas pela adição de sulfato de alumínio é alcançada na faixa de pH de 5,5 a 6,5 para as doses de sulfato de $7,5$ e 10 mg/L . Essas condições de coagulação são próximas às observadas nos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio, em que as maiores remoções de turbidez e cor aparente ocorrem na mesma faixa de pH e em doses superiores a 9 mg/L .

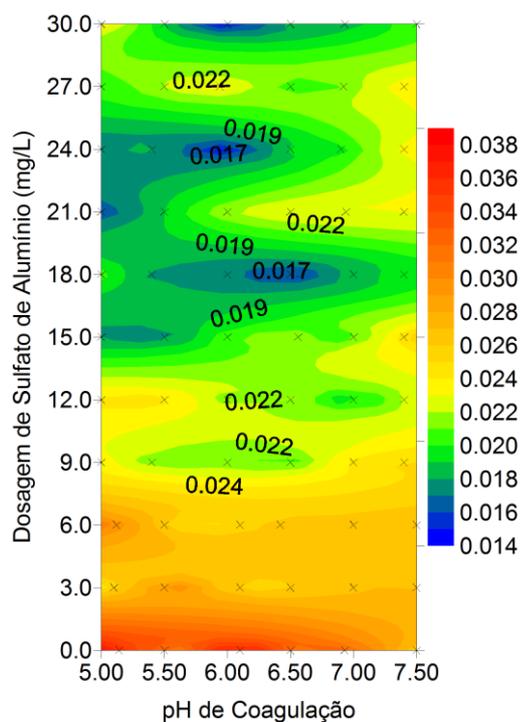
Medições de potencial zeta realizadas na água de estudo coagulada adotando pH igual a 6,00 e dosagens de sulfato de alumínio de $7,8$, $8,4$, $9,0$, $9,6$ e $10,2\text{ mg/L}$, mostraram que nessa região, considerada de maior remoção de turbidez e cor aparente, o potencial zeta está próximo de zero, como pode ser apreciado na Figura 5.6. Essa aproximação de zero indica que, no pH de 6,00 com dosagens próximas a $9,0\text{ mg/L}$, há neutralização das cargas superficiais das células de *C. raciborskii* e, de acordo com Amirtharajah e Mills (1982), sob essas condições, o mecanismo de coagulação pode ser adsorção e neutralização de cargas ou uma combinação dos mecanismos de adsorção e neutralização de cargas e varredura.



(a) Turbidez remanescente
Turbidez inicial: 12,1 uT



(b) Cor Aparente remanescente
Cor aparente inicial: 153 PtCo



(c) Absorbância $UV_{254\text{ nm}}$ remanescente
Absorbância $UV_{254\text{ nm}}$ inicial: $0,035\text{ cm}^{-1}$

Figura 5.5: Diagramas de coagulação (valores remanescentes) da água de estudo AE1 usando sulfato de alumínio como coagulante. $TAS = 72\text{ m}^3/(m^2 \cdot dia)$, $TR = 10\%$

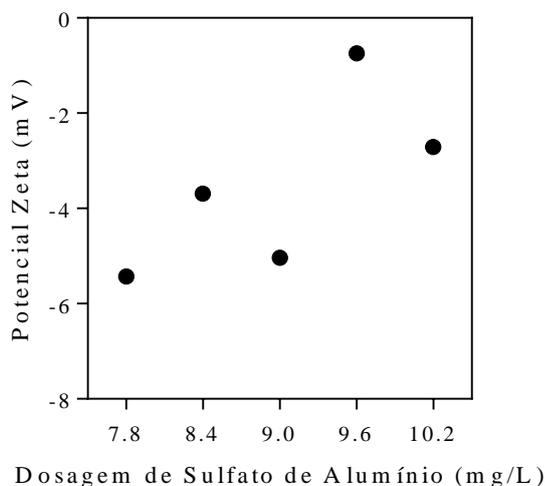


Figura 5.6: Potencial zeta para a região de maiores remoções do sulfato de alumínio

Uma tendência similar foi verificada por Henderson *et al.* (2010). Os autores compararam a coagulação e floculação de células de *M. aeruginosa*, *C. vulgaris*, *Asterionella formosa*, e *Melosira* sp. e a composição da matéria orgânica algogênica para relacionar as suas características físicas e químicas no tratamento. Os resultados mostraram uma região de maior remoção (97,7%) para todos tipos de células no pH 5,0. Nessa região de maior remoção o potencial zeta foi reduzido a valores próximos de zero. A máxima eficiência de remoção foi atribuída ao mecanismo de neutralização de cargas. No referido estudo, os autores também constataram uma remoção, de 96,8%, ao aplicar altas dosagens de coagulante e sugeriram a varredura como mecanismo predominante de coagulação em tais condições.

No presente estudo ainda é possível apreciar que, assim como no trabalho de Henderson *et al.* (2010), o sulfato de alumínio fornece remoções superiores a 94%, tanto para turbidez como cor aparente, tanto nas dosagens baixas como nas dosagens superiores.

De acordo com Henderson *et al.* (2010), a eficiência do sulfato de alumínio na neutralização das cargas superficiais dos microrganismos objeto do estudo, dependeu da área superficial por célula e da sua densidade de carga. Assim, células com maior área superficial tendem a apresentar maior densidade de carga e a eficiência de neutralização do sulfato de alumínio diminui com o aumento dos valores desses atributos ou características. Os autores verificaram que a eficiência de neutralização em células filamentosas de *Melosira* sp. é menor que em

células esféricas de *M. aeruginosa* e *C. vulgaris*, como resultado da maior área superficial e maior densidade de carga que apresentam as células de *Melosira* sp.

No caso de *C. raciborskii*, por ser filamentosa, provavelmente o sulfato de alumínio possui uma tendência a apresentar menor eficiência de neutralização em comparação com outras cianobactérias com morfologia esférica como a *M. aeruginosa*. Porém, Assis (2006) relatou que, para água inoculada com *M. aeruginosa* e com uma taxa de aplicação superficial igual à adotada neste trabalho ($TAS = 72 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$), a maior eficiência de remoção de turbidez e clorofila-a ocorreu em doses de sulfato de alumínio a partir de 12 mg/L , enquanto Oliveira (2005), para água inoculada com *C. raciborskii* com a mesma TAS, indicou que a maior eficiência na remoção dos mesmos parâmetros foi em doses de sulfato de alumínio a partir de 6 mg/L .

Embora a morfologia das células seja importante na eficiência da neutralização de cargas superficiais, Henderson *et al.* (2010) e Pivokonsky *et al.* (2015), apontam à matéria orgânica algogênica como um fator importante na efetividade da coagulação. Os autores explicam também, que algumas proteínas próprias das cianobactérias podem formar um complexo com o sulfato de alumínio, requerendo uma quantidade maior para a neutralização das cargas que depende das reações de complexação.

A condição de coagulação selecionada, com base nas maiores remoções, foi definida para o pH de coagulação de 6,0 e dosagem de sulfato de alumínio de 9 mg/L .

Outro aspecto importante que deve ser apontado é a diferença do valor de pH de coagulação dentre os diferentes processos de clarificação. Trabalhos que avaliaram a sedimentação para a remoção de cianobactérias (Oliveira, 2005; Capelete, 2011) apontaram ao pH de 7 como ótimo, enquanto o pH ótimo da flotação neste estudo esteve em torno de 6,0 e 6,5. Oliveira (2005) e Assis (2006) indicam, para a flotação, valores de pH ainda menores, entre 5,0 e 6,0. Os resultados correspondem ao comportamento esperado do tratamento de água por flotação, já que a flotação tem um melhor desempenho quando são usadas doses menores de coagulante e pH que favorecem os mecanismos de adsorção e formação de pontes poliméricos, que se dão em pH inferiores aos da sedimentação (Amirtharajah e Mills, 1982; Di Bernardo e Dantas, 2005).

Uma notória diferença entre a quitosana e o sulfato de alumínio foi a dosagem requerida para alcançar as máximas remoções de turbidez e cor aparente. Enquanto a quitosana requer dosagens entorno de $0,5 \text{ mg/L}$, o sulfato de alumínio precisa de 9 mg/L . Outra das principais vantagens da utilização da quitosana como coagulante é a minimização dos impactos ao meio ambiente, já que é um polímero orgânico que pode ser biodegradado (Fast *et al.*, 2014).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CAPs E ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Como já foi comentado no item 4.5, embora as características dos CAPs avaliados, CAP 1 e CAP 2, foram relatadas no trabalho de Costa *et al.* (2012), o número de iodo e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram determinados novamente para verificar a estabilidade dos mesmos.

5.2.1. Determinação do Número de Iodo

Para a determinação do Número de Iodo, seguiu-se a norma NBR 12073 da ABNT (1991). Os resultados obtidos dessa análise e a sua réplica são apresentados na Tabela 5.3.

Como pode se apreciar nas Tabela 4.5 e Tabela 5.3, a variação do número de iodo do CAP 1 do estudo de Costa *et al.* (2012) para o presente estudo foi de apenas 0,51%, o que pode ser um indicador de que esse CAP conservou as suas características e se manteve estável. Por outro lado, o valor do número de iodo relatado pelos autores para o CAP 2, não é coerente com as outras características reportadas, principalmente com a área superficial. Tanto na primeira análise como na réplica, o Número de Iodo obtido para o CAP 2 foi 28,1% menor em relação a Costa, *et al.* (2012). O Número de Iodo desse trabalho é mais compatível com as outras características físicas do CAP 2 da Tabela 4.5

Tabela 5.3: Número de Iodo dos carvões utilizados para adsorção de cilindropermopsinas

	Número de Iodo (mg I ₂ /g CAP)			Coeficiente de Variação
	Primeira Análise	Réplica	Média	
CAP 1	714	675	694,5	3,97%
CAP 2	509	479	494,0	4,29%

Segundo a norma NBR 11834 da ABNT (1991), os carvões ativados pulverizados utilizados na adsorção de impurezas no tratamento de água para abastecimento público devem ter um número de iodo igual ou superior a $600 \text{ mg I}_2/\text{g CAP}$; dessa forma, unicamente o CAP 1 atende a essa exigência, assim, espera-se que o seu desempenho na adsorção seja melhor do que o desempenho do CAP 2.

5.2.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Os resultados do ensaio para a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), efetuado em triplicata, podem ser observados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados do valor do ponto de carga zero, pH_{PCZ}

Carvão	$\text{pH}_{\text{PCZ}} 1$	$\text{pH}_{\text{PCZ}} 2$	$\text{pH}_{\text{PCZ}} 3$	$\text{pH}_{\text{PCZ}} \text{ Médio}$	Coefficiente de Variação
CAP 2	9,20	9,31	8,79	9,10	3,01%
CAP 3	8,89	8,57	8,87	8,78	2,04%

Em relação ao estudo de Costa *et al.* (2012), houve um aumento do valor do ponto de carga zero de 21,33% para o CAP 1 e de 3,25% para o CAP 2. Segundo Moreno-Castilla *et al.* (2000), as mudanças no ponto de carga zero estão relacionadas com a oxidação da superfície, a qual pode incorporar alguns grupos funcionais e modificar a sua densidade de carga superficial. Portanto o aumento do ponto de carga zero no CAP 1 pode estar relacionado com a modificação, ao longo do tempo de estocagem do CAP, dos grupos funcionais superficiais que conferem caráter ácido/base ao carvão.

5.2.3. Ensaio de Adsorção de Cilindrospermopsinas

Os ensaios de adsorção de cilindrospermopsinas e a obtenção dos parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich, para estimar a dose de referência a ser aplicada na terceira etapa experimental, referente aos ensaios de flotação combinado com adsorção, foram executados utilizando as águas de estudo AE2 e AE3. Este ensaio não foi realizado em duplicata, pois como foi mencionado no item 4.5.3, o material disponível para a quantificação de cilindrospermopsinas não permitiu análises adicionais.

Após a preparação das águas de estudo, o pH foi ajustado para 6,50. A opção por esse valor de pH para desenvolver os ensaios de adsorção se deu com base nos resultados dos ensaios de flotação em que esse valor de pH de coagulação, em conjunto com as dosagens de 0,5 e 9,0 mg/L, para quitosana e sulfato de alumínio, respectivamente, resultou em maiores remoções de turbidez e de cor aparente, bem como de biomassa de *C. raciborskii*.

As características principais de cada uma das águas de estudo podem ser observadas na Tabela 5.5

Tabela 5.5: Características das águas de estudo AE2 e AE3 usadas nos ensaios de adsorção dos CAPs

	AE2	AE3
Matriz	Água Milli Q	Água Lago Paranoá
Cilindrospermopsinas ($\mu\text{g/L}$)	162,23 \pm 14,53 $\mu\text{g/L}$	69,30 \pm 6,11 $\mu\text{g/L}$
pH	6,50 \pm 0,01	6,50 \pm 0,02
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	25

A concentração de cilindrospermopsinas em cada água de estudo apresentou uma variação significativa, como se observa na Tabela 5.5. Isto foi resultado da subestimação da concentração inicial presente no material lisado para a preparação da água de estudo AE2. Testes prévios acusaram que o material lisado apresentava concentração aproximada de 700 $\mu\text{g/L}$. Com essa base, foi preparada a água de estudo AE2, porém, o teste não foi preciso posto que a concentração da amostra de material lisado estava fora dos limites de detecção do método. Um novo teste de ELISA precisou ser feito, e dessa vez indicou que a concentração real de cilindrospermopsinas no material lisado estava em torno de 1000 $\mu\text{g/L}$. Com a nova base foi preparada a água de estudo AE3, cujos teores de cilindrospermopsinas eram mais próximos dos valores esperados.

Os resultados dos percentuais de remoção de cilindrospermopsinas para os dois CAPs avaliados em função da dosagem de CAP aplicada, para as águas de estudo AE2 e AE3 e com tempo de contato de uma hora são ilustrados na Figura 5.7.

Pode se observar que a maior remoção de cilindrospermopsinas foi obtida com o CAP 1 em ambas as águas de estudo, alcançando remoções de 97% para a toxina dissolvida em água Milli-

Q e 85% para a toxina dissolvida em água do Lago com adição de dose de 50 mg/L. Estas remoções equivalem a residuais de 3,54 e 9,53 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

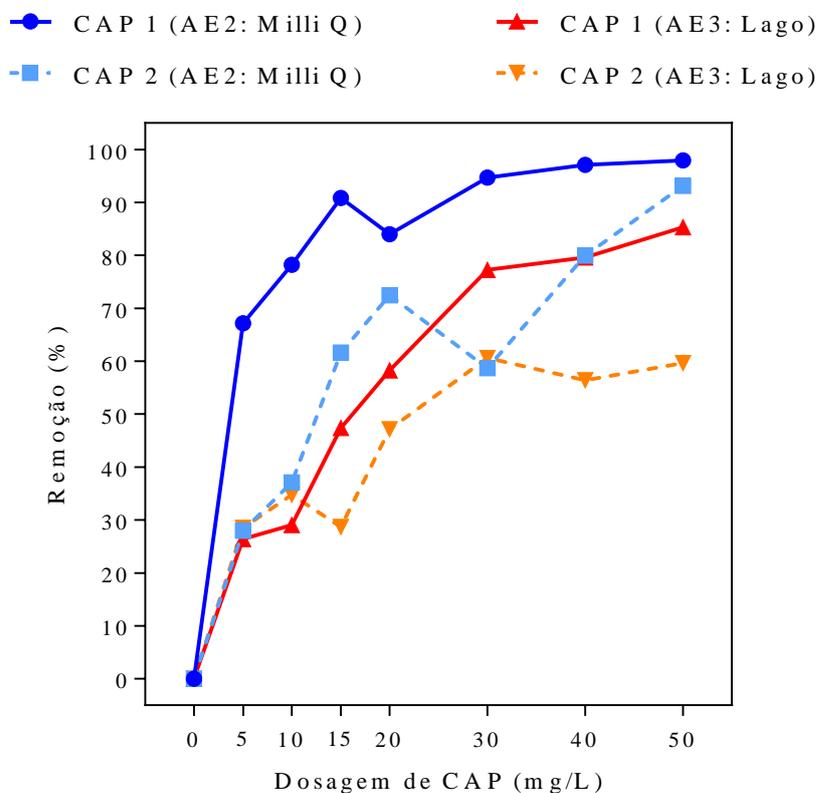


Figura 5.7: Percentuais de remoção de cilindrospermopsinas das águas de estudo AE2 e AE3 em função da dosagem de cada CAP aplicada para tempo de contato de uma hora. Concentrações iniciais de cilindrospermopsinas: $C_{0_{AE2}} = 162,26 \mu\text{g/L}$ e $C_{0_{AE3}} = 69,30 \mu\text{g/L}$

Essa maior remoção também corresponde ao CAP com maior número de iodo, maior área superficial BET e maior volume de microporos.

