

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Gislayne Alves Oliveira

**REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE ÁGUAS POR PROCESSO DE  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Santa Maria, RS  
2016

**Gislayne Alves Oliveira**

**REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE ÁGUAS POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO  
POR AR DISSOLVIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi  
Coorientadora: Prof. Dr. Maria Angélica Oliveira

Santa Maria, RS  
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira, Gislayne Alves  
REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE ÁGUAS POR PROCESSO DE  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO / Gislayne Alves Oliveira.-  
2016.  
77 p.; 30cm

Orientador: Elvis Carissimi  
Coorientadora: Maria Angélica Oliveira  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental, RS, 2016

1. Flotação por ar dissolvido 2. Dolichospermum  
cylindrica 3. Remoção de cianobactérias 4. Tratamento de  
água I. Carissimi, Elvis II. Oliveira, Maria Angélica  
III. Título.

**Gislayne Alves Oliveira**

**REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE ÁGUAS POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO  
POR AR DISSOLVIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

**Aprovado em 03 de março de 2016:**

---

**Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Maria Angélica Oliveira, Dra. (UFSM)**  
(Coorientadora)

---

**Delmira Beatriz Wolff, Dra. (UFSM)**

---

**Noeli Julia Schussler de Vasconcelos, Dra. (UNIFRA)**

Santa Maria, RS  
2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado sabedoria e força para superar e enfrentar os obstáculos do dia a dia, por sempre estar ao meu lado, me iluminando durante todo o percurso.

À minha família por sempre me apoiar e me incentivar nos meus estudos, nunca deixando que eu desistisse e sempre me incentivando a seguir em frente, principalmente aos meus pais que sempre estiveram do meu lado Aldenice e Silvano e ao meu irmão Rhayner.

À minha segunda família que foi um presente que o mestrado me deu, que sem eles não conseguiria ter concluído, tornando menos difícil estar longe da família, me ajudando e me incentivando, principalmente ao Tio Edi, Dona Ns e a minha querida amiga/irmã/professora Ana Lúcia que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu querido Orientador Prof. Dr. Elvis Carissimi, que aceitou a difícil tarefa de me orientar, por ter me ajudado, me incentivado e pela dedicação ao trabalho.

À Professora Dra. Maria Angélica Oliveira, por ter aceito me coorientar e ter compartilhado de forma generosa seu conhecimento principalmente na parte inicial da pesquisa.

Ao Prof. Dr. João Yunes do Laboratório de Cianobactérias e Ficotoxinas da Fundação Universidade do Rio Grande que gentilmente cedeu as cepas de cianobactéria, fundamental para o desenvolvimento da pesquisa.

A Prof. Dr. Cristiane de Bona do Laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico do Departamento de Farmácia Industrial - Centro de ciência da Saúde da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), por ter cedido o laboratório e a aluna de doutorado Fernanda Flores por ter sido tão querida e disponibilizado tempo para os testes do potencial zeta.

A colaboração da Andressa Frohlich, que não mediu esforços para ajudar no desenvolvimento experimental, pela eficiência e disponibilidade.

A Camila Elicker e a Keila Hedlund, pela ajuda com o cultivo das cianobactérias passando suas experiências e dando ideias no desenvolvimento da pesquisa.

À Prof. Ana Lúcia Mateus por passar seus conhecimentos e auxiliar na parte estatística.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela infraestrutura disponibilizada para a realização das atividades.

À CAPES pelo incentivo financeiro através de bolsa de estudos e ao CNPQ pelo financiamento deste estudo através do projeto Meninas na Engenharia.

Aos meus colegas de curso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e da Engenharia Civil, pelo auxílio e companheirismo.

Agradeço também as professoras Dra. Delmira Wolff e Dra. Noeli Julia Schussler por aceitarem participar da banca de avaliação.

*“É melhor tentar e falhar, que  
preocupar-se e ver a vida passar.*

*É melhor tentar ainda em vão, que  
sentar-se fazendo nada até o final.*

*Eu prefiro na chuva caminhar, que em  
dias tristes em casa me esconder.*

*Prefiro ser feliz, embora louco, que em  
conformidade, viver!”*

*Martin Luther King*

## RESUMO

# REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE ÁGUAS POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

AUTORA: Gislayne Alves Oliveira

ORIENTADOR: Elvis Carissimi

COORIENTADORA: Maria Angélica Oliveira

As atividades humanas geram impactos quali-quantitativos nos recursos hídricos que variam de intensidade com a ocupação e urbanização de uma bacia hidrográfica, gerando um grande problema devido à alta concentração de nutrientes. Os nutrientes lançados nos cursos d'água, quando superam o limite de autodepuração dos recursos hídricos podem provocar a proliferação de algas e o desenvolvimento de cianobactérias, que são organismos que podem ser tóxicos e vem se destacando negativamente no sistema de tratamento de água para abastecimento público. Isso porque os tratamentos convencionais não são eficientes para a remoção das cianobactérias, e provocam efeitos deletérios à saúde humana, porém muitas das vezes as condições são mais precárias não ocorrendo o tratamento antes do consumo. Muitos agentes químicos utilizados no tratamento podem reagir com as cianobactérias, provocando a lise celular (rompimento) agravando a dispersão de toxinas na água. Nesse sentido, avaliou-se a eficiência na remoção de cianobactérias da espécie *Dolichospermum cylindrica*, assim como identificação das melhores condições de operação e comparação da aplicação do coagulante natural - tanino com o sulfato de alumínio, utilizando a flotação por ar dissolvido (FAD). Os experimentos foram desenvolvidos em escala de bancada utilizando os equipamentos: teste de jarros (coagulação/floculação) e o flotador de bancada (FAD). Os testes foram realizados em fases distintas sempre utilizando os dois coagulantes testados. Na primeira etapa procurou-se determinar o potencial zeta das cianobactérias e na segunda etapa construir o diagrama de coagulação (pH de coagulação x dosagem de coagulante), seguido dos testes de floculação a qual buscou melhores resultados para o gradiente de velocidade (Gf) e tempo de floculação (Tf) e por final avaliar a FAD testando os parâmetros de projeto como pressão de saturação (P<sub>sat</sub>), taxa de recirculação (R) e velocidade de flotação (Vf). O desempenho do sistema de tratamento foi avaliado a partir da contagem das células. Os resultados mostram que as células de cianobactéria não tiveram variação no potencial zeta em relação a diferentes faixas de pH, tendo um comportamento negativo variando de -25,7 a -20,1 mV. Na construção do diagrama de coagulação o sulfato de alumínio apresentou uma ampla faixa de pH de coagulação (4,5-9), reduzindo um pouco a faixa de pH quando utilizado o tanino como coagulante (6-9). Ambos os coagulantes apresentaram resultados excelentes utilizando a FAD, porém o sulfato de alumínio apresentou remoções mais elevadas (97,93%), mesmo com a remoção mais baixa (87,97%) o tanino acaba sendo mais indicado por ser biodegradável, além de ter a capacidade de adsorção de metais presentes na água. Em relação aos parâmetros de projeto avaliados, verificou-se melhores remoções utilizando o sulfato de alumínio para Gf 25 s<sup>-1</sup>, Tf 15 min, P<sub>sat</sub> 300 kPa, R 10% e Vf 2,5 cm.min<sup>-1</sup> e para o tanino Gf 50 s<sup>-1</sup>, Tf 10 min, P<sub>sat</sub> 300 kPa, R 15% e Vf 2 cm.min<sup>-1</sup>. A FAD de modo geral apresentou bons resultados para sua aplicação na remoção de cianobactérias.

**Palavras-chave:** Flotação por ar dissolvido. *Dolichospermum cylindrica*. Remoção de cianobactérias. Tratamento de água.