No presente estudo, o CAP 2 também se mostrou eficiente na remoção de cilindrospermopsinas na ausência de matéria orgânica (água Milli Q) nas dosagens de 40 e 50 mg/L. Na dose de 50 mg/L esse CAP removeu 93% das cilindrospermopsinas dissolvidas, porém, na presença de matéria orgânica, o seu desempenho diminuiu consideravelmente alcançando 59,7% de remoção na dose máxima testada.

Costa *et al.* (2012) simularam o tamanho da molécula de cilindrospermopsina utilizando o Programa *ChemSketch* (Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada) baseado na

estrutura molecular das cilindropermopsinas. Na Figura 5.8 são ilustradas as dimensões aproximadas da cilindropermopsina, estimadas utilizando o mesmo programa empregado por Costa *et al.* (2012), aplicando a teoria do comprimento das ligações químicas e considerando a estrutura da cilindropermopsina plana.

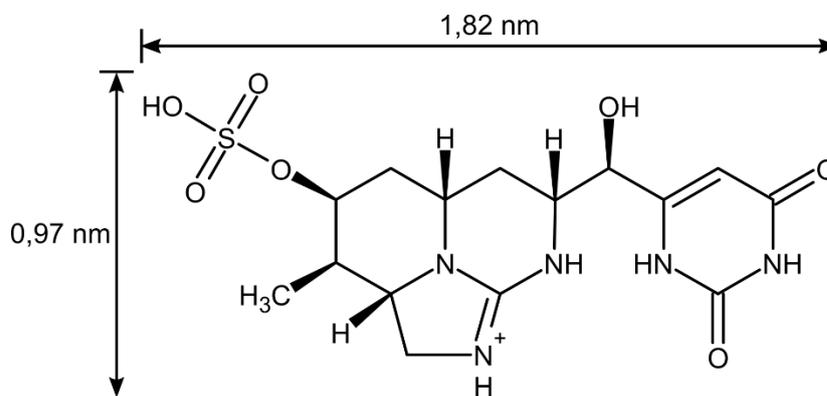


Figura 5.8: Dimensões aproximadas da molécula de cilindropermopsina considerando estrutura plana

Costa *et al.* (2012) sugeriram que a molécula de cilindropermopsina teria elevada probabilidade de ser adsorvida pelos microporos primários ($< 1 \text{ nm}$), mas que a adsorção estaria sujeita à orientação de entrada da molécula. De acordo com os autores, no caso dos microporos secundários ($1 - 2 \text{ nm}$), a molécula seria facilmente adsorvida independente da sua orientação. Essas indicações também sustentam o observado no presente estudo em relação ao melhor desempenho do CAP 1 que apresenta um volume 1,5 vezes maior de microporos em relação ao CAP3.

Por outro lado, a geometria molecular da cilindropermopsina não é plana, já que esta apresenta carbonos quirais e alguns átomos e ligações cuja distribuição espacial não se encontra no mesmo plano. Portanto, considerando as propriedades da cilindropermopsina, descritas no item 3.1, foi calculado o seu volume molar e, em seguida, considerando a cilindropermopsina como uma esfera, foi estimado o diâmetro dessa esfera. Esse procedimento de cálculo é apresentando no APÊNDICE B. O valor aproximado do diâmetro da cilindropermopsina foi de $0,87 \text{ nm}$.

Existe uma diferença entre o tamanho da molécula de cilindropermopsina quando é considerada plana e quando é estimado mediante as suas propriedades. Considerando que a

molécula de cilindropermopsina apresenta um diâmetro de $0,87\text{ nm}$, deve se esperar que esta seja adsorvida tanto nos microporos primários como secundários do CAP, independentemente da orientação de entrada, o que reforça as indicações da literatura de que, os CAPs ideais para a remoção de cilindropermopsinas tendem a apresentar maior volume de microporos.

A diminuição na eficiência de remoção de cilindropermopsinas nos ensaios usando a água de estudo AE3 está associada à presença de matéria orgânica natural na AE3; já que a matéria orgânica pode ter interferido na adsorção de cilindropermopsinas, em consequência da competição pelos sítios de adsorção do CAP (Cook e Newcombe, 2008; Ho *et al.*, 2008; Ho *et al.*, 2011, entre outros).

No que se refere à influência das características químicas dos CAPs e da cilindropermopsinas na eficiência de remoção da toxina, verifica-se que no pH selecionado para a adsorção (6,5), as cilindropermopsinas, com ponto isoelétrico de 8,8 encontram-se carregadas positivamente (Walker, 2014). Ambos os CAPs, pelos seus pH_{PCZ} , também possuem carga superficial positiva no pH 6,5. Apesar de que tanto os adsorventes como adsorvato apresentavam cargas positivas nas condições de pH em que se desenvolveram os ensaios de adsorção, a possível repulsão eletrostática da cilindropermopsina nos sítios ativos de adsorção do carvão não parece ter afetado sua adsorção, sugerindo que a capacidade dos CAPs em adsorver a toxina é mais influenciada pelas propriedades físicas dos mesmos.

O estudo de Ho *et al.* (2008) também mostrou que, apesar da possível repulsão eletrostática da cilindropermopsina com os sítios ativos de adsorção, provocada pelo pH de adsorção e os pH_{PCZ} dos CAPs, os fatores determinantes na eficiência da remoção foram a área superficial BET e volume maior de microporos.

Assim como no estudo de Ho *et al.* (2008), os resultados de adsorção nos CAPs do presente estudo, sugerem que o volume de microporos e a distribuição de volume dos poros, são os fatores determinantes na eficiência da adsorção de cilindropermopsinas (Ho *et al.*, 2008; Ho *et al.*, 2011).

No tocante à influência da matéria-prima utilizada na obtenção dos CAPs na capacidade de adsorver cilindropermopsinas, o CAP que apresentou melhor desempenho foi o CAP de

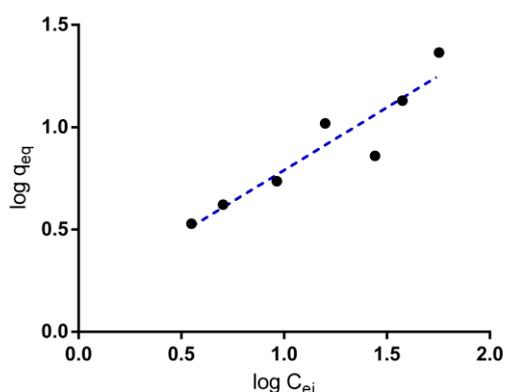
origem vegetal. Porém, no estudo conduzido por Ho *et al.* (2008), dentre os CAPs avaliados o que maior capacidade adsorptiva mostrou foi o de origem mineral. Dessa forma, o material de origem dos CAPs não parece influenciar significativamente a adsorção. Parâmetros como a área superficial BET, volume e distribuição de poros possuem uma influência maior. Essas características são conferidas aos CAPs no processo de ativação do carvão.

5.2.4. Obtenção dos Parâmetros da Isotherma de Freundlich

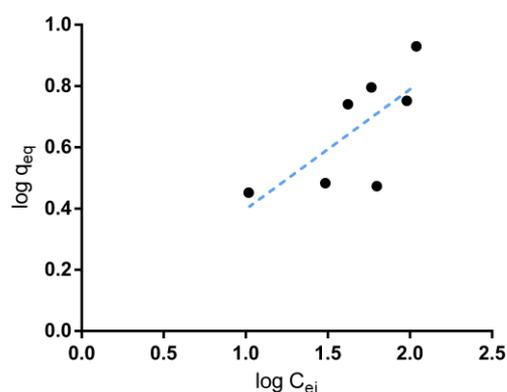
Após a realização dos ensaios de capacidade adsorptiva descritos no item 4.5.3, realizou-se a quantificação da concentração residual de cilindrospermopsinas (C_i) pela técnica de imunoabsorção enzimática (ELISA). De posse desses dados foi calculada a massa de cilindrospermopsinas adsorvidas por massa de carvão (q) usando a Equação 4.1.

A obtenção dos parâmetros da isoterma de Freundlich nortearam a escolha da dose de referência que foi empregada nos ensaios de flotação em colunas A Figura 5.9 apresenta as isotermas de Freundlich obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais, apresentados nas Tabela C.1, Tabela C.2, Tabela C.3 e Tabela C.4 do APÊNDICE C, bem como os coeficientes da regressão obtida para cada CAP avaliado e para as duas águas de estudo utilizadas. O ajuste dos dados experimentais foi prejudicado, posto que o reduzido tempo de contato de uma hora não permitiu atingir o equilíbrio e, possivelmente, foi o responsável pela grande variabilidade dos valores de concentração residual de toxinas e, conseqüentemente, os coeficientes de determinação das regressões de ambos os CAPs resultaram inferiores a 0,9. Além disso, esse tempo de contato, em conjunto com a maior dosagem de CAP 1 aplicada nos ensaios de adsorção, não foi suficiente para atingir o valor de $1 \mu\text{g}/\text{L}$ recomendado pela Portaria 2.914/2011.

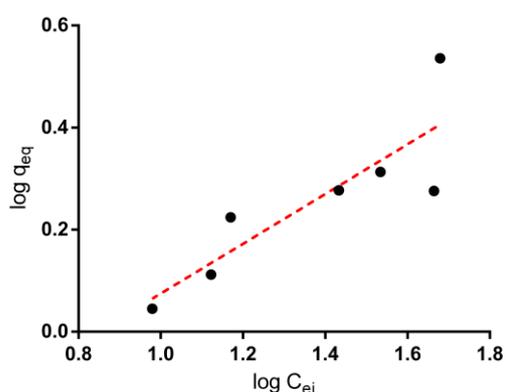
A constante de adsorção de Freundlich, K_F , está relacionada com a capacidade de adsorção de um CAP. Na Figura 5.9e pode ser constatada a capacidade adsorptiva superior do CAP 1 em comparação com o CAP 2, também é evidente a interferência que ocasiona a presença de matéria orgânica dissolvida na água na capacidade de adsorção da cilindrospermopsina, uma vez que os valores de K_F obtidos nos ensaios usando a água de estudo AE3 diminuíram consideravelmente em relação aos valores desse parâmetro nos ensaios usando a água AE2.



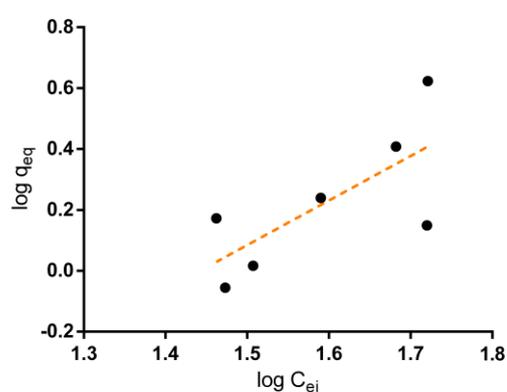
(a) Isoterma do CAP 1 na água AE2



(b) Isoterma do CAP 2 na água AE2



(c) Isoterma do CAP 1 na água AE3



(d) Isoterma do CAP 2 na água AE3

CAP	Água	Equação linearizada da isoterma	Coeficiente de Determinação	Parâmetros da Isoterma	
				$K_F (\mu g/mg)(L/\mu g)^{1/n}$	$1/n$
CAP 1	AE2	$y = 0,6129x + 0,1777$	$R^2 = 0,8741$	1,5056	0,6129
CAP 2		$y = 0,3911x + 0,0070$	$R^2 = 0,5106$	1,0162	0,3911
CAP 1	AE3	$y = 0,4874x - 0,4123$	$R^2 = 0,7459$	0,3870	0,4874
CAP 2		$y = 1,4630x - 2,1100$	$R^2 = 0,5260$	0,0078	1,4630

(e) Dados estatísticos das regressões para a isoterma de Freundlich

Figura 5.9: Isotermas de adsorção de Freundlich de cada CAP para as águas de estudo AE2 e AE3

No estudo realizado por Ho *et al.* (2008), os autores concluíram que o CAP com $K_F = 0,17 (\mu g/mg)(L/\mu g)^{1/n}$ teve remoções de cilindrospermopsinas de até ~100%, ao mesmo tempo que com o CAP com $K_F = 0,13 (\mu g/mg)(L/\mu g)^{1/n}$ resultaram remoções de aproximadamente 10% inferiores que as obtidas no CAP anterior. Desse estudo, foi possível verificar que, de acordo com a teoria da isoterma de adsorção de Freundlich, valores elevados de K_F estão relacionados com a maior adsorção de cilindrospermopsinas.

Pela constante de Freundlich deste estudo, sugere-se que o CAP 1 é mais apropriado para a adsorção de cilindrospermopsinas em ambas as águas de estudo em comparação com o CAP 2.

O expoente de Freundlich, $1/n$, é um indicativo da intensidade da adsorção. Valores de $1/n$ na faixa de $0,1 < 1/n < 1$ indicam adsorção favorável do soluto, sendo melhor quanto mais próximo de 1. Assim, a adsorção de cilindrospermopsinas na água de estudo AE3 com o CAP2 é desfavorável. De forma geral, a adsorção de cilindrospermopsinas no CAP1 é mais favorável tanto na presença como ausência de matéria orgânica e, apesar de que os coeficientes de determinação não apresentaram valores satisfatórios, pode se afirmar que o CAP1 teve um melhor ajuste ao modelo de Freundlich em ambos os cenários estudados em comparação com o CAP2

Em trabalhos focados na adsorção de cianotoxinas (Cook e Newcombe, 2008; Ho *et al.*, 2008; Ho *et al.*, 2011), os parâmetros do equilíbrio de adsorção foram obtidos a partir das isotermas de Freundlich, e desconsideraram o modelo de Langmuir, evidenciando que no tratamento de água o modelo mais apropriado é o modelo empírico de Freundlich

5.2.5. Cálculo da Dosagem de Referência de CAP

Para estimar a dosagem de referência do CAP 1, selecionado para realizar os ensaios de FAD combinado com adsorção, foi adotado o procedimento descrito na seção 4.5.4. No cálculo foram utilizados os parâmetros da isoterma de Freundlich obtida para a água de estudo AE3; que continha tanto cilindrospermopsinas como matéria orgânica dissolvida.

Usando a Equação 3.4, os parâmetros da isoterma de Freundlich apresentados na Figura 5.9(e) e tendo como concentração máxima de cilindrospermopsinas permitida pela Portaria MS 2.914 (Brasil, 2011) $1 \mu\text{g}/\text{L}$, a capacidade adsortiva do CAP 1 foi de $0,3870 \mu\text{g}/\text{mg}$.

Com o valor de q e considerando uma concentração inicial de cilindrospermopsinas na água de estudo AE4 de $35 \mu\text{g}/\text{L}$, a dosagem de referência de CAP 1, estimada mediante a Equação 4.2, foi de aproximadamente $90 \text{mg}/\text{L}$. Ho *et al.* (2011) advertem que dosagens de CAP superiores a $50 \text{mg}/\text{L}$ não são comumente praticadas em estações de tratamento de água, por causa das implicações que podem ter nas etapas subsequentes do tratamento. A diminuição das carreiras

de filtração é uma consequência da utilização de altas dosagens de CAP, especialmente em estações de filtração direta.

5.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROJETO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CÉLULAS E CILINDROSPERMOPSINAS NO PROCESSO COMBINADO DE FAD E ADSORÇÃO EM CAP: TESTES EM COLUNAS DE FLOTAÇÃO

A avaliação da influência dos parâmetros operacionais, taxa de aplicação superficial (TAS) e taxa de recirculação (TR), na eficiência de remoção de biomassa de células de *C. raciborskii*, turbidez, cor aparente bem como na remoção de cilindropermopsinas pelo processo combinado de FAD e adsorção em CAP foi realizada mediante o desenvolvimento de ensaios em colunas de flotação.

5.3.1. Caracterização da Água de Estudo (AE4)

Os resultados da caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE4 são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Parâmetros característicos da água

	Água Lago Paranoá	Água de Estudo AE4
pH	6,55	6,98
Alcalinidade (mg CaCO₃/L)	31	38
Turbidez (uT)	3,76	8,83
Cor Aparente (PtCo APHA)	32	173
Condutividade (µS/cm)	104	118,4
Absorbância UV_{254 nm} (cm⁻¹)	0,025	0,044
Clorofila-a (µg/L)	9,2	143,02
Densidade Celular (células/mL)	-	1,01×10 ⁶
Cilindropermopsinas (µg/L)	-	52,00

A adição do cultivo de *C. raciborskii* na água de estudo AE4 foi feita de forma a garantir densidade celular similar àquela apresentada pela água de estudo AE1 utilizada na construção dos diagramas de coagulação. O teor de clorofila-a da água de estudo AE4 corresponde aos teores encontrados em lagos eutrofizados (Bartram, *et al.*, 1999). Já a elevação da turbidez e da

cor aparente na água de estudo são decorrentes do aumento das partículas coloidais e das células de *C. raciborskii*.

5.3.2. Resultados da Fase 1: Avaliação da Taxa de Aplicação Superficial

Como descrito no item 4.6.2, foram avaliadas três TAS, 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$. Também foram testadas duas doses de CAP: a dose de referência, 90 mg/L , e uma dosagem 75% superior, que equivale aproximadamente a 158 mg/L . Ambas dosagens de CAP, de acordo com Ho *et al.* (2011), são consideradas altas e pouco práticas para serem aplicadas em estações de tratamento de água (ETA). Ainda assim, essas dosagens foram utilizadas para avaliar a eficiência de remoção de cilindrospermopsinas em função da dosagem de CAP aplicada e a influência da dosagem de CAP na remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ e clorofila-a em função da TAS ou da TR.

5.3.2.1 Ensaios em colunas de flotação usando o coagulante quitosana

Prévio aos ensaios de FAD combinado com adsorção em CAP, foram realizados testes preliminares, nas colunas de flotação e sem adição de CAP, com o intuito de escolher a dosagem de coagulante (D_{dia}) e o pH de coagulação para a água de estudo preparada no dia dos ensaios. Nesses testes foram avaliadas dosagens de quitosana em torno de 0,5 mg/L e pH de coagulação de 6,5, condições de máxima remoção de turbidez e cor aparente identificadas nos diagramas de coagulação apresentados no item 5.1.1. Foi selecionada, então, $D_{dia} = 0,7\text{ mg/L}$ por ser a dosagem que forneceu as maiores remoções de turbidez e cor aparente no pH de coagulação de 6,5. Os parâmetros de operação adotados nos testes preliminares foram 105,6 $m^3/(m^2 \cdot dia)$ como taxa de aplicação superficial e 10% de taxa de recirculação. Na Figura 5.10 são apresentadas fotografias da execução destes testes preliminares.

Nos ensaios de avaliação da TAS, o valor do pH de coagulação foi mantido em 6,5, a taxa de recirculação foi ajustada a 10%. As taxas de aplicação superficial avaliadas foram 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$. Como mencionado anteriormente, com o intuito de avaliar o efeito da dose de carvão aplicada na remoção dos parâmetros, os testes de flotação foram realizados sem aplicação de CAP e com a aplicação da dose de referência (D_{ref}) de 90 mg/L , obtida a partir dos ensaios de capacidade adsortiva, e dose 75% superior à dose de referência ($D_{ref} + 75\%$),

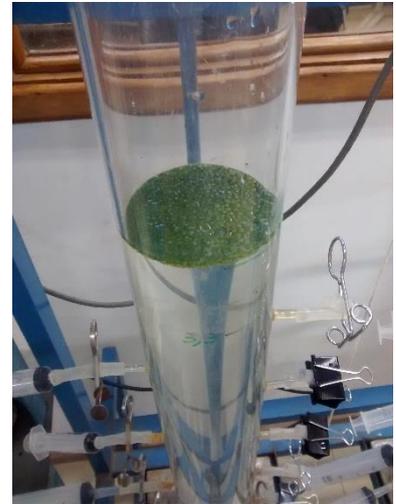
correspondente a 158 mg/L. Algumas fotografias da realização desses ensaios podem ser observadas na Figura 5.11.



(a) Início da operação



(b) Parte final da floculação



(c) Final da flotação

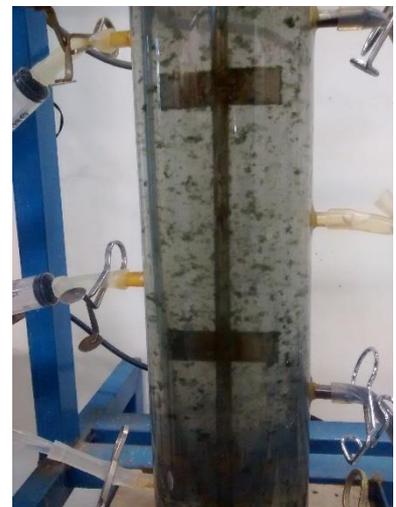
Figura 5.10: Fotografias das etapas de início da operação, floculação e flotação dos ensaios preliminares nas colunas de flotação usando quitosana como coagulante



(a) Ensaio utilizando a D_{ref} de CAP



(b) Ensaio utilizando a $D_{ref} + 75\%$ de CAP



(c) Flocos formados com quitosana ao aplicar D_{ref} de CAP

Figura 5.11: Fotografias dos ensaios do processo combinado de FAD com adsorção em CAP aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP e usando 0,7 mg/L de quitosana

Os resultados de remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$, bem como clorofila e cilindropermopsinas para cada uma das TAS avaliadas são mostrados na Figura 5.12

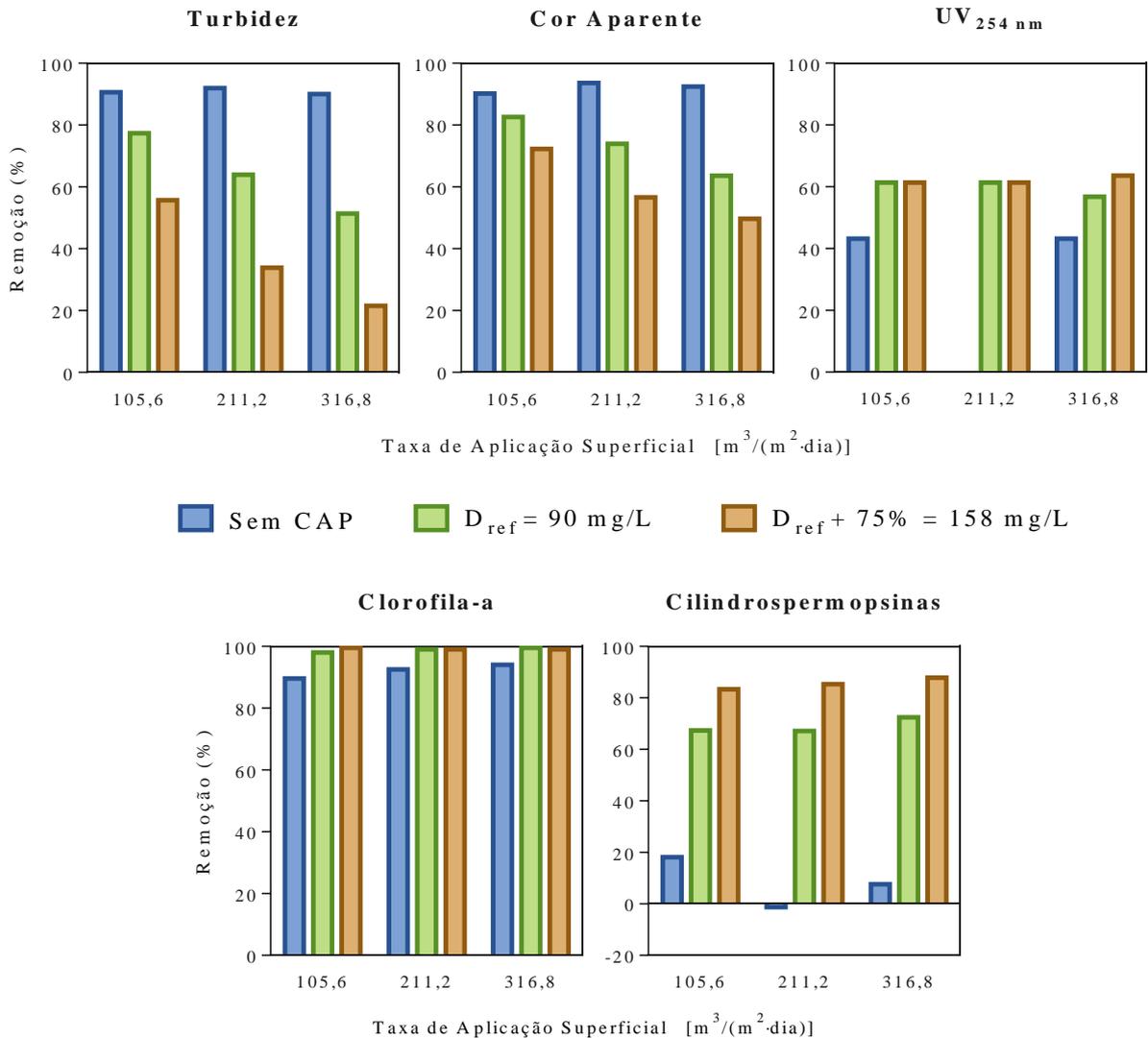


Figura 5.12: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com quitosana, para as três TAS aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP

A partir da Figura 5.12, constata-se que em todas as TAS testadas, a remoção de turbidez esteve próxima de 91% nos ensaios em que não foi adicionado CAP. Para a D_{ref} de CAP, a remoção de turbidez diminuiu com o aumento da TAS, com remoções de 77, 64 e 51% para as TAS de 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, respectivamente.

Com a aplicação da $D_{ref} + 75\%$ de CAP notou-se um decréscimo, ainda maior, na remoção de turbidez. As remoções observadas para as TAS de 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$ foram 56, 34 e 22%, respectivamente. Esses resultados indicam que a remoção de turbidez não é alterada pela variação da taxa quando não se aplica CAP, entretanto, quando se adiciona CAP a remoção de turbidez pela FAD é afetada com a elevação da TAS.

O comportamento da remoção de cor aparente seguiu a mesma tendência que a remoção de turbidez, verificando-se remoções aproximadas de 92% quando não foi acrescentado CAP. Remoções de 83, 74 e 64% foram observadas para a D_{ref} de CAP; e 72, 57 e 50% para $D_{ref} + 75\%$ de CAP quando o processo combinado de FAD e adsorção foi conduzido com TAS de 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, respectivamente.

A remoção de absorvância $UV_{254\ nm}$ se manteve entorno de 61% em todas as TAS e todas as dosagens de CAP testadas, o que sugere que a remoção desse parâmetro parece ser independente da TAS. Além disso, a adição de carvão, na dose 75% superior à dose de referência não proporcionou aumento da remoção de $UV_{254\ nm}$. Verifica-se ainda que nos ensaios sem adição de CAP, a absorvância $UV_{254\ nm}$ é removida em 43% independente da TAS aplicada. Já a ausência de remoção de absorvância $UV_{254\ nm}$ na TAS 211,2 $m^3/(m^2 \cdot dia)$ foi considerada como um erro de manipulação de amostra, já que pela tendência observada, ocorre remoção de $UV_{254\ nm}$ sob as mesmas condições de coagulação para as três TAS consideradas no estudo.

A análise da remoção de clorofila-a revela que a TAS não parece influenciar na remoção desse parâmetro, visto que o nível de remoção se manteve superior a 99% para todas as TAS e todas as doses de CAP. Nos ensaios sem aplicação de CAP, a remoção de clorofila-a foi, em média, de 92%, valor inferior ao obtido quando é adicionado CAP.

Assim como na remoção de clorofila-a, a remoção de cilindrospermopsinas não foi alterada significativamente pela variação da TAS. O fator de maior influência na remoção de cilindrospermopsinas foi a adição de CAP. Remoções de aproximadamente 69 e 85,5% foram observadas com a adição da D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$, respectivamente, em todas as TAS testadas. Por outro lado, baixas remoções, entre 0 e 18%, foram verificadas nas condições de ausência de CAP, reforçando o que já tem sido afirmado na literatura sobre a ineficácia do processo de FAD na remoção de cianotoxinas dissolvidas e a necessidade de combinar os processos de FAD com processos de tratamento avançado, como adsorção em carvão ativado para alcançar remoções efetivas de células de cianobactérias e suas respectivas toxinas

Para a $D_{ref} + 75\%$ de CAP, onde foram obtidos os maiores percentuais de remoção de cilindropermopsinas, os valores residuais deste parâmetro foram 8,66, 7,64 e 6,29 $\mu\text{g/L}$ para as três taxas estudadas. Esses teores encontram-se acima do padrão de potabilidade de 1 $\mu\text{g/L}$ preconizado pela Portaria 2.914 (Brasil, 2011). Assim, embora não se obtenham melhoras substanciais na remoção dos outros parâmetros de qualidade da água, para se atender ao padrão de potabilidade são necessários tempos de contato maiores, em uma unidade de contato prévia à etapa de coagulação, ou realizar estudos de oxidação, permitindo avaliar se as dosagens de cloro, praticadas nas ETAs, são efetivas para degradar esses residuais de cilindropermopsinas após o processo combinado de FAD e adsorção em CAP seguido de filtração rápida.

Na Tabela 5.7 são apresentados esses valores residuais dos parâmetros avaliados, relacionados com a TAS e a dosagem de CAP aplicada.

Tabela 5.7: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TAS e da dosagem de CAP com $TR = 10\%$ e quitosana como coagulante

TAS ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$)	105,6			211,2			316,8		
Dosagem de CAP (mg/L)	0	90	158	0	90	158	0	90	158
Turbidez (uT)	0,83	2,00	3,91	0,71	3,18	5,84	0,88	4,29	6,93
Cor aparente (PtCo APHA)	17	30	48	11	45	75	13	63	87
Absorbância $UV_{254 \text{ nm}}$ (cm^{-1})	0,025	0,017	0,017	0,045	0,017	0,017	0,025	0,019	0,016
Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$)	14,87	2,83	0,71	10,62	1,42	1,42	8,50	0,71	1,42
Cilindropermopsinas ($\mu\text{g/L}$)	42,56	17,00	8,66	52,63	17,07	7,64	48,05	14,33	6,29

Turbidez inicial: 8,83 uT

Cor aparente inicial: 173 PtCo APHA

Absorbância $UV_{254 \text{ nm}}$ inicial: 0,044 cm^{-1}

Clorofila-a inicial: 143,02 $\mu\text{g/L}$

Cilindropermopsinas inicial: 52,00 $\mu\text{g/L}$

Como pode ser verificado na Tabela 5.7, na maioria das condições de dosagem de CAP e de TAS, o valor remanescente de turbidez atende à recomendação de Di Bernardo e Paz (2008) de 5,00 uT para o efluente das unidades de clarificação. Desse modo, considerando apenas a turbidez, todas as TAS avaliadas, sem adição de CAP e com a D_{ref} de CAP, ofereceram uma água flotada com as características sugeridas de entrada aos sistemas de filtração.

Considerando que a $D_{ref} + 75\%$ promoveu as maiores remoções e os menores residuais de cilindrospermopsinas, somente a TAS de $105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ apresentou um residual de turbidez, quando aplicada a $D_{ref} + 75\%$ de CAP, que obedece à sugestão de 5,00 uT.

5.3.2.2 *Ensaio em colunas de flotação usando o coagulante Sulfato de Alumínio*

De forma similar aos ensaios em coluna de flotação com quitosana, nos ensaios utilizando como coagulante o sulfato de alumínio, antes dar início aos testes de FAD combinados com adsorção em CAP, foram executadas avaliações preliminares de FAD com o objetivo de selecionar a dose de coagulante (D_{dia}) e o valor de pH de coagulação para a água de estudo utilizada no dia do experimento, tendo como base as regiões de máxima remoção identificadas nos diagramas de coagulação apresentados no item 5.1.2. Para tal, foram efetuados testes com várias dosagens de sulfato de alumínio próximas a $9,0 \text{ mg/L}$ e pH de coagulação de 6,0. No pH de coagulação de 6,0, a dosagem que forneceu a maior remoção de turbidez e cor aparente foi $D_{dia} = 9,6 \text{ mg/L}$. Os ensaios preliminares foram conduzidos com taxa de aplicação superficial de $105,6 \text{ m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ e taxa de recirculação de 10%.

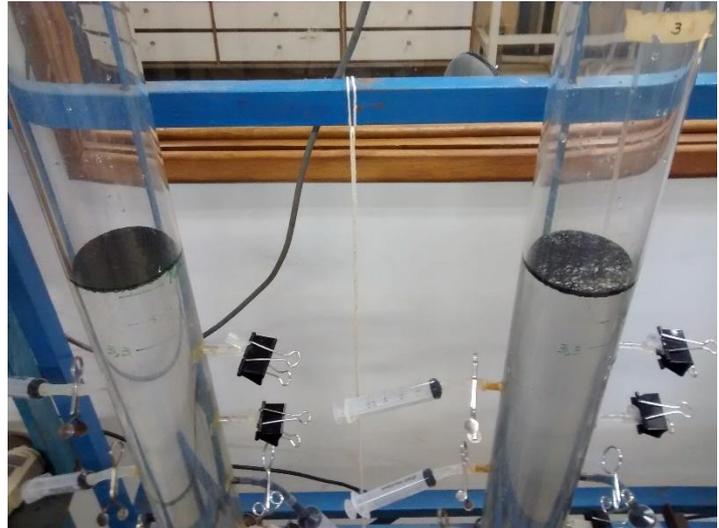
Para avaliar o efeito da TAS no desempenho do processo combinado de FAD e adsorção em CAP, o pH de coagulação foi 6,0, a taxa de recirculação foi ajustada para 10%, enquanto as TAS utilizadas foram $105,6$, $211,2$ e $316,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ e as dosagens de CAP foram $D_{ref} = 90 \text{ mg/L}$ e $D_{ref} + 75\% = 158 \text{ mg/L}$. Na Figura 5.13 são apresentadas fotografias da etapa de flotação utilizando o sulfato de alumínio como coagulante e ambas dosagens de CAP.