## ABSTRACT

### REMOVAL OF CYANOBACTERIA FROM WATER BY FLOTATION PROCESS FOR AIR DISSOLVED

AUTORA: Gislayne Alves Oliveira

ORIENTADOR: Elvis Carissimi

COORDINADORA: Maria Angélica Oliveira

Human activities generate qualitative and quantitative impacts of water resources which vary in intensity with the occupation and urbanization of a watershed, create a big problem due to the high concentration of nutrients. The nutrients released into waterways, when they exceed the limit self-purification of water resources can cause algal blooms and the development of cyanobacteria, which can be toxic organisms and has been negatively highlighting the water treatment system for public supply. This is because the conventional treatments are not effective for the removal of the cyanobacteria, and cause harmful effects to human health, but often the conditions are more precarious not occurring treatment before consumption. Many chemical agents used in the treatment can be reacted with cyanobacteria, causing cell lysis (breakage) worsening the dispersion of toxins in water. Accordingly, it was evaluated the removal efficiency of *Dolichospermum cylindrica* cyanobacterial species, as well as identify the best operating conditions and comparison of the application of natural coagulant - tannin with aluminum sulfate, using dissolved air flotation (DAF). The experiments were developed in bench scale using the equipment: pitchers test (coagulation / flocculation) and the bench flotation (DAF). The tests were conducted at different phases when using the two tested coagulants. In the first step we tried to determine the zeta potential of cyanobacteria, in the second part we build the coagulation diagram (pH coagulation x coagulant dosage), followed by flocculation tests which sought better results for the velocity gradient (Gf) and time flocculation (Tm) and at the end evaluate the FAD testing the design parameters such as saturation pressure (P<sub>sat</sub>), recirculation rate (R) and flotation velocity (V<sub>f</sub>). The performance of the treatment system was evaluated from the cell count. The results show that the cells of cyanobacteria had no change in zeta potential in relation to different pH ranges, and negative behavior ranging from -25.7 to -20.1 mV. In the construction of the coagulation diagram aluminum sulfate coagulation showed a broad pH range (4.5 to 9), reducing a bit pH range when used as the tannin coagulant (6-9). Both coagulants showed excellent results using the DAF, but aluminum sulfate showed higher removal (97.93%), even with the lowest removal (87.97%) tannin ends up being more suitable for being biodegradable, and having adsorption capacity for metals in the water. In relation to the parameters of this design, it was noticed that it is better removal using aluminum sulphate G<sub>f</sub> to 25 s<sup>-1</sup>, T<sub>m</sub> 15 minutes, P<sub>sat</sub> 300 kPa, and R 10% V<sub>f</sub> 2.5 cm.min<sup>-1</sup> and tannin G<sub>f</sub> 50 s<sup>-1</sup>, T<sub>m</sub> 10 minutes, P<sub>sat</sub> 300 kPa, and R 15% V<sub>f</sub> 2 cm.min<sup>-1</sup>. In general, FAD has shown good results for your application in the removal of cyanobacteria.

**Keywords:** Flotation by dissolved air. *Dolichospermum cylindrica*. cyanobacteria removal. Water treatment.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>FAD no tratamento de águas para abastecimento</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2</b>	<b>Coagulação</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3</b>	<b>Floculação</b> .....	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Flotação</b> .....	<b>19</b>
3.4.1	Pressão na câmara de saturação e geração de bolhas .....	23
3.4.2	Relação ar/sólidos.....	25
3.4.3	Gradiente de velocidade na coagulação e floculação .....	26
3.4.4	Velocidade ascensional .....	27
3.4.5	Taxa de recirculação e taxa de aplicação superficial .....	27
3.4.6	Dosagens de coagulantes .....	28
<b>3.5</b>	<b>Cianobactérias e cianotoxinas em águas para abastecimento</b> .....	<b>28</b>
<b>3.6</b>	<b>Histórico da abordagem das cianobactérias na legislação brasileira</b> .....	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Cultivo e contagem das cianobactérias</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Determinação do Potencial Zeta</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Ensaio de coagulação e floculação</b> .....	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>Flotação por Ar Dissolvido - FAD</b> .....	<b>40</b>
<b>4.5</b>	<b>Análise Estatística</b> .....	<b>41</b>
<b>4.6</b>	<b>Gestão dos Resíduos no Laboratório</b> .....	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Determinação do Potencial Zeta - PZ</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Diagrama de Coagulação com Aplicação de Sulfato de Alumínio</b> .....	<b>45</b>
<b>5.3</b>	<b>Diagrama de Coagulação com Aplicação de Tanino</b> .....	<b>50</b>
<b>5.4</b>	<b>Influência dos Parâmetros de Floculação sobre a Eficiência da FAD utilizando o Sulfato de Alumínio</b> .....	<b>54</b>
<b>5.5</b>	<b>Influência dos Parâmetros de Floculação sobre a Eficiência da FAD utilizando o Tanino</b> .....	<b>57</b>

5.6	Influência dos Parâmetros da FAD utilizando o Sulfato de Alumínio.....	59
5.7	Influência dos Parâmetros da FAD utilizando o Tanino.....	64
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	68
	REFERÊNCIAS .....	70

## 1 INTRODUÇÃO

A falta de planejamento para ocupação das áreas urbanas e o crescimento exacerbado da população, aliado ao uso inadequado da água resulta em inúmeros problemas sociais, ambientais e econômicos. Destaca-se o aumento da degradação dos mananciais, que se deve tanto pelo desenvolvimento ao seu entorno, quanto pelos hábitos de desperdício e disposição indevida de resíduos domésticos, industriais e agrícolas.

O lançamento de efluentes nos cursos d'água gera o aporte excessivo de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, propiciando a proliferação de comunidades fitoplanctônicas causando o processo de eutrofização. Esse processo pode causar a redução do oxigênio na água, além de favorecer principalmente o desenvolvimento de organismos como as cianobactérias, resultando na degradação da qualidade da água para o abastecimento público e maiores problemas no tratamento.

A ocorrência de florações de cianobactérias tem aumentado no Brasil, principalmente em locais propícios com períodos de elevadas temperaturas e ambientes lênticos. Esses organismos agregam sabor e odor à água e em elevadas concentrações causam problemas operacionais nas estações de tratamento de água. Entretanto, o principal problema é a liberação de cianotoxinas por algumas espécies, que causam danos à saúde da população.

Foi registrado acúmulo de cianotoxinas na musculatura de peixes (MAGALHÃES et al., 2001) e há comprovação de que, em longo prazo, neurotoxinas e hepatotoxinas podem gerar tumores e cânceres em mamíferos, incluindo humanos (APELDOORN et al., 2007). Outros efeitos incluem irritação da pele, dano neurotóxico, gastroenterite, danos no fígado, promoção de tumor e ultimamente a morte, sua remoção é, portanto, um dos principais objetivos no tratamento de água (CAMPINAS e ROSA, 2011).

Problemas causados à saúde por cianobactérias presentes em reservatórios de captação em estações de tratamento estão sendo cada vez mais relatados, inclusive no Brasil. Uma floração de *Anabaena* e *Microcystis* na represa de Itaparica (Bahia) foi a provável responsável por 2000 casos de gastroenterite, resultando em 88 mortes, a maioria crianças (TEIXEIRA et al., 1993). Outro incidente de maior impacto no Brasil ocorreu na cidade de Caruaru - Pernambuco, no primeiro semestre de 1996, com a morte de 70 pacientes renais crônicos, em uma clínica de hemodiálise (JARDIM et al., 2000).

Diante dos problemas causados surgiu a necessidade da cobrança de controle de cianobactérias pela legislação, as primeiras diretrizes foram estipuladas pelo Ministério da Saúde a partir da portaria nº 1469 de dezembro de 2000.

Com base nas diretrizes da OMS, a portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que estabelece o padrão de potabilidade brasileiro, determina que os mananciais superficiais utilizados para abastecimento público realizem análises de cianotoxinas semanalmente quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000 células.mL<sup>-1</sup>. Os valores máximos aceitáveis para microcistinas é de 1,0 µg.L<sup>-1</sup> e para saxitoxinas 3,0 µg. L<sup>-1</sup>. Quando as concentrações de cianotoxinas no manancial forem menores que os valores máximos será dispensada a análise de cianotoxina na saída do tratamento. É também vedado o uso de algicidas para o controle do crescimento de microalgas e cianobactérias no manancial de abastecimento ou qualquer intervenção que possa provocar a lise celular.