Os resultados de remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254 \text{ nm}}$, clorofila-a e cilindrospermopsinas para cada uma das TAS podem ser observados na Figura 5.14.

Quando não foi adicionado CAP, a remoção de turbidez foi aproximadamente 85% para todas as taxas de aplicação estudadas. Com a aplicação da $D_{ref} = 90 \text{ mg/L}$, a remoção de turbidez foi prejudicada pelo aumento da taxa de aplicação superficial, caindo de 80%, com a menor TAS testada, para 46% com a máxima TAS adotada. Com a $D_{ref} + 75\%$, as remoções de turbidez foram as menores encontradas, chegando a 3% para a menor taxa de aplicação superficial e a 10 e 15% nas taxas maiores de $105,6$, $211,2$ e $316,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, respectivamente.



(a) Começo da flotação aplicando, na esquerda, D_{ref} de CAP e, na direita, $D_{ref} + 75\%$ de CAP



(b) Final da flotação aplicando, na esquerda, D_{ref} de CAP e, na direita, $D_{ref} + 75\%$ de CAP

Figura 5.13: Fotografias da etapa de flotação quando aplicado CAP usando como coagulante o sulfato de alumínio

A remoção de cor aparente teve um comportamento análogo à remoção de turbidez, porém, com magnitudes diferentes. Sem a aplicação de CAP no processo de FAD, a remoção de cor aparente permaneceu em torno de 85% para todas as taxas de aplicação superficial testadas.

Quando adicionada a D_{ref} de CAP, a remoção de cor aparente foi decrescendo com o aumento da taxa de aplicação superficial, porém essa redução se deu de forma menos acentuada que a remoção de turbidez. A D_{ref} de CAP proporcionou uma remoção de 86% na menor taxa de aplicação superficial ($105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$) apresentando redução para 74 e 69% nas taxas superiores, 211,2 e $316,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, respectivamente. A $D_{ref} + 75\%$ de CAP apresentou as menores remoções de cor, porém as mesmas se mantiveram constantes, entorno de 47%, para todas as três TAS.

Por outro lado, a adição de CAP teve uma influência considerável na remoção de absorbância $UV_{254 \text{ nm}}$. Sem aplicação de CAP, a remoção deste parâmetro permaneceu entorno de 57% para todas as TAS. O uso da dose de referência de CAP proporcionou remoções de 75, 68 e 64% para as taxas de 105,6, 211,2 e $316,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, respectivamente, evidenciando que a

adição de CAP favorece a remoção de substâncias dissolvidas que não são removidas no processo de flotação convencional.

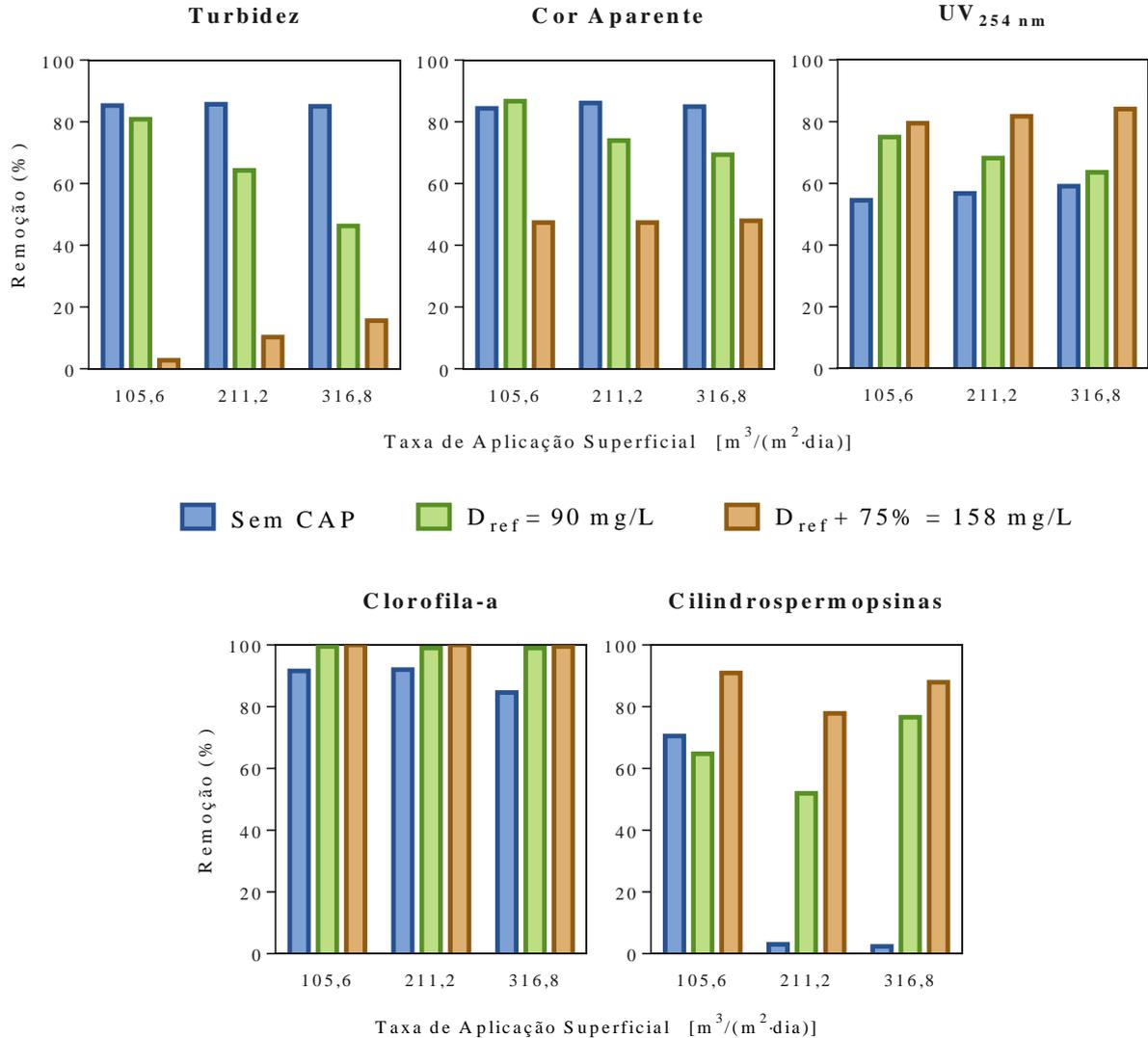


Figura 5.14: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com sulfato de alumínio, para as três TAS aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP

Ao se aplicar a $D_{ref} + 75\%$ de CAP, as remoções de absorvância $UV_{254 nm}$ aumentaram, em média, para 82% em todas as TAS, demonstrando que a remoção das substâncias dissolvidas, quantificadas como a absorvância, foi favorecida pelo aumento da massa de CAP, pois estas substâncias foram adsorvidas pela massa de CAP aplicada e, ao aumentar a massa de CAP, a remoção das substâncias dissolvidas aumenta.

A remoção de clorofila-a foi de aproximadamente 90% em todas as TAS quando não foi aplicado CAP. Para as dosagens D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP, a remoção de clorofila-a superou 99,5%, indicando que o CAP pode ter auxiliado na agregação de células em flocos facilitando a sua remoção.

Para que ocorra a remoção de cilindropermopsinas no processo de FAD, a adição de CAP torna-se necessária. Como pode ser apreciado nos resultados de remoção realizados com as TAS de 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, quando não é adicionado CAP a remoção alcança apenas 2,5%. No ensaio conduzido com TAS de 105,6 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, sem adição de CAP, pode se observar uma remoção de cilindropermopsinas de 70%; contudo, essa remoção não reflete a realidade, já que como foi relatado nos ensaios de remoção com quitosana e pelo observado com as outras TAS com sulfato de alumínio, as cilindropermopsinas só são removidas efetivamente na presença de CAP. Esse resultado equívoco, de remoção de cilindropermopsinas, pode ter ocorrido durante a manipulação das amostras e preparação de diluições durante a análise pelo método ELISA, provocando leituras de absorbância superiores e, conseqüentemente, concentrações de cilindropermopsinas residuais menores.

Nos ensaios em que foi aplicada D_{ref} de CAP, a remoção de cilindropermopsinas melhorou consideravelmente, passando a ser removida com percentuais de 65, 52 e 76% para as TAS 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, respectivamente. Ao aumentar a dosagem de CAP para $D_{ref} + 75\%$, a remoção de cilindropermopsinas se elevou para 91, 78 e 88% para as TAS 105,6, 211,2 e 316,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, respectivamente. Essas remoções correspondem a residuais da toxina na água clarificada de 4,71, 11,50 e 6,28 $\mu g/L$.

Os valores dos residuais de cilindropermopsinas na água clarificada obtidos nos ensaios de FAD combinado com adsorção em CAP aplicando $D_{ref} + 75\%$ apontam a necessidade de aumentar o tempo de contato, entre o CAP e a água de estudo, para atingir o padrão de potabilidade da Portaria 2.914 (Brasil, 2011) de 1 $\mu g/L$. Os resultados revelam que a dose de CAP aplicada tem maior influência na remoção de cilindropermopsinas do que a TAS.

A remoção de clorofila-a e de absorbância $UV_{254\text{ nm}}$ não parecem estar associadas com a variação da TAS. Embora a remoção de cilindropermopsinas tenha sido levemente relacionada com a variação da TAS, o fator de maior influência na sua remoção foi a adição de CAP.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TAS e da dosagem de CAP. Como pode ser observado nessa tabela, valores de turbidez, inferiores a 5,00 *uT* são alcançados em todas as TAS sem aplicação de CAP e com a aplicação da D_{ref} de CAP. Os menores residuais de cilindropermopsinas foram observados com a $D_{ref} + 75\%$ de CAP em todas as TAS avaliadas, porém, o residual de turbidez com essa dose de CAP não atendeu a recomendação de 5,00 *uT* em nenhuma das TAS estudadas.

Tabela 5.8: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TAS e da dosagem de CAP com $TR = 10\%$ e sulfato de alumínio como coagulante

TAS ($m^3/(m^2 \cdot dia)$)	105,6			211,2			316,8		
Dosagem de CAP (mg/L)	0	90	158	0	90	158	0	90	158
Turbidez (<i>uT</i>)	1,30	1,69	8,58	1,26	3,15	7,92	1,32	4,74	7,45
Cor aparente (<i>PtCo APHA</i>)	27	23	91	24	45	91	26	53	90
Absorbância $UV_{254\ nm}$ (cm^{-1})	0,020	0,011	0,009	0,019	0,014	0,008	0,018	0,016	0,007
Clorofila-a ($\mu g/L$)	12,04	0,71	0,00	11,33	1,42	0,00	21,95	1,42	0,71
Cilindropermopsinas ($\mu g/L$)	15,32	18,29	4,71	50,44	24,98	11,50	50,75	12,15	6,28

Turbidez inicial: 8,83 *uT*
Cor aparente inicial: 173 *PtCo APHA*
Absorbância $UV_{254\ nm}$ inicial: 0,044 cm^{-1}
Clorofila-a inicial: 143,02 $\mu g/L$
Cilindropermopsinas inicial: 52,00 $\mu g/L$

5.3.2.3 Considerações Gerais sobre a influência da TAS e da dose de CAP no desempenho da FAD

De forma geral, os resultados dos ensaios de FAD usando os coagulantes quitosana e sulfato e alumínio revelaram o impacto que as dosagens de CAP e a TAS têm na a remoção de biomassa de células, de cor aparente e de turbidez pelo processo de FAD. A quantidade de sólidos suspensos que é adicionada na água quando se aplica CAP afeta a remoção de turbidez e cor aparente, já que além de remover as partículas coloidais originalmente presentes na água, também é necessário remover as partículas de CAP. Prova disto é que na ausência de CAP, não foi observada uma variação significativa na remoção desses parâmetros para as 3 TAS estudadas. É importante também discutir a razão ar/sólidos, posto que esse parâmetro é fundamental na análise de resultados com águas com elevados teores de sólidos suspensos, no entanto, esse parâmetro foi abordado no item 5.3.3.1 junto com a taxa de recirculação.

Em contrapartida, a adição de CAP trouxe benefícios na remoção de clorofila-a, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ e cilindropermopsinas. Com o aumento da dosagem de CAP, verificou-se o aumento nas eficiências de remoção desses parâmetros.

Usando cloreto férrico como coagulante, Rosa (2008) avaliou o processo de pré-cloração, adsorção em CAP e flotação para a remoção de microcistina em água de reservatório eutrofizado. Os resultados obtidos pelo autor, também evidenciaram a deterioração da qualidade da água tratada com o aumento da dosagem de CAP, mostrando que, independentemente do coagulante utilizado e dos constituintes da água de estudo, o incremento de material em suspensão, originário do CAP, é o responsável pela diminuição na remoção de turbidez e cor aparente na FAD.

Menores TAS implicam velocidades ascensionais menores dos agregados floco-bolha, permitindo que as bolhas de menor tamanho, cujas velocidades ascensionais são inferiores às velocidades das bolhas maiores, alcancem a superfície. Além disso, os sítios hidrofóbicos dos flocos formados demandam bolhas de menor tamanho (Moruzzi, 2005). Isto explica, porque a menor TAS aplicada, ofereceu as melhores remoções de todos os parâmetros e todas as doses de CAP

Rosa (2008) ao avaliar a influência da TAS na remoção de turbidez e de cor aparente constatou que para as TAS, 259,2 e 172,8 $m^3/(m^2 \cdot dia)$, com a menor delas resultaram residuais de turbidez e de cor aparente inferiores a 1 NTU e 15 uC, respectivamente. Além disso, a menor das TAS requereu doses de cloreto férrico menores em comparação com a maior TAS.

Usando cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes, e células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis protocystis*, Santiago (2008) demonstrou que com a TAS de 72 $m^3/(m^2 \cdot dia)$ foram obtidas as maiores remoções de todos os parâmetros em comparação com a TAS de 144 $m^3/(m^2 \cdot dia)$.

5.3.3. Resultados da Fase 2: Avaliação da Taxa de Recirculação

Para a avaliação das TR selecionadas, os demais parâmetros de operação foram mantidos constantes. O tempo de saturação de água foi de 10 minutos, a pressão de saturação foi 5 atm, tempo de coagulação de um minuto, tempo de floculação de 15 minutos, gradientes de mistura rápida e mistura lenta de 780 e 100 s⁻¹, respectivamente, e a TAS foi de 105,6 m³/(m² · dia) para ambos os coagulantes estudados.

5.3.3.1 Ensaios em colunas de flotação usando o coagulante quitosana

Na Figura 5.15 são apresentados os resultados referentes as eficiências remoção dos parâmetros de interesse alcançadas nos ensaios de FAD com e sem adição de CA para cada TR avaliada.

Pode ser notado que quando o processo de FAD foi conduzido na ausência de CAP, a remoção de turbidez praticamente não foi alterada pela modificação da TR, resultando em eficiências de remoção com valores próximos de 88% para todas as TR investigadas. A adição da D_{ref} de CAP causou uma queda na eficiência de remoção deste parâmetro em comparação com ensaios executados sem adição de CAP, entretanto o percentual de remoção apresentou um máximo de 77% quando foi aplicada a TR de 10%.

Nos ensaios em que foi utilizada a $D_{ref} + 75\%$ de CAP, em geral, os níveis de remoção de turbidez foram menores que os observados para a D_{ref} . Contudo, de forma similar aos ensaios com adição de D_{ref} de CAP, o percentual de remoção também apresentou valor máximo de 56% na remoção de turbidez quando da aplicação de TR de 10%.

Um comportamento análogo à remoção de turbidez foi observado na remoção de cor aparente. A máxima remoção deste parâmetro foi observada na TR de 10% para todas as doses de CAP. No entanto, as maiores remoções de cor aparente, 90, 83 e 72% foram verificadas nas condições em que não foi aplicado CAP.

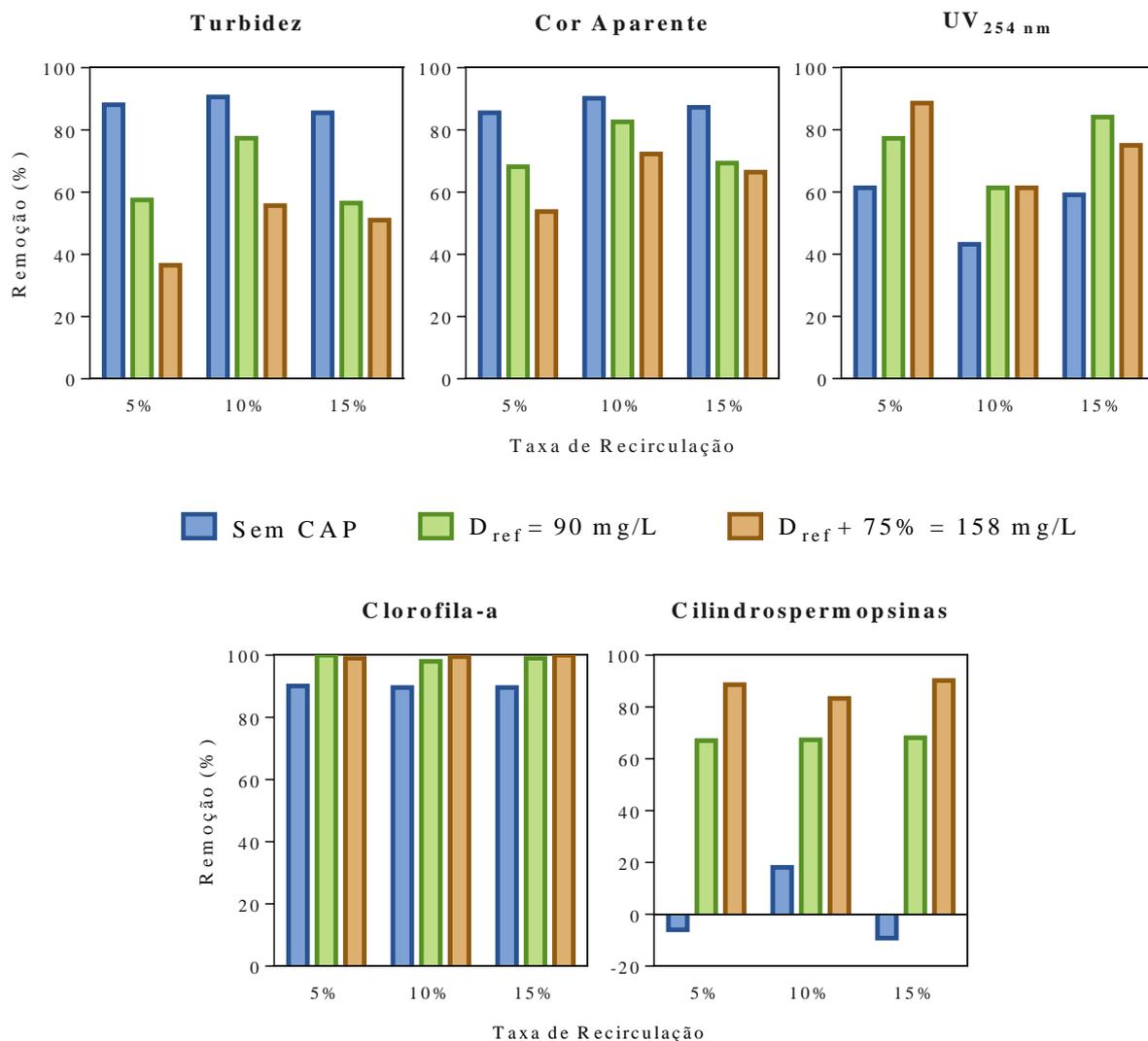


Figura 5.15: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com quitosana, para as três TR aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP

A remoção da absorbância $UV_{254 \text{ nm}}$, diferentemente da remoção de turbidez e cor aparente, apresentou a menor remoção na TR de 10% tanto nos ensaios sem adição CAP como nos ensaios com adição de CAP. A TR que ofereceu valores superiores dos percentuais de remoção foi 5%, verificando-se valores de 61, 77 e 89% para as doses de CAP de 0, D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$, respectivamente.

Em linhas gerais, a remoção de absorbância $UV_{254 \text{ nm}}$ foi majoritariamente influenciada pelo CAP, embora a TR também exerceu influência neste parâmetro, porém em menor grau. Para a D_{ref} foram observadas remoções de 77, 61 e 85% para as TR de 5, 10 e 15%, respectivamente.

Já para a $D_{ref} + 75\%$ as remoções foram de 88, 61 e 75 % para as TR avaliadas nessa mesma ordem.

Como foi relatado ao longo desse trabalho, a clorofila-a, nas condições avaliadas, foi removida quase totalmente com a adição de CAP. Para a D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP, a remoção desse parâmetro, em todas as TR, se manteve acima de 99%. Já, para todas as TR sem adição de CAP, a clorofila-a foi reduzida a níveis em torno de 90%.

As cilindropermopsinas foram removidas de forma similar em todas as TR investigadas na presença de CAP. Eficiências de 67,5% e 87% foram alcançadas na D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP, respectivamente. Nas variantes experimentais em que não foi utilizado CAP, apenas houve uma remoção de 18% para a TR 10%, ao passo que para as TR 5 e 15% foram observadas remoções negativas de -6 e -9%, respectivamente; que podem ser associadas ao erro do método ELISA, que admite variações de $\pm 20\%$, e, portanto, pode se considerar que para essas TR não ocorreu remoção apreciável da toxina.

Os valores residuais de turbidez, de cor aparente, de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$, de clorofila-a e de cilindropermopsinas, em função da TR e da dosagem de CAP, podem ser observados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TR e da dosagem de CAP com $TAS = 105,6\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ e quitosana como coagulante

TR (%)	5			10			15		
Dosagem de CAP (mg/L)	0	90	158	0	90	158	0	90	158
Turbidez (uT)	1,05	3,75	5,60	0,83	2,00	3,91	1,28	3,84	4,32
Cor aparente (PtCo APHA)	25	55	80	17	30	48	22	53	58
Absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ (cm^{-1})	0,017	0,010	0,005	0,025	0,017	0,017	0,018	0,007	0,011
Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$)	14,16	0,00	1,42	14,87	2,83	0,71	14,87	1,42	0,00
Cilindropermopsinas ($\mu\text{g/L}$)	55,08	17,13	5,88	42,56	17,00	8,66	56,78	16,56	5,09

Turbidez inicial: 8,83 uT
Cor aparente inicial: 173 PtCo APHA
Absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ inicial: 0,044 cm^{-1}
Clorofila-a inicial: 143,02 $\mu\text{g/L}$
Cilindropermopsinas inicial: 52,00 $\mu\text{g/L}$

Em relação à recomendação de turbidez residual nos efluentes das unidades de clarificação e previamente às unidades de filtração, todas as TR testadas promoveram valores de turbidez menores ou próximos de 5,00 uT, porém, como já foi descrito anteriormente, os menores residuais de cilindropermopsinas são alcançados apenas pela $D_{ref} + 75\%$ de CAP.

5.3.3.2 Ensaios em colunas de flotação usando o coagulante sulfato de alumínio

Os resultados de remoção de turbidez, cor aparente, absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ clorofila-a e cilindropermopsina, para cada uma das taxas de recirculação usando sulfato como coagulante, estão representados graficamente na Figura 5.16.

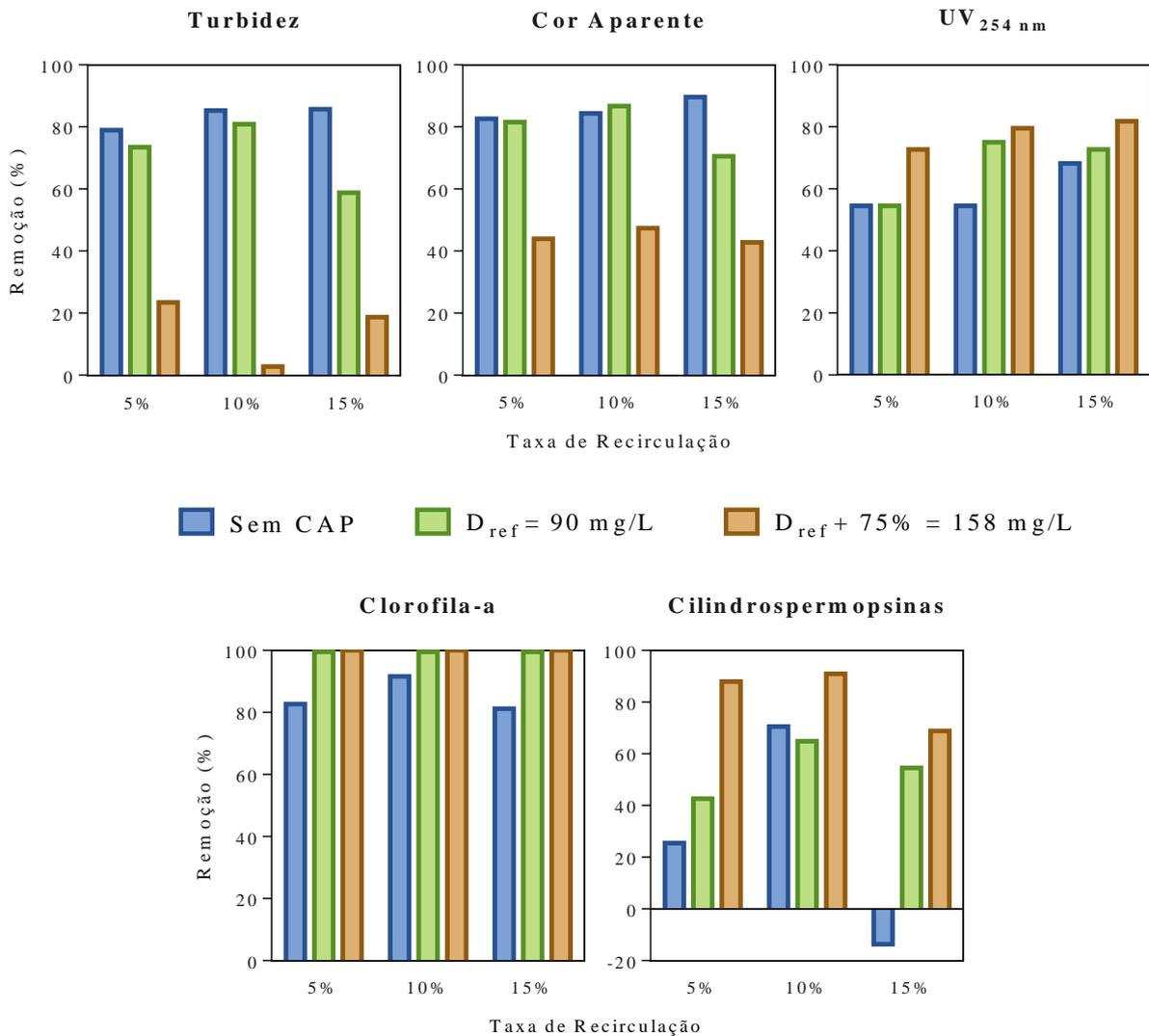


Figura 5.16: Remoção dos parâmetros nos ensaios de FAD e adsorção CAP, com sulfato de alumínio, para as três TR aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP

Nos ensaios sem adição de CAP, a remoção de turbidez se elevou levemente de 80% para TR de 5% até 85% para as TR de 10 e 15%. Nos ensaios com CAP, em geral as remoções desse parâmetro tenderam a ser menores. Na D_{ref} de CAP, a maior remoção foi obtida (81%) na TR de 10%, caindo gradualmente para 73 e 59%, respectivamente, para TR de 5 e 10%. A aplicação da $D_{ref} + 75\%$ de CAP promoveu eficiências de remoção consideravelmente menores àquelas registradas para as variantes sem CAP e com D_{ref} . Para as TR 5 e 10% as remoções foram de 23,3 e 19%, respectivamente.

A ausência de CAP e a D_{ref} desse adsorvente promoveram remoções de cor aparente similares nas TR de 5 e 10%, obtendo valores próximos de 84%. Na TR de 15%, a variante sem CAP bem como a D_{ref} de CAP forneceram remoções diferenciadas de 90 e 70,5%, respectivamente. Em contrapartida, a aplicação de $D_{ref} + 75\%$ para as três TR de investigadas não forneceu diferenças marcantes na remoção de cor aparente com valores próximos de 44%.

A remoção de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ foi favorecida pela adição de CAP. Na $D_{ref} + 75\%$, as remoções nas TR de 10 e 15% alcançaram valores de 80% e na TR 5% a remoção foi de 73%. A D_{ref} de CAP promoveu a sua maior remoção, de 75%, na TR de 10%, já as TR de 5 e 15% mostraram remoções de 55 e 72%, respectivamente. Sem adição de CAP, a remoção desse parâmetro foi de 55% para TR de 5 e 10%, elevando-se para 68% na TR de 15%.

A clorofila-a apresentou remoções superiores a 99,5% para todas as TR e doses de CAP. Sem a aplicação do CAP, a remoção desse parâmetro foi de 82% para as TR de 5 e 15% e de 92% para a TR de 10%.

Na remoção de cilindrospermopsinas, da mesma forma que na absorvância $UV_{254\text{ nm}}$, a incorporação de CAP melhorou o seu desempenho. A $D_{ref} + 75\%$ mostrou remoções de 88, 91 e 69%, já a D_{ref} levou a remoções de 43, 65 e 55% para as TR de 5, 10 e 15%, respectivamente. Sem a adição de CAP, a TR de 15% interferiu na remoção da toxina, nessa condição o método analítico acusou um valor para o teor de toxina maior que o teor inicial na água de estudo, contudo, esses resultados podem ser decorrentes do erro do método analítico empregado.

Os valores residuais dos parâmetros avaliados, apresentados na Tabela 5.10, mostram que, com sulfato de alumínio como coagulante, em todas as TR testadas, sem adição de CAP e aplicando a D_{ref} de CAP, a recomendação de 5,00 uT foi satisfeita, embora essa dosagem de CAP não promovesse o menor residual de cilindrospermopsinas.

5.3.3.1 Considerações Gerais sobre a influência da TR e da dose de CAP no desempenho da FAD

Para ambos os coagulantes, as três TR avaliadas, quando não foi aplicado CAP e quando foi aplicada a D_{ref} de CAP, apresentaram remoções de turbidez compatíveis com a recomendação feita por Di Bernardo e Paz (2008), todavia, essas condições não ofereceram as máximas remoções de cilindrospermopsinas. Essas TRs avaliadas coincidem com os valores usualmente praticados nas ETAs. Edzwald *et al.* (1992) recomendam que para atingir remoções de turbidez, com residuais inferiores a 1 uT, sejam aplicadas TR de 8%

Tabela 5.10: Valores residuais dos parâmetros avaliados em função da TR e da dosagem de CAP com $TAS = 105,6 m^3/(m^2 \cdot dia)$ e sulfato de alumínio como coagulante

TR (%)	5			10			15		
Dosagem de CAP (mg/L)	0	90	158	0	90	158	0	90	158
Turbidez (uT)	1,86	2,34	6,76	1,3	1,69	8,58	1,26	3,64	7,18
Cor aparente (PtCo APHA)	30	32	97	27	23	91	18	51	99
Absorbância $UV_{254 nm}$ (cm^{-1})	0,020	0,020	0,012	0,020	0,011	0,009	0,014	0,012	0,008
Clorofila-a ($\mu g/L$)	24,78	0,71	0,00	12,04	0,71	0,00	26,90	0,71	0,00
Cilindrospermopsinas ($\mu g/L$)	38,78	29,82	6,28	15,32	18,29	4,71	59,13	23,64	16,19

Turbidez inicial: 8,83 uT
Cor aparente inicial: 173 PtCo APHA
Absorbância $UV_{254 nm}$ inicial: 0,044 cm^{-1}
Clorofila-a inicial: 143,02 $\mu g/L$
Cilindrospermopsinas inicial: 52,00 $\mu g/L$

Como é conhecido, a TR está diretamente relacionada com o volume de ar introduzido no sistema de flotação. Segundo Edzwald *et al.* (1992), existe uma TR mínima requerida para se conseguir uma efetiva remoção de turbidez por FAD. Essa TR tende a aumentar com o aumento da turbidez da água. Todavia, Bui *et al.* (2015) relatam que acima de uma determinada TR, o desempenho da flotação na remoção não apresenta melhoras sensíveis. Neste estudo, tudo

indica que a TR “mínima” é 10%, pois para a TR superior, de 15%, não houve evidências de um acréscimo na remoção dos parâmetros.