A necessidade de processos que impliquem na completa remoção desses organismos, sem que ocorra a liberação de toxinas é evidente. De acordo com Teixeira et al. (2010) o tratamento de água convencional por coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração não é uma barreira segura para cianobactérias e toxinas associadas. Principalmente quando a água bruta é oriunda de mananciais com altos níveis de eutrofização, com dominância de cianobactérias, que é característico na maioria dos reservatórios brasileiros (AZEVEDO, 1998). Devido à sua baixa taxa de sedimentação, as cianobactérias são induzidas a longas carreiras de filtração. Este processo pode acarretar a lise celular e a consequente liberação de toxinas. Há também a obstrução dos filtros, o que reduz bastante a eficiência do sistema.

A flotação por ar dissolvido (FAD) se apresenta como uma alternativa viável para a remoção de células de cianobactérias quando comparada ao processo de sedimentação. A FAD é baseada na separação de partículas (sólidas e líquidas) de uma fase líquida através da adesão de bolhas de gás, geralmente o ar, que aderindo à superfície das partículas, provocam a ascensão, onde são retiradas após atingirem uma determinada concentração. De acordo com Lobato et al. (1995), no Brasil, a primeira aplicação da técnica de FAD em escala real foi inaugurada em 1995 na estação de tratamento de água (ETA) em Meáipe, município de Guarapari, estado do Espírito Santo, a qual utiliza com sucesso uma unidade de flotação para remoção de algas. Diversos autores encontraram resultados satisfatórios para a FAD como uma técnica alternativa eficiente na remoção de cianobactérias (AMARAL, 2011; ASSIS, 2006; CAMACHO et al., 2012; CORAL, 2009a; SANTIAGO, 2008; TEIXEIRA e ROSA, 2004, 2006a, 2006b, 2007; TEIXEIRA et al., 2010).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho consiste na aplicação do processo de flotação por ar dissolvido para remoção de células de cianobactérias presentes em mananciais de água bruta destinados à potabilização para o consumo humano, utilizando como base a espécie *Dolichospermum cylindrica*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido na remoção de células de cianobactérias.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o potencial zeta das células de *Dolichospermum cylindrica*;
- Investigar o pH, tipo e dosagem de coagulante sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e o tanino (polímero orgânico-catiônico) na agregação de cianobactérias;
- Avaliar a influência das condições de operação na floculação (gradiente de velocidade e tempo de floculação);
- Avaliar as condições operacionais ótimas da flotação por ar dissolvido (velocidade de flotação, razão de recirculação e pressão de saturação).

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 FAD NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

A água é um recurso natural esgotável essencial para diversos usos das atividades humanas e de forma geral para a vida. O aumento da população acarreta um maior consumo e degradação da água, principalmente dos mananciais superficiais que ficam mais vulneráveis e susceptíveis, o que vem preocupando especialistas e autoridades no assunto.

O consumo de água pela população gera efluentes, que na maior parte do país são lançados no meio ambiente sem tratamento adequado, degradando sua qualidade. Esses efluentes aumentam a carga de nutrientes que propiciam a eutrofização, destacando o desenvolvimento de cianobactérias que podem causar danos à saúde da população.

Diante da degradação dos recursos hídricos surge a necessidade do tratamento da água para o abastecimento público, buscando atingir os padrões de potabilidade estabelecidos pelas legislações brasileiras. No Brasil existem cerca de 7.500 estações de tratamento de água (ETAs) projetadas, em sua grande maioria, com ciclo completo, que inclui coagulação, floculação, decantação e filtração (ACHON et al., 2013).

O processo de flotação vem sendo estudado desde o final do Século XIX como uma operação potencial na separação de partículas, sendo extensivamente aplicado na área minero-metalúrgico e incorporado na maioria dos processos que envolvem extração e beneficiamento (CARISSIMI e RUBIO, 2005; TESSELE et al., 2004), contudo sua aplicação no tratamento de água é recente, no Brasil sua aplicação pioneira ocorreu em 1992 (RICHTER, 2009).

No tratamento de águas para abastecimento, a FAD vem sendo utilizada principalmente como uma alternativa ao processo convencional de sedimentação, nos casos em que os mananciais de captação são ricos em nutrientes orgânicos ou possuem concentrações elevadas de algas cianobactérias, e, ainda, para as águas com baixa turbidez, baixa alcalinidade e cor elevada (APHA, 1998). Este processo pode ser uma alternativa para a remoção de cianobactérias que são estimuladas a flutuar, sem provocar a lise celular e consequentemente liberação das cianotoxinas.

Vários fatores influenciam cada etapa do tratamento da água. Para se obter um sistema eficiente é de suma importância avaliar esses fatores principalmente na etapa inicial, para que a remoção se torne completa na FAD. A seguir é descrito cada etapa do processo, os problemas causados pelas cianobactérias e a importância de estudá-las visando os padrões de potabilidade estabelecidos.

### 3.2 COAGULAÇÃO

A coagulação consiste na desestabilização entre partículas de impurezas dispersas na água, que agem em poucos segundos entre o coagulante, geralmente o sulfato de alumínio ou cloreto férrico, e as partículas. O objetivo é a neutralização das cargas, para que ocorra a agregação destas em unidades maiores (coágulos), transformando uma suspensão estável em uma suspensão não estável, os quais permitem sua remoção em etapas posteriores de tratamento.

As partículas coloidais apresentam cargas elétricas que produzem forças de repulsão suficientemente grandes, ao ponto de mantê-las separadas em suspensão. Ao desestabilizar as cargas, as partículas coloidais se aglomeram progressivamente, possibilitando sua remoção. As forças de atração molecular entre as partículas, conhecidas como Forças de Van der Waals, são causadas pela interação de partículas dipolares permanentes ou induzidas, enquanto as forças de repulsão ocorrem devido ao potencial zeta (SCHOENHALS, 2006).

De acordo com Azevedo Neto (1976) o potencial zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor.

O potencial zeta tem valores típicos de + 100 mV passando por 0 mV até -100 mV, sendo para suspensões altamente defloculadas associados valores maiores que 60 mV. Isto é, potenciais zeta a partir de +60 mV até +00 mV e a partir de -60 mV até -100 mV são indicativos de suspensões altamente defloculadas. Floculação normalmente ocorre quando potencial zeta é zero ou próximo de zero, ou seja, entre +10 mV e -10 mV (DINGER, 2006).

Diversos são os fatores que interferem na carga elétrica das partículas presentes na água e de acordo com Richter (2009) alguns fatores determinam a influência da coagulação, sendo o principal mecanismo de interação coagulante-partícula, se destaca o tipo e dosagem do coagulante, o pH e a alcalinidade da água bruta, a natureza e a distribuição dos tamanhos dos coloides, e das condições de mistura do coagulante com a água. Moruzzi e Reali (2008) relatam que a dosagem, o tipo de produto químico e as condições de mistura estão intimamente ligados às características da água a ser tratada e, por isso, não podem ser generalizadas, sob pena de incorrer em aumento no consumo de insumos e queda na eficiência do processo.

Para se obter eficiência no processo deve ocorrer a desestabilização das partículas para permitir a aproximação das mesmas vencendo as barreiras de energia de diversas formas. Este

processo é descrito em quatro principais mecanismos: a compressão da camada difusa, adsorção-neutralização, varredura e formação de pontes químicas. A compressão da camada difusa está relacionada com a redução das forças de repulsão entre os colóides por meio da adição de “eletrólitos indiferentes” com carga positiva, como o cloreto de sódio (NaCl), considerados sais simples e que não possuem características de hidrólise ou de adsorção, como ocorre com sais de ferro e alumínio (OLIVEIRA, 2005).

O mecanismo de adsorção-neutralização depende do pH do meio. Há formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície da partícula, desestabilizando-as, sendo a dosagem do coagulante diretamente proporcional à concentração e a área superficial do colóide. A água que apresentar maior número de partículas de menor dimensão, provocando o aumento da área superficial, necessita de dosagem mais elevada (LIBÂNIO, 2010). A Figura 1 mostra o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio por Amirtharajah e Mills (1982 apud LOPES, 2011). Podem-se observar as regiões de pH e dose de coagulante nas quais predominam cada um dos diferentes mecanismos de coagulação.