A razão A/S , tanto para quitosana como para sulfato de alumínio, levando em conta o aporte de sólidos suspensos decorrente da aplicação das diferentes doses de CAP avaliadas, a contribuição de sólidos suspensos por parte das células de *C. raciborskii* e tendo em consideração diferentes frações de ar dissolvido, foi estimada para as diferentes TR, em concordância com a metodologia de cálculo apresentada no APÊNDICE D. Os resultados da estimativa da razão A/S foram tabulados e apresentados na Tabela 5.11

Tabela 5.11: Razões A/S para os coagulantes quitosana e sulfato de alumínio com diferentes doses de CAP para TR 5, 10 e 15%, usando $f = 0,5$ e $f = 0,8$

Coagulante	Fração de Ar Dissolvido	Dosagem de CAP	Razão A/S para uma determinada TR		
			5%	10%	15%
Quitosana	$f = 0,5$	0	0,201	0,402	0,603
		D_{ref}	0,023	0,046	0,069
		$D_{ref} + 75\%$	0,014	0,028	0,042
	$f = 0,8$	0	0,382	0,764	1,146
		D_{ref}	0,044	0,088	0,132
		$D_{ref} + 75\%$	0,026	0,053	0,079
Sulfato de Alumínio	$f = 0,5$	0	0,114	0,228	0,343
		D_{ref}	0,021	0,043	0,064
		$D_{ref} + 75\%$	0,013	0,026	0,040
	$f = 0,8$	0	0,217	0,434	0,651
		D_{ref}	0,040	0,081	0,121
		$D_{ref} + 75\%$	0,025	0,050	0,075

0: Dosagem nula de CAP, 0 mg/L

D_{ref} : Dosagem de referência de CAP, 90 mg/L

$D_{ref} + 75\%$: Dosagem 75% superior à dosagem de referência de CAP, 158 mg/L

Como pode ser observado na Tabela 5.11, nas TR de 10 e 15%, todas as razões A/S superam o limite inferior recomendado por Wang *et al.* (2010) de 0,02. Considerando o limite inferior indicado por Metcalf & Eddy (1991), todas as TR atendem a uma razão A/S superior a 0,005.

Em concordância com os resultados, todas as TR avaliadas possuem, pela sua razão A/S , a capacidade de remover a turbidez própria da água de estudo e a turbidez provocada pela aplicação de altas dosagens de CAP. Inclusive nas condições nas quais não foi dosado CAP,

tanto para quitosana como para sulfato de alumínio, as razões A/S superam 0,1, valor indicado por Wang *et al.* (2005), no qual a eficiência de remoção não é favorecida significativamente.

Assumindo que o valor ideal para a razão A/S é a média que apresenta Wang *et al.* (2010) de 0,08, estipulando um valor conservador de 0,5 para fração de ar dissolvida na câmara de saturação; as taxas de recirculação apropriadas, para a operação do sistema de flotação em colunas, quando aplicadas a D_{ref} e a $D_{ref} + 75\%$ de CAP foram calculadas (Equação D.1) e são apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Taxas de recirculação aproximadas para promover uma $A/S = 0,08$ com $f = 0,5$ e os parâmetros considerados no APÊNDICE D aplicando D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP

Coagulante	Quitosana	Sulfato de Alumínio
D_{ref}	17,29%	18,80%
$D_{ref} + 76\%$	28,85%	30,36%

De acordo com a Tabela 5.12, a TR de 15%, para ambos os coagulantes, com a aplicação da D_{ref} de CAP, promove uma razão A/S próxima ao valor médio indicado por Wang *et al.* (2010), todavia, os resultados obtidos não refletem essa situação, posto que as máximas remoções da maioria dos parâmetros, especialmente turbidez e cor aparente, foram observadas na TR de 10%, onde as razões A/S foram próximas de 0,05 para a D_{ref} de CAP.

No entanto, as razões A/S para a TR de 10%, em ambos os coagulantes e aplicando a D_{ref} de CAP, apresentaram valores ainda dentro das faixas comumente aplicadas em estações de tratamento de acordo com Metcalf & Eddy (1991) e Wang *et al.* (2005). Quando aplicada a $D_{ref} + 75\%$, observa-se na Tabela 5.12 que as TR requeridas para uma razão $A/S = 0,08$ devem aumentar para valores cerca de 30%, aproximadamente o dobro do valor da máxima TR avaliada.

Com o aumento da TR, é de se esperar que a remoção dos parâmetros seja aprimorada, contudo, um volume maior de ar se traduz em uma quantidade maior de bolhas, porém, a fração de bolhas com dimensões maiores tende a aumentar. As bolhas de maior dimensão podem danificar os flocos já formados e interferir nas interações bolha-floco. O incremento na quantidade de microbolhas também tem um efeito adverso na remoção, já que a aglutinação destas leva à

redução da área superficial de contato das bolhas com os agregados, interferindo no desempenho global da FAD (Moruzzi, 2005).

5.3.4. Ensaios Adicionais fixando a Taxa de Aplicação Superficial e a Taxa de Recirculação

Com o objetivo de verificar a robustez e a reprodutibilidade dos resultados obtidos nas fases 1 e 2, dos ensaios do processo combinado de flotação por ar dissolvido e adsorção em carvão ativado pulverizado, um novo ensaio foi realizado adotando os seguintes parâmetros operacionais: $TR = 10\%$ e $TAS = 105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$. Os ensaios foram executados com água de estudo AE4 empregada nas Fases prévias. O tempo de saturação foi mantido em 10 minutos, e a pressão de saturação em 5 atm , empregando D_{dia} de cada coagulante e pH de coagulação 6,50 para quitosana e 6,00 para sulfato de alumínio, utilizando a água de estudo preparada no dia do experimento. Nos ensaios foram aplicadas a D_{ref} e $D_{ref} + 75\%$ de CAP.

Os parâmetros selecionados para a comparação entre os resultados foram a remoção de clorofila-a e a remoção de cilindropermopsinas. Os resultados das fases 1 e 2 escolhidos para comparação, foram aqueles em que a $TR = 10\%$ e $TAS = 105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$. Na Figura 5.17 podem ser observados os resultados da remoção clorofila-a e cilindropermopsinas encontrados nas fases 1 e 2 junto com os resultados do ensaio adicional usando quitosana como coagulante.

A remoção de clorofila-a, empregando quitosana como coagulante, não apresentou variações significativas entre as fases 1 e 2 e o ensaio adicional, evidenciando-se uma alta reprodutibilidade dos resultados. Para a D_{ref} de CAP, o percentual de remoção de clorofila-a permaneceu entre 98 e 99%. A $D_{ref} + 75\%$ teve remoções de aproximadamente 99,75% em todas as fases e ensaios avaliados.

Em relação à remoção de cilindropermopsinas também foi verificada boa reprodutibilidade ao longo de todas as fases usando quitosana como coagulante. A remoção de cilindropermopsinas conservou-se em aproximadamente 70% para D_{ref} de CAP e entre 80 e 90% para $D_{ref} + 75\%$ de CAP em todas as fases e ensaios.

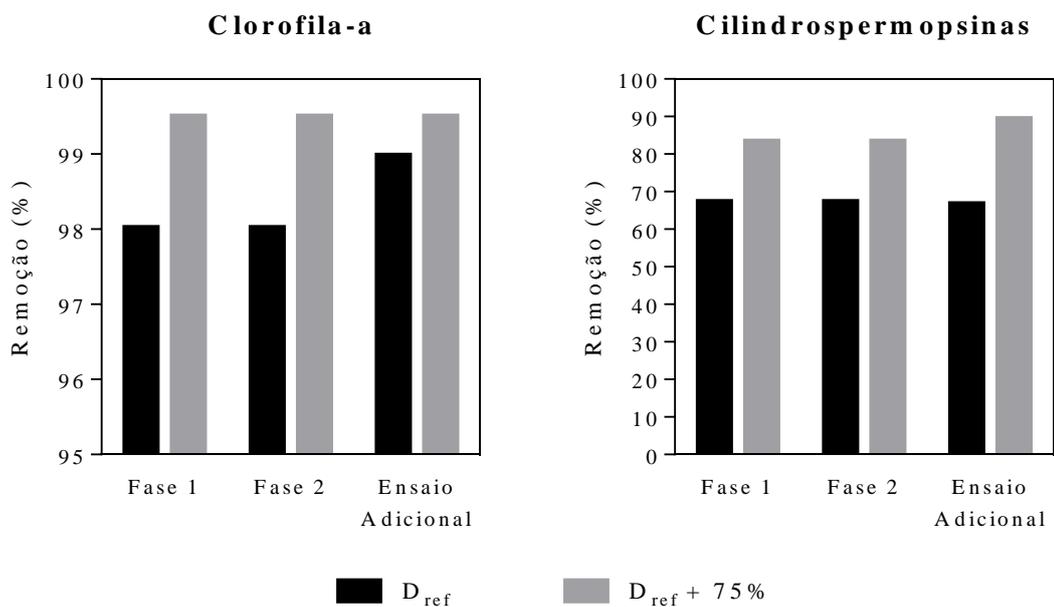


Figura 5.17: Remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas das fases 1 e 2 comparadas com as o ensaio adicional. Coagulante: Quitosana

Na Figura 5.18 encontram-se exibidos os resultados comparativos entre as fases iniciais e o ensaio adicional quando o coagulante usado foi sulfato de alumínio. Similarmente aos resultados exibidos pela quitosana, a remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas apresentou uma reprodutibilidade satisfatória dos resultados.

Quando foi usado sulfato de alumínio como coagulante, a clorofila-a atingiu remoções superiores a 99 % para a D_{ref} de CAP e entre 99,5 a 100% para a $D_{ref} + 75\%$ em todos os ensaios. A remoção de cilindrospermopsinas para D_{ref} de CAP resultou ser entre 60 e 70% e de aproximadamente 90% para $D_{ref} + 75\%$ tanto nas fases iniciais como no ensaio adicional.

Ambos os coagulantes apresentaram excelente reprodutibilidade nos resultados da remoção, tanto de clorofila-a como de cilindrospermopsinas. Os valores de remoção de ambos parâmetros se mantiveram em faixas de, no máximo 10% de diferença em todos os ensaios. Assim, os resultados podem ser considerados reprodutíveis.

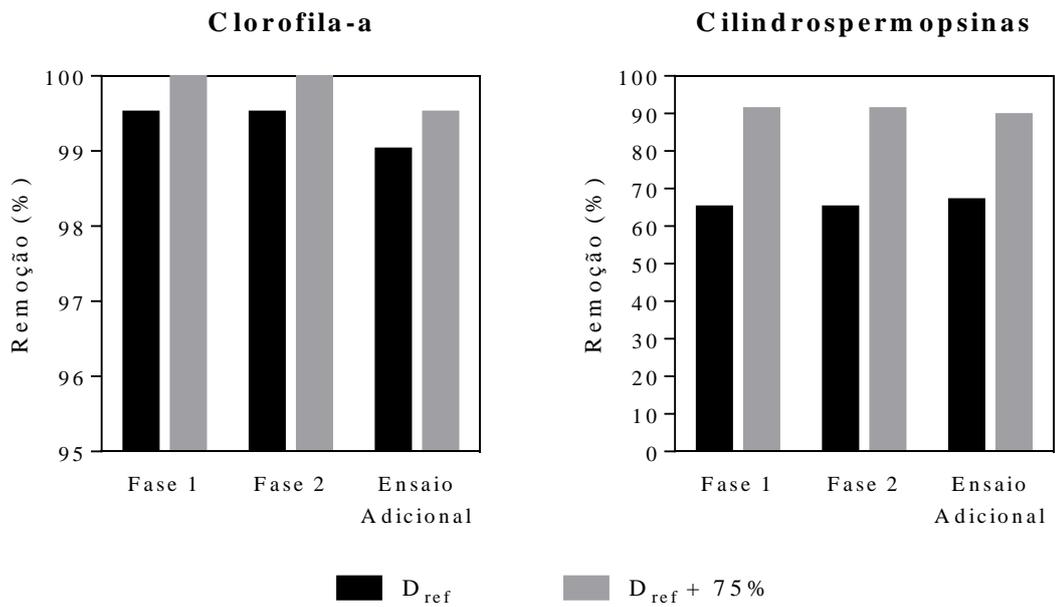


Figura 5.18: Remoção de clorofila-a e cilindrospermopsinas das fases 1 e 2 comparadas com as o ensaio adicional. Coagulante: Sulfato de Alumínio

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Dos resultados da coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, desenvolvidas no flote de bancada, utilizando-se água do lago Paranoá inoculada com 10^6cél/mL de *Cylindrospermopsis raciborskii* e com quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes, pode-se delinear as seguintes conclusões em relação às condições ótimas de coagulação:

- Para valores de pH de coagulação de 5,00 a 7,50, a quitosana, com dosagens de 0,5 a 5,0 mg/L e o sulfato de alumínio, com dosagens de 9,0 a 30,0 mg/L forneceram remoções de clorofila-a entre 92% e 100%, demonstrando a efetividade da FAD no tratamento de águas com florações de *C. raciborskii*.
- Os diagramas de coagulação da quitosana mostraram que a região de máxima remoção de turbidez e de cor aparente está localizada em torno do pH 6,50 e dosagens de 0,5 mg/L. Os valores residuais de turbidez e de cor aparente, nessas condições de coagulação, resultaram próximos de 0,50 uT e 3 PtCo APHA, respectivamente, atendendo os requerimentos da água filtrada de 0,5 uT de turbidez e 15 uH de cor aparente. Por outro lado, para valores de pH de coagulação entre 5,00 e 7,00 e dosagens de quitosana de 0,5 a 5,0 mg/L, a turbidez remanescente foi inferior a 5,00 uT, mostrando que a quitosana pode ser um coagulante com potencial para ser utilizado em ETAs pois atendeu às recomendações de turbidez residual para efluentes de unidades de clarificação.
- As maiores remoções de turbidez e de cor aparente, para o sulfato de alumínio, apresentaram-se em uma faixa de pH e dosagens maior que a encontrada para quitosana. Esta faixa está compreendida entre os pH 5,50 e 6,50 para dosagens entre 9,0 e 30,0 mg/L. Não obstante, para obter o mesmo desempenho com quitosana, em termos de remoção dos parâmetros estudados, foram requeridas doses menores, entre 0,5 e 1 mg/L. Em todos os valores de pH de coagulação testados e com dosagens de sulfato de alumínio de 6,0 mg/L e superiores, os valores residuais de turbidez permaneceram inferiores a 5,00 uT.
- Medidas de potencial Zeta, no pH de coagulação e para diferentes doses de ambos os coagulantes, onde se obtiveram as maiores remoções de turbidez e cor aparente, mostraram

a neutralização das cargas superficiais, sugerindo que um dos possíveis mecanismos de coagulação atuantes foi a adsorção-neutralização de cargas.

- Nas condições de coagulação avaliadas, a remoção de absorvância $UV_{254\text{ nm}}$ não foi satisfatória para ambos os coagulantes. As regiões de máxima remoção foram encontradas em pH e dosagens diferentes das regiões de maiores remoções dos demais parâmetros de interesse. As eficiências de remoção não ultrapassaram 60%.

Os ensaios de adsorção dos CAP 1 e CAP 2 permitiram concluir que:

- A maior remoção de cilindropermopsinas por adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP), dissolvidas tanto na água deionizada (Milli-Q) como na água do lago Paranoá, foi obtida com o uso do CAP 1 de origem vegetal. Este CAP se caracterizou por apresentar número de iodo, área superficial BET e volume de microporos maiores que no CAP 2.
- Os dados de adsorção de ambos CAP não se ajustaram de forma satisfatória ao modelo de Freundlich. Embora os coeficientes de determinação sejam inferiores a 0,8, os maiores valores desse coeficiente corresponderam à adsorção com CAP 1. Possivelmente o reduzido tempo de contato de uma hora, foi o responsável pela grande variabilidade dos valores de concentração residual de toxinas. Além disso, esse tempo de contato, em conjunto com a maior dosagem de CAP 1 aplicada nos ensaios de adsorção, não foi suficiente para atingir o valor de $1\ \mu\text{g}/\text{L}$ recomendado pela Portaria 2.914/2011.

Dos ensaios de flotação em colunas, para avaliar a influência dos parâmetros TAS e TR no processo combinado de FAD com adsorção em CAP, destacam-se as seguintes conclusões:

- Tanto a taxa de aplicação superficial como a taxa de recirculação não influenciaram a eficiência de remoção de clorofila-a, seja com uso da quitosana ou com uso do sulfato de alumínio como coagulantes. As remoções observadas foram superiores a 95% para todas as taxas de aplicação superficial e taxas de recirculação estudadas.
- As remoções de cilindropermopsinas e absorvância $UV_{254\text{ nm}}$, pelo processo combinado de flotação por ar dissolvido e adsorção em CAP, usando tanto quitosana como sulfato de

alumínio como coagulantes, foram praticamente independentes da TAS e da TR, sendo influenciadas majoritariamente pela dosagem de CAP aplicada, de modo que a maior dosagem avaliada ($D_{ref} + 75\%$) forneceu as melhores eficiências de remoção de ambos os parâmetros.