O mecanismo de varredura, por sua vez, conduz a dosagens mais elevadas. O floco adquire maior peso, sedimentando-se com maior facilidade nas unidades de decantação, tornando tal mecanismo predominante nas estações convencionais de tratamento de água, também quando do emprego da flotação como etapa de separação dos flocos (LIBÂNIO, 2010). Ainda, esse tipo de coagulação não exclui a possibilidade de ocorrer simultaneamente, em parte ou em uma etapa inicial, coagulação por formação de pontes ou por adsorção e neutralização de carga (ERMEL, 2009).

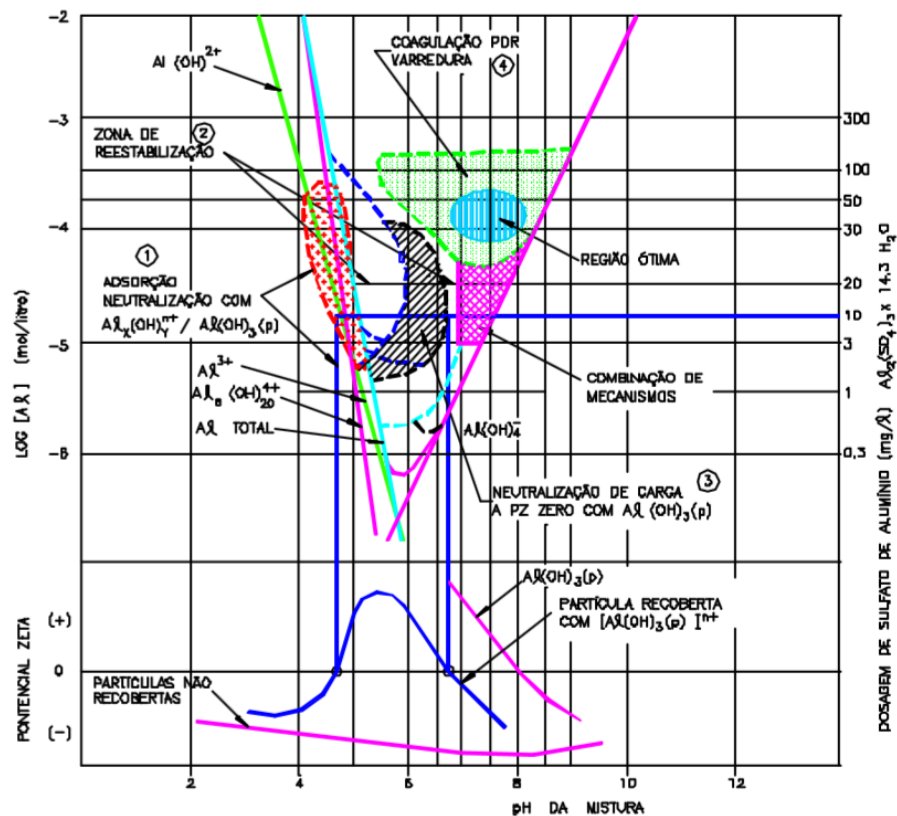
A desestabilização por adsorção e formação de pontes ocorre quando um ponto de adsorção disponível na superfície do colóide é coberto, deixando outros pontos disponíveis para uma segunda adsorção. Um composto de cadeia longa (polímero) pode ser adsorvido na superfície de uma partícula, deixando segmentos livres para serem adsorvidos por outras partículas, fazendo a ligação entre elas, formando as pontes (ASSIS, 2006).

Um dos fatores mais relevantes o qual influencia o mecanismo de coagulação que predomina no sistema é a dosagem de coagulante aplicada no tratamento da água e uma ferramenta criada para auxiliar e facilitar o entendimento de como o coagulante atua na remoção das partículas é o diagrama de coagulação. O diagrama de coagulação é criado a partir de ensaios de bancada, geralmente testes de jarros (*Jar Test*). Busca-se variar o pH e a dosagem de coagulante, seguido de sucessivas análises de turbidez para analisar a remoção e atingir condições ótimas de coagulação da água de cada manancial a ser tratado.



Metcalf e Eddy (2003) relatam as regiões nas quais os diferentes fenômenos estão associados com a remoção das partículas, por exemplo, a remoção de partículas por varrimento de flocos ótima ocorre na variação de pH de 7 a 8 com dosagem de alumínio de 20 a 60 mg.L<sup>-1</sup>, e destacam que para muitos efluentes de águas residuais que têm valores elevados de pH (por exemplo, 7,3 a 8,5), baixas doses de alumínio na variação de 5 a 10 mg.L<sup>-1</sup> não será eficaz.

Figura 1 - Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, proposto por Amirtharajah e Mills (1982).



Fonte: Lopes, 2011.

Di Bernardo et al. (2012) descreve cada região da Figura 1, abaixo apresentado:

**Região 1** – ocorre a neutralização de carga das partículas coloidais pelas espécies hidrolisadas positivas de alumínio, que são adsorvidas na superfície do coloide.

**Região 2** – zona caracterizada pela reestabilização.

**Região 3** – para dosagens de sulfato de alumínio compreendidas entre cerca de 3 e 30 mg.L<sup>-1</sup>, existe uma região conhecida como “corona”, na qual o mecanismo de coagulação é devido à neutralização de carga pelo hidróxido de alumínio positivo.

**Região 4** – caracteriza o mecanismo de varredura, é relativamente ampla para a mesma eficiência de remoção de turbidez. Essa região é recomendada no tratamento com coagulação, floculação e sedimentação (ou flotação), pois os flocos obtidos são facilmente removidos nos decantadores e flotores.

O diagrama de coagulação mostra que é indispensável para determinar o melhor coagulante e sua dosagem em relação ao pH, sendo necessário para cada água de estudo, levando em conta o uso de alcalinizantes, custo dos produtos químicos para a qualidade que se deseja obter.

Os coagulantes mais utilizados nas ETAs são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Segundo Lopes (2011) o sulfato de alumínio reage tanto com alcalinidade como com fósforo e outros compostos como sulfetos, além de possuir baixo custo, fácil transporte e grande disponibilidade. Segundo o autor o cloreto férrico é eficiente na remoção de sólidos suspensos e fósforo do efluente, também elimina fosfatos e uma boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo) ou venenosos (arsênio, selênio, bário) quando a coagulação é realizada em valores elevados de pH.

Existem alguns coagulantes de origem vegetal aplicados no tratamento da água, o tanino, por exemplo, extraído da casca da *Acacia mearnsii* De Willd (a acácia negra), que é utilizado como agente coagulante e indicado por não alterar significativamente o pH, minimizando o uso de corretivos. De acordo com Graham et al. (2008) os taninos atuam em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos.

A grande vantagem dos taninos vegetais é possuir a propriedade de adsorver metais dissolvidos em água, aglutinando-os por precipitação no meio; além disso podem eliminar ou diminuir a toxidez existente na água oriundos de fontes como cianofíceas e bactérias clorofiladas por exemplo (SILVA, 1999). Outra vantagem conferida ao uso de coagulantes orgânicos é o fato de serem moléculas biodegradáveis e, portanto, destruídas no próprio tratamento, não persistindo na água tratada ou no lodo gerado (CORAL et al., 2009b).

Julio et al. (2010a) avaliaram a remoção de cianobactérias e saxitoxinas, utilizando diferentes reagentes químicos, o qual obteve total remoção de células de cianobactérias para o sulfato de alumínio, cloreto férrico e reagente de fenton e para as concentrações de saxitoxinas abaixo do estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro -  $\leq 3 \mu\text{g/L}$  (exceto para o sulfato de alumínio).

Santiago (2008) comparou a eficiência dos processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD), aplicando o sulfato de alumínio e o cloreto férrico para remoção de duas

espécies de cianobactérias, a filamentosa *Cylindrospermopsis raciborskii* e a cócoide *Microcystis protocystis*. O sulfato de alumínio apresentou melhores resultados para a FAD do que o cloreto, que também se apresentou com melhor eficiência na remoção das filamentosas.

### 3.3 FLOCULAÇÃO

A floculação é denominada pela agregação das partículas por pontes poliméricas. O polímero adsorve na interface sólido-líquido sob condições turbulentas (pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas e atração eletrostática) pelos mecanismos de atração eletrostática, pontes poliméricas ou pelo aprisionamento das partículas (CARISSIMI, 2007).