- A taxa de aplicação superficial (TAS) e a taxa de recirculação (TR), em conjunto com a dosagem de CAP, interferiram na remoção de turbidez e cor aparente. Maiores dosagens de CAP e maiores TAS representaram menores remoções de turbidez e cor aparente. Na TR de 10% houve um pico de remoção desses parâmetros, e a para TR de 15%, a remoção não foi favorecida significativamente.
- A razão ar/sólidos (A/S) apresentou valores usualmente praticados em sistemas de flotação por ar dissolvido. Porém, a maior das dosagens de CAP avaliadas, $D_{ref} + 75\%$, para operar na razão A/S recomendada, requer taxas de recirculação de aproximadamente 30%, as quais não são normalmente praticadas em estações de tratamento de água.

Buscando a confirmação dos resultados obtidos nesse trabalho, recomenda-se:

- Efetuar ensaios de teste de jarros, combinando a adição de coagulante e carvão ativado, para obter diagramas de coagulação que permitam identificar as condições de coagulação de máxima remoção que considerem a remoção do CAP.
- Aplicar outros modelos que incorporem parâmetros referentes à competição da matéria orgânica para o ajuste dos dados de adsorção.
- Aprimorar técnicas de quantificação de toxinas que permitam a obtenção de resultados mais confiáveis.
- Estudar diferentes estratégias de aplicação do carvão ativado no processo de flotação, incluindo diferentes pontos de aplicação e tempos de contato com o intuito de atingir o valor de $1 \mu\text{g}/\text{L}$, recomendado pela Portaria 2.914/2011.

REFERÊNCIAS

- ABNT. (1991). *NBR 11834: Carvão ativado pulverizado - Especificação*. Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABNT. (1991). *NBR 12073: Carvão ativado pulverizado - determinação do número de iodo*. Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABRAXIS. (2014). *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Cylindrospermopsin in Water Samples*. Acesso em 09 de 06 de 2015, disponível em Saxitoxin, Microcystin, Cylindrospermopsin & Bravetoxin Test Kits: Algal Toxins: <http://www.abraxiskits.com/wp-content/uploads/2015/02/Cylindrospermopsin-Insert-R021215.pdf>
- Adamski, M., Chrapusta, E., Bober, B., Kamiński, A., e Białczyk, J. (2014). Cylindrospermopsin: cyanobacterial secondary metabolite. Biological aspects and potential risk for human health and life. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 43(4), 442-449.
- Aisse, M. M., Jürgensen, D., Reali, M. P., e Penetra, R. (2001). Pós-Tratamento de Efluentes de Reatorea Anaeróbios por Sistemas de Flotação. Em PROSAB, *Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: ABES.
- Aktas, Ö., e Çeçen, F. (2011). Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. Em F. Çeçen, e Ö. Aktas, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment* (pp. 13-41). John Wiley & Sons.
- Amirtharajah, A., e Mills, K. M. (1982). Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal (American Water Works Association)*, 74(4), 210-216.
- APHA. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20 ed.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Assis, R. S. (2006). *Remoção de Microcystis aeruginosa e Microcistinas por flotação por ar dissolvido – Estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.

- ASTM. (2014). *D3860-98: Standard Practice for determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. Reaprovada em 2014.* American Society for Testing Materials, Filadélfia.
- Baçaçoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F. J., e Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39(3), 425-432.
- Bartram, J., Carmichael, W. W., Chorus, I., Jones, G., e Skulberg, O. M. (1999). Introduction. Em I. Chorus , e J. Bartram (Eds.), *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management* (pp. 12-24). London and New York: E & FN Spon.
- Bittencourt-Oliveira, M. C., Piccin-Santos, V., Moura, A. N., Aragão-Tavares, N. C., e Cordeiro-Araújo, M. K. (2014). *Cyanobacteria, microcystins and cylindrospermopsin in public drinking supply reservoirs of Brazil.* Anais da Academia Brasileira de Ciências. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201302512>
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145-149.
- Bouvy, M., Falcão, D., Marinho, M., Pagano, M., e Moura, A. (2000). Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. *Aquatic Microbial Ecology*, 23, 13-27.
- Bouvy, M., Molica, R., Oliveira, S., Marinho, M., e Beker, B. (12 de 1999). Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. *Aquatic Microbial Ecology*, 20, 285-297.
- Brandão , C. S., e Silva, A. S. (2006). Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. Em PROSAB, *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano* (pp. 415-466). Belo Horizonte: ABES.
- Brasil. (2011). *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.* Ministério da Saúde. Fonte: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914n12n12n2011.html>

- Brasil, C. P. (2004). *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativadas em Pó Produzidos no Brasil*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.
- Bui, T. T., Nam, S.-N., e Han, M. (2015). Micro-bubble flotation of freshwater algae: a comparative study of differing shapes and sizes. *Separation Science and Technology*, 50(7), 1066-1072.
- Burford, M. A., e Davis, T. W. (2011). Physical and chemical processes promoting dominance of the toxic cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 29(4), 883-891.
- Calandrino, E. S., e Paerl, H. W. (2011). Determining the potential for the proliferation of the harmful cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in Currituck Sound, North Carolina. *Harmful Algae*, 11, 1-9.
- Capelete, B. C. (2011). *Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo Microcystis aeruginosa – avaliação de eficiência e formação de trihalometanos*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.
- Carmichael, W. W. (1994). The Toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*, 79-86.
- Ceballos, B. O., Azevedo, S. F., e Bendate, M. A. (2006). Fundamentos Biológicos e Ecológicos Relacionados as Cianobactérias. Em PROSAB, *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano* (pp. 23-82). Belo Horizonte: ABES.
- Chemicalize. (2016). *Chemicalize foi utilizado para a estimativa da distribuição de microespécies da cilindrospermopsina em função do pH e para o cálculo de propriedades básicas*. (ChemAxon) Fonte: Cheminformatics Solutions. Chemicalize Calculation: Cylindrospermopsin Properties: www.chemicalize.com
- ChemSpider. (2016). *ChemSpider foi utilizado para a estimativa o cálculo de propriedades básicas da cilindrospermopsina*. Fonte: ChemsSpider, Search and share chemistry. : <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.26396261.html>

- Chowdhury, Z., Summers, R. S., e Westerhoff, G. P. (2012). *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*. AWWA - American Water Works Association.
- Clasen, J., Mischke, U., Drikas, M., e Chow, C. (2000). An improved method for detecting electrophoretic mobility of algae during the destabilisation process of flocculation: flocculant demand of different species and the impact of DOC. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 49(2), 89-101.
- CONAMA. (2005). *Resolução N° 357: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- Cook, D., e Newcombe, G. (2008). Comparison and modeling of the adsorption of two microcystin analogues onto powdered activated carbon. *Environmental Technology*, 29(5), 525-534.
- Costa, D. S., Vizzotto, C. S., Primo, M. d., e Brandão, C. C. (2012). Remoção de Cilindrospermopsinas por meio de Adsorção em Carvões Ativados produzidos no Brasil. *Anais do XXXIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental* (p. 8). ABES.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., e Hand, D. W. (2012). Adsorption. Em *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (Terceira ed., pp. 1117-1262). Hoboken, US: Wiley.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., e Hand, D. W. (2012). Gravity Separation. Em *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (pp. 641-725). Hoboken, US: Wiley.
- Di Bernardo, L., e Dantas, A. D. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água* (2 ed., Vol. 1). Campo Grande: RiMa.
- Di Bernardo, L., e Paz, L. S. (2008). *Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água* (Vol. I). São Carlos: LIDIBE LTDA.
- Di Bernardo, L., Di Bernardo, A., e Centurione Filho, P. L. (2002). *Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*. São Carlos: RiMa.
- Divakaran, R., e Pillai, V. S. (2002). Flocculation of algae using chitosan. *Journal of Applied Phycology*, 14(5), 4.

- Dixon, M. B., Richard, Y., Ho, L., Chow, C. W., e O'Neill, B. K. (2011). A coagulation–powdered activated carbon–ultrafiltration – Multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1553-1559.
- Dow, C. S., e Swoboda, U. K. (2002). Cyanotoxins. Em B. A. Whitton, e M. Potts, *The Ecology of Cyanobacteria - Their Diversity in Time and Space* (pp. 613-632). Kluwer Academic Publishers.
- Edzwald, J. K., Walsh, J. P., Kaminski, G. S., e Dunn, H. J. (1992). Flocculation and Air Requirements for Dissolved Air Flotation. *Journal (American Water Works Association)*, 84(3), 92-100.
- Ermel, A. B. (2010). *Análise da lise de células de Microcystis aeruginosa e de Cyndrospermopsis raciborskii e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.
- Falconer, I. R. (2001). Toxic cyanobacterial bloom problems in Australian waters: risks and impacts on human health. *Phycologia*, 40(3), 228-233.
- Falconer, I. R., e Humpage, A. R. (2001). Preliminary Evidence for In Vivo Tumour Initiation by Oral Administration of Extracts of the Blue-Green Alga *Cyndrospermopsis raciborskii* Containing the Toxin Cyndrospermopsin. *Environmental Toxicology*, 16(2), 192-195.
- Falconer, I. R., e Humpage, A. R. (2006). Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins in Water Supplies: Cyndrospermopsins. *Environmental Toxicology*, 21(4), 299-304.
- Fast, S. A., Kokabian, B., e Gude, V. G. (2014). Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – Comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods. *Chemical Engineering Journal*, 244, 403–410.
- Francischetti, J. (2010). *Influência das características físico-químicas de carvões ativadas na adsorção de saxitoxinas*. Brasília: Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.

- García, I. (2011). *Removal of Natural Organic Matter to reduce the presence of Trihalomethanes in drinking water*. Estocolmo: Tese de Doutorado; School of Chemical Science and Engineering; Royal Institute of Technology.
- Gregory, R., e Edzwald, J. K. (2011). Sedimentation and Flotation. Em J. K. Edzwald (Ed.), *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6 ed., pp. 9.1-9.98). McGraw-Hill.
- Haande, S., Rohrlack, T., Ballot, A., e Røberg, K. (2008). Genetic characterisation of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) isolates from Africa and Europe. *Harmful Algae*, 7(5), 692-701.
- Hamilton, P. B., Ley, L. M., Dean, S., e Pick, F. R. (2005). The occurrence of the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in Constance Lake: an exotic cyanoprokaryote new to Canada. *Phycologia*, 44(1), 17-25.
- Hawkins, P. R., Chandrasena, N. R., Jones, G. J., Humpage, A. R., e Falconer, I. R. (1997). Isolation and Toxicity of *Cylindrospermopsis raciborskii* from an ornamental lake. *Toxicon*, 35(3), 341-346.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., e Jefferson, B. (2008). Successful Removal of Algae through the Control of Zeta Potential. *Separation Science and Technology*, 43(7), 1653-1666.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., e Jefferson, B. (2010). The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, 44(12), 3617-3624.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., e Newcombe, G. (2011). Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, 45(9), 2954-2964.
- Ho, L., Slyman, N., Kaeding, U., e Newcombe, G. (2008). Optimizing PAC and chlorination practices for cylindrospermopsin removal. *Journal - American Water Works Association*, 100(11), 88-96.
- Hoff-Risseti, C., Dörr, F. A., Schaker, P. D., e Pinto, E. (2013). Cylindrospermopsin and Saxitoxin Synthetase Genes in *Cylindrospermopsis raciborskii* Strains from Brazilian Freshwater. *PLoS ONE*, 8(8), 1-14.
- Howe, K. J., Hand, D. W., e Crittenden, J. C. (2012). *Principles of Water Treatment*. Somerset: Wiley.

- Humpage, A. R., e Falconer, I. R. (2003). Oral Toxicity of the Cyanobacterial Toxin Cylindrospermopsin in Male Swiss Albino Mice: Determination of No Observed Adverse Effect Level for Deriving a Drinking Water Guideline Value. *Environmental Toxicology*, 18(2), 94-103.
- INPE. (2016). *SONDA - Estação de Brasília*. Fonte: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais: <http://sonda.ccst.inpe.br/estacoes/brasil-clima.html>
- Janegitz, B. C., Lourenção, B. C., Fatibello-Filho, O., e Lupetti, K. O. (2007). Desenvolvimento de um Método empregando Quitosana pa Remoção de Íons Metálicos de Águas Residuarias. *Química Nova*, 30(4), 879-884.
- Kurniawati, H. A., Ismadji, S., e Liu, J. C. (2014). Microalgae harvesting by flotation using natural saponin and chitosan. *Bioresource Technology*, 166, 429-434.
- Malley, J. P., e Edzwald, J. K. (1991). Laboratory comparison of DAF with convencional Treatment. *Journal (American Water Works Association)*, 83(9), 56-61.
- Mariano, D. K., Brandão, C. S., e Vizzotto, C. S. (2014). Remoção de Cilindrospermopsinas por meio de Adsorção em Carvão Ativado (Estudo de Caso). *XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental* (p. 8). Natal: ABES.
- Masschelein, W. J. (1992). Adsorption. Em *Unit Processes in Drinking Water Treatment* (pp. 321-363). New York, EUA: Marcel Dekker, Inc.
- Metcalf & Eddy. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse* (3 ed.). (G. Tchobanoglous, e F. Burton, Eds.) McGraw-Hill, Inc.
- Moisander, P. H., McClinton, E., e Paerl, H. W. (2002). Salinity effects on growth, photosynthetic parameters, and nitrogenase activity in estuarine planktonic cyanobacteria. *Microbial Ecology*, 43, 432-442.
- Mollcai, R., Onodera, H., Garca, C., Rivas, M., Andrinolo, D., Nascimento, S., . . . Lagos, N. (2002). Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. *Phycologia*, 41(6), 606-611.
- Moreira, C., Azevedo, J., Antunes, A., e Vasconcelos, V. (2012). Cylindrospermopsin: occurrence, methods of detection and toxicology. *Journal of Applied Microbiology*, 114, 605-620.

- Moreno, I. M., Ángeles, J., Pichardo, S., Repetto, G., e Cameán, A. M. (2012). Toxinas de Cianofíceas. Em A. M. Cameán, e M. Repetto, *Toxicología Alimentaria* (pp. 169-190). Diaz de Santos.
- Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramón, M. V., e Carrasco-Marín, F. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38(14), 1995-2001.
- Moruzzi, R. B. (2005). *Avaliação da influência da distribuição de tamanho de partículas e do binômio velocidade/tempo de detenção na zona de reação no desempenho da flotação com utilização de sonda ultrasônica e técnica de análise por imagem*. São Carlos: Tese de doutorado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP.
- Moruzzi, R. B., e Reali, M. (2014). The influence of floc size and hydraulic detention time on the performance of a dissolved air flotation (DAF) pilot unit in the light of a mathematical model. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37, 2445-2452.
- Nusch, E. A. (1980). Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Archiv für Hydrobiologie–Beiheft Ergebnisse der Limnologie*, 14, 14-36.
- Ohtani, I., Moore, R. E., e Runnegar, M. C. (1992). Cylindrospermopsin: A Potent Hepatotoxin from the Blue-Green Alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Journal of the American Chemical Society*, 114(20), 7941-7942.
- Oliveira, J. B. (2005). *Remoção de Cylindrospermopsis raciborskii por Meio de Sedimentação e de Flotação: Avaliação em Escala de Bancada*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.
- Pantelic, D., Svircev, Z., Simeunovic, J., Vidovic, M., e Trajkovic, I. (2013). Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. *Chemosphere*, 91(4), 421-441.
- Piccini, C., Aubriot, L., Fabre, A., e Amaral, V. (2011). Genetic and eco-physiological differences of South American *Cylindrospermopsis raciborskii* isolates support the hypothesis of multiple ecotypes. *Harmful Algae*, 10(6), 644-653.
- Pinto, A. T. (1999). *Avaliação do Potencial da Flotação por Ar Dissolvido como Pós-Tratamento para Efluentes do Processo de Lodos Ativados, de Reatores UASB e de Lagoas de Alta Taxa*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e

Recursos Hídricos; MTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.

- Pivokonsky, M., Naceradska, J., Kopecka, I., Bares, M., e Henderson, R. K. (2015). The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 291-335.
- PROSAB. (2006b). *Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul*. (L. F. Cybis, M. M. Bendati, C. R. Maizonave, V. R. Werner, e C. D. Domingues, Eds.) Porto Alegre: ABES.
- Purdue University. (2015). *Cyanobacterial Image Gallery*. Acesso em 21 de 04 de 2015, disponível em Cyanosite - Supported by Biological Sciences at Purdue University and by Wichita State University: <http://www-cyanosite.bio.purdue.edu/images/lgimages/CYLINDP4.JPG>
- Ratnayake, N., Manatunge, J., e Hapuarachchi, D. P. (2012). Dealing with Algal Toxins and Dissolved Organics in Drinking Water. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 16, 118-124.
- Realí, M. A., e Dombroski, S. A. (1996). Influência da floculação sobre a flotação por ar dissolvido. Em *XXV Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental* (pp. 1-8). Cidade do México: Sociedad Mexicana de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Fonte: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/mexico/02101p04.pdf>
- Richter, C. A., e Azevedo Neto, J. M. (1991). *Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.
- Rosa, A. A. (2008). *Pré-cloração associada à adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado*. São Carlos: Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, EESC-USP.
- Roussy, J., Van Vooren, M., e Guibal, E. (2005b). Influence of Chitosan Characteristics on Coagulation and Flocculation of Organic Suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 2070-2079.