Para as estações convencionais de tratamento, a ineficácia da floculação, intrinsecamente relacionada ao desempenho da coagulação, aumentará a afluência de partículas às unidades filtrantes, reduzindo o intervalo entre as lavagens podendo tornar o processo de potabilização antieconômico (LIBÂNIO, 2010).

De acordo com Richter (2009) o mecanismo interveniente na floculação refere-se à forma de como ocorre o transporte das partículas desestabilizadas para realizar a formação dos flocos, sendo essas três formas: o movimento Browniano (denominado *floculação pericinética* ou microfloculação), as diferenças de velocidade das linhas de corrente do fluido em escoamento (denominado floculação ortocinética ou macrofloculação) e as distintas velocidades de sedimentação dos flocos (sedimentação diferencial).

Microfloculação é o termo usado para referir-se à agregação de partículas provocada pelo movimento térmico aleatório das moléculas do fluido, com partículas de tamanho de 0,001 a 1  $\mu\text{m}$  (METCALF e EDDY, 2003). A agregação das partículas na floculação ortocinética, por sua vez, é causada por um gradiente de velocidade induzido pela turbulência do meio líquido, em que as partículas seguirão o movimento do fluido em suspensão, sendo promovido o contato entre as mesmas (CORAL, 2009a), ocorre com a agregação de partículas maiores que 1 ou 2  $\mu\text{m}$  (METCALF e EDDY, 2003).

De acordo com Richter (2009) a sedimentação diferencial é considerada quando flocos de grande e de pequeno tamanho estão presentes e tendem a sedimentar com diferença de velocidade. Segundo o autor na floculação o processo de agregação é dependente da duração e da quantidade de energia aplicada (gradiente de velocidade), quanto maior o gradiente de velocidade, mais rápida é a taxa de aglutinação das partículas, porém os flocos crescerão até um limite máximo, acima do qual as forças de cisalhamento os quebram em partículas menores.

De acordo com Jin (2005) o gradiente de velocidade, é a velocidade relativa de duas partículas do fluido a uma determinada distância, o valor ótimo do  $G_f$  e  $T_f$  são importantes no processo de coagulação / floculação. Se  $G_f$  for insuficiente, colisões entre as partículas não irão ocorrer e flocos adequados não serão formados.

Considerando que o desempenho do  $G_f$  e  $T_f$  exerça influência sobre a qualidade da água, é possível encontrar valores ideais para aplicação real por meio de ensaios em escala de bancada. A formação adequada dos flocos propicia sua eficiência na remoção por sedimentação/flotação de células intactas de cianobactérias.

Moruzzi e Reali (2008) destacam que os menores valores de gradientes estudados demandam maiores tempos de floculação e vice-versa para que a remoção da cor aparente e turbidez sejam maiores que 90%, por exemplo, para o tempo de floculação em torno de 10 minutos o gradiente de velocidade de floculação mais adequado foi o de  $90 \text{ s}^{-1}$ , já para o tempo de 20 minutos o gradiente de velocidade de  $70 \text{ s}^{-1}$  também apresentou bons resultados. Analisando em relação ao sulfato de alumínio e cloreto férrico o  $G_f$  de  $90 \text{ s}^{-1}$  foi mais adequado na remoção dos parâmetros analisados, e o  $T_f$  mais adequado variou com o coagulante utilizado, sendo que, para o sulfato de alumínio, o  $T_f$  de 8 minutos apresentou o melhor conjunto de resultados enquanto que, para o cloreto férrico, o  $T_f$  que produziu melhores resultados foi o de 15 minutos.

### 3.4 FLOTAÇÃO

Segundo Metcalf e Eddy (2003) a flotação é uma unidade de operação usada na separação de partículas sólidas ou partículas líquidas a partir de um fluido. A separação é causada pela introdução de bolhas de gás finas nas fases líquidas, essas bolhas se juntam ao material particulado, e a força de empuxo da partícula e do gás forma bolhas grandes o suficiente para que a partícula alcance a superfície. Este processo vem sendo estudado desde o final do Século XIX como uma operação potencial na separação de partículas, sendo extensivamente aplicado na área minero-metalúrgica e incorporado na maioria dos processos que envolvem extração e beneficiamento (TESSELE et al., 2004; CARISSIMI e RUBIO, 2005). Somente a partir dos anos 60, iniciaram-se pesquisas e aplicações da flotação para o tratamento de água para abastecimento, surgindo o estudo desse processo no Brasil, em meados da década de 80 (OLIVEIRA, 2005).

A aplicação da flotação vem se destacando em várias áreas de pesquisa, principalmente como alternativa de tratamento na área ambiental. De acordo com Maria (2009) a aplicação da

flotação se estende por uma grande variedade do processo, como a separação de minérios, clarificação de efluentes de papel e celulose, efluentes de refinaria, efluentes de coletores universais de esgoto e pluviais, tratamento terciário de esgotos municipais, adensamento de lodos municipais e industriais. Destaca-se também no tratamento da água para remoção de turbidez, cor, sólidos suspensos totais, além da remoção de cianobactérias.

A classificação dos sistemas de flotação é realizada basicamente, em função das diferentes formas de produção de bolhas. Dentre os processos mais comumente utilizados pode-se destacar a flotação por ar disperso ou induzido (FAI), flotação eletrolítica ou eletroflotação (EF) e a flotação por ar dissolvido (FAD), sendo esta última tecnologia a mais empregada em sistemas de tratamento (CORAL, 2009a).

Em sistemas de flotação por ar disperso ou induzido, bolhas de ar são formadas através da introdução de gás na fase líquida por meio de um impulsor forçando a mistura, esse processo raramente é utilizado no tratamento de efluentes municipais (METCALF e EDDY, 2003) a qual formam bolhas com diâmetros entre 400 e 2000  $\mu\text{m}$  (CARISSIMI, 2007). Esse diâmetro, relativamente grande para o processo e a alta turbulência, configura-se desvantagens, pois aumentam as possibilidades de quebra do floco, além da produção de espuma (lodo) com baixa concentração de sólidos, por essas características não é recomendado para o tratamento de água (OLIVEIRA, 2005). De acordo com Carissimi (2007) esse tipo de processo é geralmente utilizado para o tratamento de águas oleosas, efluentes líquidos de indústria de laticínios, abatedores, galvanoplastia, remoção de algas de águas naturais e remoção de hidrocarbonetos de solos contaminados. As vantagens da flotação por ar induzido referem-se à compacidade do sistema, ao menor custo capital e a capacidade para remover óleos livres e sólidos suspensos (METCALF e EDDY, 2003). As desvantagens de acordo com os mesmos autores são o elevado requerimento de potência, quando comparado a sistemas pressurizados, a menor flexibilidade de floculação e a dependência do desempenho do sistema a um rigoroso controle hidráulico.

A flotação eletrolítica ou eletroflotação baseia-se na formação de bolhas de hidrogênio e oxigênio a partir da eletrólise da água, promovida por meio de corrente elétrica de baixa voltagem gerada pela presença de dois eletrodos introduzidos no meio aquoso (CORAL, 2009a). Segundo Oliveira (2005) esse processo não gera turbulência, sendo assim é recomendado para remoção de flocos frágeis de baixa densidade e apenas para pequenas ETAs devido à baixa carga de aplicação superficial (máximo de  $96 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ ). A maior desvantagem da eletroflotação é a diminuição da eficiência do processo com o aumento da força iônica do sistema devido à presença de diversos compostos inorgânicos e orgânicos, restringindo a

aplicabilidade das técnicas de separação por espumas ao tratamento de efluentes líquidos, por apresentarem alta força iônica (TOREM, 2005).

A flotação por ar dissolvido (FAD) é um sistema de flotação fundamentado na variação de solubilidade do ar na água em diferentes condições de pressão. Inicialmente, a água é saturada com ar em condições de alta pressão e, quando a mesma é introduzida na câmara de flotação, a redução para pressão atmosférica faz liberar bolhas de ar (OLIVEIRA, 2005). É uma das configurações mais estudadas visando o tratamento de águas residuárias e águas de abastecimento, tendo sua aplicação mais expressiva no tratamento de águas que apresentem elevada concentração algal, cor elevada e turbidez relativamente baixa (CORAL, 2009a). A FAD se apresenta geralmente como uma alternativa no uso da sedimentação nas ETAs, se mostrando eficiente como pré-tratamento visando à filtração, e remoção de cianobactérias ou outras microalgas e macroalgas que tendem a flutuar.

O sistema é fundamentado nas diferentes condições de pressão, onde a água é saturada com ar em alta pressão, quando liberada para a câmara de flotação com o fluido ocorre uma redução na pressão para a pressão atmosférica, gerando assim as bolhas de ar que se agregam às partículas fazendo com que as mesmas flodem. Esse processo de redução de pressão ocorre de diferentes formas, Coral (2009a) classifica em três tipos principais: flotação a vácuo, microflotação e flotação sob pressão.

Segundo Machado (2007) o caso da flotação a vácuo, o líquido é saturado com ar à pressão atmosférica e, em seguida, é aplicado vácuo no líquido, quando são formadas as bolhas de ar. Na microflotação, por sua vez, a saturação do ar é obtida pelo aumento da pressão hidrostática (CORAL, 2009a). Já a flotação sob pressão ou flotação pressurizada é a mais utilizada e considerada o processo de FAD mais vantajoso para o tratamento de água, uma vez que permite um melhor controle sobre a produção de bolhas de ar, aspecto relacionado com a diferença entre a pressão de saturação e a pressão atmosférica (CORAL, 2009a). Além disso, não promove elevada agitação da massa líquida e emprega elevadas taxas de aplicação superficial, reduzindo, dessa forma, o tempo de detenção e o custo do investimento (ASSIS, 2006). De acordo com o mesmo autor a FAD pressurizada pode ser utilizada em três configurações básicas: com pressurização total do afluente no tanque de flotação; com pressurização parcial do efluente; e com pressurização do efluente recirculado. Abaixo descrito por Santiago (2008):

- FAD com pressurização total do afluente: toda a vazão afluente é pressurizada. Utilizada quando o líquido a ser tratado possa ser submetido à intensa agitação que ocorre na bomba de pressurização, ou

seja, os sólidos em suspensão no líquido precisam ser capazes de resistir aos esforços cisalhantes gerados pela bomba.

- FAD com pressurização parcial do afluente: apenas parte do líquido afluente é pressurizada.
- FAD com recirculação pressurizada: pressuriza-se parte do efluente já clarificado, recirculando-o e misturando-o com o afluente. Utilizada quando há partículas frágeis, como flocos, por exemplo, que podem quebrar-se ao passarem pela bomba.

Dentre essas opções, o aconselhado no tratamento de água é a FAD com pressurização do efluente recirculado, pois nas demais opções os flocos, ao passarem pelo sistema de saturação, podem vir a ser rompidos. Essa opção também possibilita o uso de equipamentos de menor porte para saturar a água (OLIVEIRA, 2005). Um fator também considerado favorável ao uso da FAD com pressurização do efluente é a necessidade de uma vazão de recirculação relativamente pequena, entre 7 e 15%, para que se obtenha uma relação ar/sólido aceitável (ASSIS, 2006).

Para que um sistema de FAD funcione de forma adequada é necessário avaliar alguns parâmetros operacionais, já que a eficiência requerida para o sistema está intimamente ligada à eficiência da etapa de coagulação e da formação dos flocos. Além de apresentar interferência dos fatores no processo da flotação, descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Influência dos parâmetros conceituais na FAD.

Parâmetro	Dependência	Comentários
<b>Pré-tratamento</b>		
$\alpha_{PB}$ (coef. de adesão partícula-bolha)	Interações de carga eletrostática partícula-bolha	Uma flotação satisfatória requer uma redução na carga das partículas
	Natureza hidrofílica das partículas	Um aumento de $\alpha_{pb}$ através de condições ótimas de pH e coagulação
$N_p$ e $d_p$ (concentração e diâmetro das partículas)	Qualidade da água bruta	Tamanho e concentração de partículas
	Tipo e características do coagulante	A coagulação permite a adição de partículas, promovendo sua floculação
	Tempo de floculação	A floculação reduz $N_p$ e aumenta $d_p$
<b>Interação bolhas-partículas</b>		
$d_b$ (diâmetro da bolha)	Controlado pela diferença de pressão através da válvula ou do bocal de injeção	Tamanho desejado 10-100 $\mu\text{m}$ , em média 40 $\mu\text{m}$
		A taxa de remoção de partículas é inversamente proporcional a $d_b^3$ , portanto, quanto menor a bolha, melhor o desempenho
$\phi_b$ (concentração em volume de bolhas)	Pressão no saturador	Aumentando a pressão e a taxa de recirculação, aumenta $\phi_b$
	Taxa de recirculação	Um aumento em $\phi_b$ significa maior quantidade de microbolhas para reduzir a densidade de flocos

Fonte: RICHTER, 2009.

Entre outros fatores importantes que afetam a eficiência do processo da FAD, podem-se citar a pressão na câmara de saturação e geração de bolhas, relação ar/sólidos, tempo de detenção no flotador, gradiente de velocidade na coagulação e floculação, velocidade ascensional e a taxa de recirculação e taxa de aplicação superficial.

### 3.4.1 Pressão na câmara de saturação e geração de bolhas

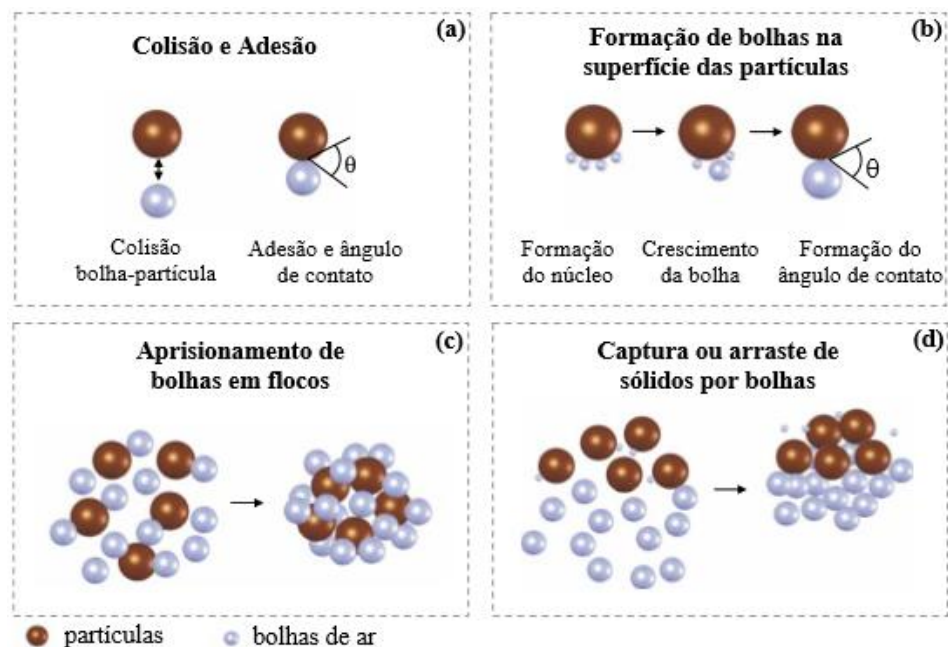
A saturação do efluente com ar é realizada na câmara de saturação ou câmara de pressurização ar-água, em que são introduzidos água de recirculação e ar. Um estudo realizado por De Rijk et al. (1994) analisaram a influência da pressão de saturação (3,5; 5,0 e 6,2 atm) na distribuição do tamanho das microbolhas de ar na FAD, constatou-se que altas pressões produzem pequenas bolhas, sendo que superior a 5,0 atm, não apresentou mudanças



significativas na distribuição dos tamanhos das microbolhas. Desta forma, para assegurar a formação de pequenas bolhas, recomendam-se diferenças de pressão de 4,0 a 6,0 atm.