- Roussy, J., Van Vooren, M., Dempsey, B. A., e Guibal, E. (2005a). Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research*, 39(14), 3247–3258.
- Salim, S., Bosma, R., Vermuë, M. H., e Wijffels, R. H. (2011). Harvesting of microalgae by bio-flocculation. *Journal of Applied Phycology*, 23(5), 849–855.
- Sant'Anna, C. L., Azevedo, M. T., Werner, V. R., Dogo, C. R., Rios, F. R., e Carvalho, L. R. (2008). Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. *Algological Studies*, 126, 251-265.
- Santiago, L. M. (2008). *Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada*. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG.
- Sathishkumar, M., Pavagadhia, S., Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., Ong, S. L. (2010). Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 417-424.
- Silva, A. S. (2005). *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil*. Brasília: Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos; PTARH; Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Universidade de Brasília, UnB.
- Souza, R. R. (2006). Introdução. Em C. R. Sant'Anna, M. P. Azevedo, L. F. Agujaro, M. C. Carvalho, L. R. Carvalho, e R. R. Souza, *Manual Ilustrado para Identificação e Contagem de Cianobactérias Planctônicas de Águas Continentais Brasileiras* (pp. 1-4). Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- Teixeira, M. R., e Rosa, M. J. (2006a). Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. *Water Research*, 40(19), 3612 – 3620.
- Teixeira, M. R., e Rosa, M. J. (2006b). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions . *Sparation and Purification Technology*, 52(1), 84-94.
- Teixeira, M. R., e Rosa, M. J. (2007). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The

- effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, 53, 126-134.
- Teixeira, M. R., Sousa, V., e Rosa, M. J. (2010). Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. *Water Research*, 44(11), 3337-3344.
- Traegner, U. K., e Suidan, M. T. (1989). Parameter Evaluation for Carbon Adsorption. *Journal of Environmental Engineering*, 115(1), 109-128.
- U.S. Geological Survey. (2015). *Planktothrix rubescens*, *Cyanobacteria*, *Image Gallery*. Acesso em 21 de 04 de 2015, disponível em USGS Microbiology: http://microbiology.usgs.gov/image_gallery_cyanobacteria_planktothrix.html
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., e Vandecasteele, C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156(1), 29-41.
- Walker, H. W. (2014). *Harmful Algae Blooms in Drinking Water: Removal of Cyanobacterial Cells and Toxins*. New York: CRC Press.
- Wang, L. K., Fahey, E. M., e Wu, Z. (2005). Dissolved Air Flotation. Em L. K. Wang, Y.-T. Hung, e N. K. Shamas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes* (Vol. 3, pp. 431-500). Totowa, New Jersey, USA: Humana Press Inc.
- Wang, L. K., Shamas, N. K., Selke, W. A., e Aulenbach, D. B. (Eds.). (2010). *Flotation Technology* (Vol. 12). New York: Humana Press.
- Whitton, B. A., e Potts, M. (2002). Introduction to the Cyanobacteria. Em B. A. Whitton, e M. Potts (Eds.), *The Ecology of Cyanobacteria - Their Diversity in Time and Space* (pp. 1-11). Kluwer Academic Publishers.
- WHO. (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. (I. Chorus, e J. Bartram, Eds.) New York & London: World Health Organization; E & FN Spon.
- WHO. (2007). Naturally occurring chemicals. Em World Health Organization, *Chemical Safety of Drinking-Water: Assessing Priorities for Risk Management* (pp. 31-41). Albany: World Health Organization.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Estimativa dos gradientes de Velocidade utilizados nas Colunas de Flotação

Segundo Richter e Azevedo Neto (1991), o gradiente de velocidade em um agitador de paletas perpendiculares ao eixo, depende da velocidade de rotação, das dimensões e posição das paletas. O gradiente de velocidade para paletas perpendiculares ao eixo, pode ser calculado usando a Equação A.1. Na Tabela A.1, apresenta-se a relação entre as dimensões da paleta, L/b , e o coeficiente de arrasto C_D .

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$

Equação A.1

$$G = 56 \times \sqrt{\frac{C_D(1-k)^3 n^3 b(N_1 L_1^4 + N_2 L_2^4 + \dots)}{\mu \cdot V}}$$

Com

- G = Gradiente de velocidade, (s^{-1})
- P = Potência
- μ = Viscosidade do líquido, (m^2/s)
- V = Volume da coluna de flotação, (m^3)
- C_D = Coeficiente de arrasto
- k = Relação entre a velocidade do líquido e das paletas
- n = Velocidade de rotação das paletas, (rps)
- b = Altura das paletas, (m)
- N_i = Número de paletas na posição i
- L_i = Largura das paletas, (m)

Tabela A.1: Relação entre as dimensões da paleta e o coeficiente de arrasto
(Richter e Azevedo Neto, 1991)

L/b	1	5	20	∞
C_D	1,16	1,20	1,50	1,90

As paletas e suas dimensões podem ser observadas na Figura A.1. A relação das dimensões da paleta, L/b para esse caso é:

$$\frac{L}{b} = \frac{4,3 \text{ cm}}{1,6 \text{ cm}} = 2,6875$$

Como o valor de L/b deste caso é um valor intermédio entre 1 e 5, da Tabela A.1 foi feita uma interpolação linear para encontrar o valor aproximado de C_D . Para $L/b = 2,6875$ o valor do coeficiente de arrasto aproximado por interpolação linear é $C_D = 1,1769$.

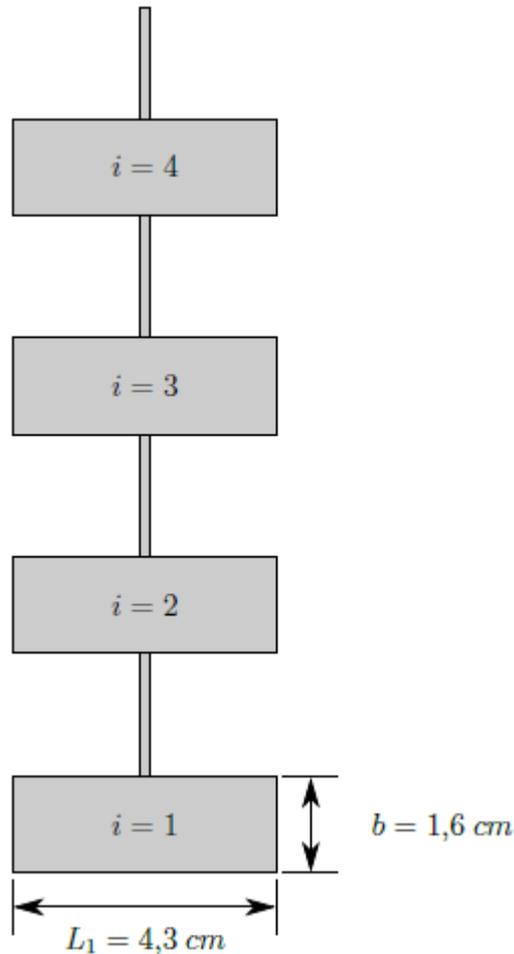


Figura A.1: Dimensões das paletas do agitador

- A viscosidade da água pode ser assumida como $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
- O volume da coluna de flotação é de 4 L, porém, as colunas são preenchidas com um volume de água de 3,3 L, equivalentes a $0,0033 \text{ m}^3$
- A relação entre a velocidade da água e das paletas foi assumido como $k = 0,25$ já que segundo Richter e Azevedo Neto (1991) esse valor é usualmente adotado em projetos
- Em cada posição i existe uma única paleta, portanto $N_i = 1$
- Como indica a Figura A.1, $L_i = 0,043 \text{ m}$ e $b = 0,016 \text{ m}$

Conhecidos alguns dos valores da Equação A.1, essa pode ser simplificada e expressada em termos da velocidade de rotação das paletas, n .

$$G = 56 \times \sqrt{\frac{1,1769(1 - 0,25)^3 n^3 0,016(0,043^4 + 0,043^4 + 0,043^4 + 0,043^4)}{1 \times 10^{-6} (0,0033)}}$$

⋮

$$n = \sqrt[3]{\frac{G^2}{103266,0796}}$$

Equação A.2

Os gradientes de velocidade testados foram de 780 s^{-1} para a coagulação e 50 s^{-1} e 100 s^{-1} para a floculação. Para saber a velocidade de rotação dos agitadores, da Equação A.2 foi substituído o valor de G pelo gradiente de velocidade. Os resultados dessa operação podem ser observados na Tabela A.2.

Tabela A.2: Cálculo da relação entre G e rpm dos motores dos agitadores

G	$\frac{G^2}{103266,0796}$	n (<i>rps</i>)	n <i>rpm</i>
50	0,0242	0,2893	17
100	0,0968	0,4592	27
780	5,8916	1,8061	108

APÊNDICE B

Cálculo do Diâmetro da Cilindropermopsina considerada Esférica

Na Tabela B.1 são apresentadas algumas propriedades da cilindropermopsina

Tabela B.1: Algumas propriedades da cilindropermopsina

Massa Molar (g/mol)	416,43
Densidade (g/cm^3)	2,0

A razão entre a massa molar e a densidade permite estimar o volume molar (V_m) da cilindropermopsina conforme à Equação B.1:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad \text{Equação B.1}$$

Com

$$\begin{aligned} V_m &= \text{Volume molar (} cm^3/mol \text{)} \\ M &= \text{Massa molar (} g/mol \text{)} \\ \rho &= \text{Densidade (} g/cm^3 \text{)} \end{aligned}$$

Assim, o volume molar da cilindropermopsina é:

$$V_m = \frac{416,43 \text{ g/mol}}{2,0 \text{ g/cm}^3} = 208,22 \text{ cm}^3/mol$$

O volume de uma única molécula de cilindropermopsina pode ser computado a través da relação ente o volume molar e a constante de Avogadro:

$$V_{molec} = \frac{V_m}{N_A} \quad \text{Equação B.2}$$

Com

$$\begin{aligned} V_{molec} &= \text{Volume de uma molécula (} cm^3 \text{)} \\ V_m &= \text{Volume molar (} cm^3/mol \text{)} \\ N_A &= \text{Constante de Avogadro (} 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{)} \end{aligned}$$

Utilizando a Equação B.2, o volume de uma molécula de cilindropermopsina é:

$$V_{molec} = \frac{208,22 \text{ cm}^3/mol}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,46 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 0,346 \text{ nm}^3$$

Considerando uma esfera de diâmetro d (Figura B.1), cujo volume é,

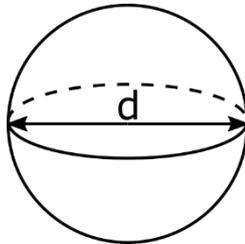


Figura B.1: Esfera de diâmetro d

$$V = \frac{d^3}{6} \pi \quad \text{Equação B.3}$$

Com

$$\begin{aligned} V &= \text{Volume de uma esfera (nm}^3\text{)} \\ d &= \text{Diâmetro da esfera (nm)} \end{aligned}$$

Pode-se encontrar o diâmetro da esfera para um determinado volume:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad \text{Equação B.4}$$

Assim, o valor do diâmetro da cilindrospermopsina, considerando uma molécula esférica, em concordância com a Equação B.4 é:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 0,346 \text{ nm}^3}{\pi}} = 0,87 \text{ nm}$$

APÊNDICE C

Resultados dos ensaios de adsorção para a estimativa dos parâmetros da isoterma de Freundlich

Tabela C.1: Adsorção de cilindropermopsinas da água de estudo AE2 (Milli Q) no CAP 1

Dosagem de CAP D (mg/L)	Concentração residual de CYN* C_e ($\mu\text{g/L}$)	CYN adsorvidas por massa de carvão q_e ($\mu\text{g/mg}$)
0	172,503**	-
5	56,599	23,181
10	37,559	13,494
15	15,799	10,447
20	27,649	7,243
30	9,204	5,443
40	5,048	4,186
50	3,541	3,379

*CYN: Cilindropermopsinas

** Representa o valor de C_0

Tabela C.2: Adsorção de cilindropermopsinas da água de estudo AE2 (Milli Q) no CAP 2

Dosagem de CAP D (mg/L)	Concentração residual de CYN* C_e ($\mu\text{g/L}$)	CYN adsorvidas por massa de carvão q_e ($\mu\text{g/mg}$)
0	151,960**	-
5	109,425	8,507
10	95,528	5,643
15	58,261	6,247
20	41,866	5,505
30	62,784	2,973
40	30,449	3,038
50	10,409	2,831

*CYN: Cilindropermopsinas

** Representa o valor de C_0

Tabela C.3: Adsorção de cilindropermopsinas da água de estudo AE3 (lago) no CAP 1

Dosagem de CAP D (mg/L)	Concentração residual de CYN* C_e ($\mu\text{g/L}$)	CYN adsorvidas por massa de carvão q_e ($\mu\text{g/mg}$)
0	64,977**	-
5	47,800	3,435
10	46,090	1,889
15	34,171	2,054
20	27,108	1,893
30	14,785	1,673
40	13,254	1,293
50	9,525	1,109

*CYN: Cilindropermopsinas

** Representa o valor de C_0

Tabela C.4: Adsorção de cilindropermopsinas da água de estudo AE3 (lago) no CAP 2

Dosagem de CAP D (mg/L)	Concentração residual de CYN* C_e ($\mu\text{g/L}$)	CYN adsorvidas por massa de carvão q_e ($\mu\text{g/mg}$)
0	73,620**	-
5	52,630	4,198
10	48,049	2,557
15	52,493	1,408
20	38,919	1,735
30	29,005	1,487
40	32,103	1,038
50	29,692	0,879

*CYN: Cilindropermopsinas

** Representa o valor de C_0

APÊNDICE D

Considerações e cálculos para a estimativa da razão ar/sólidos

Para a estimação da razão ar/sólidos (A/S), para cada coagulante, foi necessário tomar algumas considerações:

1. A solubilidade do ar depende da temperatura. A média anual de temperatura de Brasília/DF é 22°C (INPE, 2016). De acordo com a Tabela 3.3, para 20°C e 30°C, a solubilidade do ar é 18,7 e 15,7 mL/L, respectivamente. Por interpolação linear, a solubilidade aproximada do ar a 22°C é $a = 18,1 \text{ mL/L}$.
2. O aporte de sólidos suspensos na água de estudo por parte das células de *Cylindrospermopsis raciborskii* é de aproximadamente 11 mg/L. Considerando que a dosagem de quitosana usada nos ensaios de flotação em colunas aporta 0,7 mg/L de sólidos suspensos e que a dosagem de sulfato de alumínio aporta 9,6 mg/L de sólidos suspensos, a concentração de sólidos suspensos para cada coagulante com as diferentes doses de CAP testadas é (Tabela D.1):

Tabela D.1: Concentrações de sólidos suspensos, em mg/L, em função da dosagem de coagulante e de CAP

Coagulante \ Dosagem de CAP	0 mg/L	D_{ref} 90 mg/L	$D_{ref} + 75\%$ 158 mg/L
Quitosana $D_{dia} = 0,7 \text{ mg/L}$	11,7	101,7	169,7
Sulfato de Alumínio $D_{dia} = 9,6 \text{ mg/L}$	20,6	110,6	178,6

3. Para a estimativa da razão A/S foram adotados dois valores diferentes para a fração de ar dissolvido na câmara de saturação (f): $f = 0,5$ indicado por Metcalf & Eddy (1991) e $f = 0,8$ indicado por Wang *et al.* (2010)
4. A pressão adotada na câmara de saturação foi de 5 atm. Tomando 1 atm como a pressão atmosférica, a pressão absoluta de saturação é $P_a = 6 \text{ atm}$.

5. Na avaliação da influência da taxa de recirculação (TR) foram estudadas três diferentes TR, 5%, 10% e 15%, que equivalem a razões de recirculação (R) de 0,05, 0,10 e 0,15 respectivamente.

Uma vez definidos todos os parâmetros apresentados na Equação 3.2, a razão A/S pode ser estimada, como exemplo de cálculo, para o ensaio usando sulfato de alumínio como coagulante, $TR = 10\%$, com a aplicação da D_{ref} de CAP e adotando $f = 0,5$:

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3a(fP_a - 1)R}{X} = \frac{1,3(18,1 \text{ mL/L})[0,5(6 \text{ atm}) - 1](0,1)}{110,6 \text{ mg/L}} = 0,043 \text{ mL/mg}$$

Para estimar a razão de recirculação, a partir de uma razão A/S , a Equação 3.2 pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$R = \frac{(A/S)X}{1,3a(fP_a - 1)} \quad \text{Equação D.1}$$