Para geração de bolhas utilizam-se válvulas e bocais com orifícios de pequeno diâmetro que tem a finalidade de reduzir bruscamente a pressão na linha de água saturada, o crescimento de microbolhas ocorre em menos de 1 segundo (RICHTER, 2009), as etapas são descritas na Figura 2, onde ocorre a colisão e adesão das bolhas de ar as partículas, as mesmas são aprisionadas pelas bolhas de ar e arrastadas a superfície para posterior remoção.

Figura 2 - Mecanismo de colisão, adesão, nucleação e captura de partículas e agregados por microbolhas de ar na FAD.



Fonte: RODRIGUES, 2010.

Quando se introduzem o ar e a água na câmara de saturação a uma pressão absoluta  $P$ , o ar se dissolve na água até uma concentração de saturação ( $C_{sat}$ ) (Equação 1), de acordo com a lei de Henry (RICHTER, 2009).

$$C_{sat} = \eta * K_H * P \quad (1)$$

Onde  $\eta$  é a eficiência do tanque de saturação e  $K_H$  é a constante da lei de Henry, dada para o ar em diversas unidades o qual é dependente da temperatura.

Na inclusão de bolhas de ar dentro dos flocos, as forças de adesão não são importantes, porque as bolhas estão incluídas na estrutura do floco, de modo que a ocorrência deste

mecanismo será mais acentuada quando os agregados possuem maiores dimensões e formas mais irregulares (RODRIGUES, 2010).

Em relação a influência do tamanho das bolhas na eficiência da FAD, as bolhas de menor tamanho apresentam algumas vantagens, incluindo, maior número de bolhas produzidas para um determinado volume de ar dissolvido, maior facilidade de penetração nos espaços vazios dos flocos (ASSIS, 2006). De acordo com Richter (2009) a variação do diâmetro das bolhas 30  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , mantendo esse tamanho com pressão de saturação igual ou maior que 5 atm, bolhas maiores devem ser evitadas.

### 3.4.2 Relação ar/sólidos

O desempenho do sistema da FAD depende primeiramente sobre a relação entre o volume de ar para a massa de sólidos (A/S) requerida para alcançar um determinado grau de clarificação (METCALF e EDDY, 2003). Esse procedimento deve ser determinado experimentalmente em sistemas de batelada ou contínuo em equipamentos de laboratório. Segundo os mesmos autores a relação ar/sólido para um sistema em que todo o fluxo é pressurizado, considerando-se a solubilidade do ar, a pressão de operação e a concentração das partículas em suspensão, é dado pela Equação 2.

$$\frac{A}{S} = \frac{1.3 s_a (fP-1)}{s_a} \quad (2)$$

Em que A/S = relação ar-sólido, mL(ar).mg<sup>-1</sup> (sólidos);

$s_a$  = solubilidade do ar, mL.L<sup>-1</sup>;

$f$  = fração de ar dissolvido a uma dada pressão P, usualmente 0.5;

$P$  = pressão, atm;

$S_a$  = influência dos sólidos suspensos, g.m<sup>-3</sup> (mg.L<sup>-1</sup>).

A Equação 3 é para sistemas com recirculação parcial do efluente:

$$\frac{A}{S} = \frac{1.3 s_a (fP-1)R}{s_a Q} \quad (3)$$

Em que R = vazão de recirculação, m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>;

Q = vazão do afluente, m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>.

Como a quantidade de ar a ser aplicada na flotação depende das características do afluente (concentração de sólidos) e das condições geoclimáticas (temperatura, altitude e pressão atmosférica), esta quantidade é calculada para cada caso de aplicação da FAD (COUTINHO, 2007). Santiago (2008) relata que os valores da taxa de ar-sólidos requerida para

tratamento de águas superficiais por FAD gira em torno de 380 mL por grama de sólidos para uma concentração de sólidos em água bruta de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

As microbolhas, depois de ter sido ligada ou aprisionadas aos flocos, a velocidade de ascensão do complexo é aumentada (CARISSIMI e RUBIO, 2005), sendo esta velocidade, para cada complexo, individualmente, relacionada ao seu tamanho, peso específico, massa (volume) de ar atacado, forma do agregado, temperatura da água e condições de fluxo (RODRIGUES e RUBIO, 2007). Na Tabela 1, são indicados valores comparativos entre bolhas de diferentes tamanhos em termos de quantidade, área superficial e velocidade de ascensão.

Tabela 1 - Comparação entre bolhas de diferentes tamanhos.

Tamanho da bolha (µm)	20	50	100
Número de bolhas (mL)	1.250.000	100.000	14.000
Área superficial (cm <sup>2</sup> em 1 cm <sup>3</sup> )	23	12	6,6
Velocidade de ascensão (m.h <sup>-1</sup> )	1	5	20

Fonte: RODRIGUES e RUBIO (2007).

### 3.4.3 Gradiente de velocidade na coagulação e floculação

A coagulação e a floculação também são importantes para o funcionamento da FAD, buscando valores mais eficientes em ensaios de laboratório. Na mistura rápida entre o coagulante e a água bruta, os parâmetros são idênticos aos utilizados na preparação da água para a decantação: gradientes de velocidade entre 300 s<sup>-1</sup> a 1.500 s<sup>-1</sup> (RICHTER, 2009). O gradiente de velocidade deve ser maior na coagulação para que ocorra uma mistura completa entre coagulante e o fluido, propiciando uma melhor eficiência na floculação onde o mesmo é menor, para facilitar a formação dos flocos e para se formar sem se romper.

Santiago (2008) apresenta alguns valores usualmente empregados do gradiente de velocidade para a FAD, com seu valor situado na faixa entre 30 e 120 s<sup>-1</sup> e o tempo de floculação recomendado é em torno de 10 a 20 minutos. Richter (2009) destaca que para gradientes de velocidade baixos como 20-30 s<sup>-1</sup> com longos tempos de floculação, produzem flocos volumosos e pouco consistentes, que podem romper na zona de mistura com as bolhas, e que parecem apresentar fraca adesão para a FAD. Recomenda-se gradientes entre 50-100 s<sup>-1</sup>, de modo a formar flocos pequenos e fortes.

### 3.4.4 Velocidade ascensional

De acordo com Assis (2006) uma menor velocidade ascensional proporciona um aumento do tempo de detenção das bolhas de ar no tanque de flotação e das chances de contato com os flocos. Se a velocidade ascensional for muito pequena, o tempo que a bolha demora pra flotar será desfavorável para a aplicação em ETAs onde necessita tratar uma grande quantidade de água em pouco tempo ou tendo que aumentar a área do tanque de flotação o qual implicaria em um maior custo.

As leis físicas que governam a separação de fases na flotação são as mesmas da decantação e podem ser explicadas pela lei de Stokes na Equação 4 (RICHTER, 2009):

$$V = Kd^2(\rho - 1) \quad (4)$$

Onde:

V= velocidade da partícula em relação á agua;

d= diâmetro da partícula

$\rho$ = densidade da partícula

Os flocos de sulfato de alumínio e de ferro tem normalmente densidade próxima a 1,003 e tamanho ao redor de 1 mm. Com o ar incorporado pelo processo, a densidade se reduz a 0,98-0,99 ou menos, com o que se obtêm velocidades de flotação, em valor absoluto, 10 ou mais vezes superiores as velocidades de decantação dos flocos formados nas mesmas dimensões (RICHTER, 2009).

### 3.4.5 Taxa de recirculação e taxa de aplicação superficial

A taxa de recirculação é a porcentagem de água tratada que deve retornar à câmara de saturação. Esse parâmetro é função da quantidade de ar que deve ser fornecida à água bruta para que haja a geração suficiente de bolhas com diâmetro adequado (SANTIAGO, 2008). Como descrito por Richter (2009), a taxa de recirculação (r) é definida como a relação entre a vazão da água clarificada e pressurizada encaminhada à câmara de saturação (q) e a vazão da unidade de flotação (Q), conforme indicado na Equação 5.

$$r = \frac{q}{Q} \quad (5)$$

A taxa de aplicação superficial, por sua vez, é considerada um parâmetro fundamental para o bom desempenho da flotação, estando diretamente relacionada com a velocidade ascensional das bolhas de ar (COUTINHO, 2007). A taxa de escoamento superficial (V), é um

parâmetro importante para o dimensionamento do tanque de saturação, usualmente dado em  $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , onde  $q$  é a vazão de recirculação e  $\alpha$  é a área da seção transversal do tanque de saturação (Equação 6).

$$V = \frac{q}{\alpha} \quad (6)$$

Os saturadores são usualmente dimensionados para taxas compreendidas entre 350-1.300  $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , embora estudos em planta piloto tenham utilizado taxas de até 2.600  $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  sem significativa queda da eficiência (RICHTER, 2009).

### 3.4.6 Dosagens de coagulantes

O grau de clarificação do efluente final depende da quantidade utilizada de coagulante e do cuidado com que o processo é operado. As dosagens de coagulantes necessárias a uma boa floculação variam de acordo com o pH e com as concentrações de sólidos na água a ser tratada, sendo possível obter efluentes bastante clarificados, livres da matéria orgânica em suspensão ou em estado coloidal (COUTINHO, 2007). A dosagem adequada de coagulante pode ser determinada por ensaios de coagulação, geralmente nas ETAs os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico.

A temperatura influi na coagulação por sua ação na constante de equilíbrio da água, fazendo variar o pOH para um dado pH de coagulação, na mistura e floculação a variação da viscosidade altera os gradientes de velocidade aplicados, podendo tornar necessário correções para manter a eficiência (RICHTER, 2009).

Em um trabalho realizado por Reali et al. (2007) cujo objetivo foi ajustar a dosagem na coagulação, utilizando doses mais baixas de oxidante e coagulante, tentando aumentar a remoção. A FAD se mostrou uma alternativa atraente para promover a remoção de compostos orgânicos de ferro, cor e turbidez, utilizando baixas dosagens de produtos químicos.

## 3.5 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO

As cianobactérias, também conhecidas como cianofíceas ou algas azuis, são micro-organismos procarióticos (não possuem qualquer tipo de membrana para compartimentalização de DNA e outras organelas), autotróficos (produzem seu próprio alimento por meio de fotossíntese) e são capazes de se desenvolver em mananciais superficiais, especialmente aqueles com elevados níveis de nutrientes (CARNEIRO e LEITE, 2007). Alguns fatores

ambientais são fundamentais para a floração de fitoplâncton, Di Bernardo et al. (2010) destaca como principais fatores a luz, calor, oxigênio dissolvido e nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio.

Com o aumento das concentrações de fósforo e nitrogênio na coluna d'água, principalmente em decorrência do processo de eutrofização artificial, as cianobactérias passam a predominar sobre os outros grupos fitoplanctônicos, formando as florações (NASCIMENTO, 2012). Estudos realizados em reservatórios brasileiros têm demonstrado que ambientes em condições de eutrofia e hipertrofia, com concentrações de fósforo total entre 50 e 660  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , pH relativamente alto (7,0 a 9,0), reduzida profundidade (entre 2,8 e 14 m), temperatura da água relativamente elevada (acima de 20°C) e razão nitrogênio/fósforo (N/P) total entre 2 e 19, são ambientes adequados para a proliferação e manutenção dos florescimento de cianobactérias (SANT'ANNA e AZEVEDO, 2000 apud MINILLO, 2005), além de ambientes com baixa velocidade.

Um dos gêneros mais comuns associados às florações de cianobactérias é *Microcystis*, sendo *Microcystis aeruginosa* a espécie mais comumente encontrada nas florações tóxicas em todo o mundo (TSUTSUMI et al., 1998) sendo no Brasil os gêneros mais comuns em reservatórios e fontes de água doce a *Microcystis*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* (MANTOVANI et al., 2011).

Um fato marcante em relação às cianobactérias é que cerca de 40 gêneros, dentre os aproximadamente 150 descritos, estão relacionados à produção de potentes toxinas (APELDOORN et al., 2007). As cianotoxinas produzidas são divididas em três classes de acordo com suas ações farmacológicas: hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas (DI BERNARDO et al., 2010). Em virtude da maior frequência de microcistinas nos eventos de florações nos ecossistemas aquáticos continentais, a maioria dos estudos realizados com espécies de cianobactérias produtoras de toxinas focou as produtoras dessas toxinas. Poucos trabalhos foram realizados para verificar a influência dos parâmetros ambientais na produção das demais cianotoxinas (MOLICA e AZEVEDO, 2009), o Quadro 2 apresenta as cianotoxinas e seus principais problemas causados por algumas espécies.

Quadro 2 - Classes de cianotoxinas, com destaque aos seus locais e mecanismos de ação e os principais gêneros associados na produção desses compostos.

<b>Cianotoxinas</b>	<b>Locais de ação</b>	<b>Mecanismo de ação</b>	<b>Gênero produtores</b>
<b>Microcistina</b>	Fígado	Inibição de proteínas fosfatases (PP1 e PP2)	<i>Microcystis, Anabaena, Plankthotrix</i>
<b>Nodularina</b>	Fígado	Inibição de proteínas fosfatases (PP1 e PP2)	<i>Nodularia</i>
<b>Anatoxina</b>	Nervo sináptico	Inibição irreversível ao receptor nicotínico S da acetilcolina	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyndrospermopsis, Plankthotrix, Oscillatoria</i>
<b>Anatoxina-a(s)</b>	Nervo sináptico	Inibição da atividade acetilcolinesterásica	<i>Anabaena</i>
<b>Saxitoxinas</b>	Nervo axônico	Inibição e bloqueio dos canais de sódio em células nervosas	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyndrospermopsis, Lyngbya</i>
<b>Cylindrospermopsina</b>	Fígado	Inibidor da síntese de proteínas promove danos ao DNA	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia, Raphidiopsis, Anabaena</i>
<b>Debromoapliasiatoxina</b>	Pele	Potente promotor de tumores e ativador das proteínas quinase C	<i>Lyngbya, Schzothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
<b>Lingbiatoxina</b>	Pele, trato gastrointestinal	Potente promotor de tumores e ativador das proteínas quinase C	<i>Lyngbya</i>
<b>Lipopolisacarídeos</b>	Qualquer contato potencial irritante	Irritante ao contato, afetando qualquer tecido exposto	Cianobactérias em geral

Fonte: DI BERNARDO et al., 2010.

É importante destacar que cianobactérias potencialmente tóxicas podem apresentar em um mesmo momento cepas produtoras e não produtoras de cianotoxinas, sendo inclusive este fator visualmente não distinguível. A proporção da densidade entre estes pode variar, e os fatores que levam a estas variações ainda são obscuros (FERRAZ, 2012).

Os gêneros de cianobactérias encontradas com maior frequência no território nacional são *Microcystis*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* (FUNASA, 2003). No presente estudo, a espécie filamentosa utilizada é do gênero *Dolichospermum* (antes conhecida como *Anabaena*), a qual com base na revisão das morfoespécies e baseado em seqüências do gene de RNAr 16S, todas as espécies planctônicas do gênero *Anabaena*, ordem Nostocales, foram separadas em três

diferentes gêneros: *Dolichospermum*, *Sphaerospermopsis* e *Cuspidothrix* (ZAPOMELOVÁ et al., 2009).

A morfologia das cianobactérias inclui formas redondas ou ovais unicelulares (*Synechocystis*, *Synechococcus*), unicelulares e coloniais (*Microcystis*), unicelulares filamentosas e coloniais (*Cylindropermopsis*, *Anabaena*, *Oscillatoria*) (CHORUS e BARTRAM, 1999).

Em estudo apresentado por Matthiensen et al. (1999), foi feito um levantamento específico de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos (RS), por 12 meses (agosto/1994 a julho/1995), e detectada a presença de *Dolichospermum* e *Microcystis aeruginosa*. As florações de *Microcystis aeruginosa* que atingiram o estuário se revelaram altamente tóxicas, mediante os testes de toxicidade em camundongos, com DL50 – 24 h menores que 100 mg.Kg<sup>-1</sup> p.c. (peso corporal). Ferreira et al. (2004) também na mesma região no período de abril de 1997 a julho de 1998 identificaram a presença de *Dolichospermum* e *Microcystis*.

A ocorrência de florações de *M. aeruginosa* no estuário da Lagoa dos Patos é coincidente com ventos fracos ou ausentes, juntamente com temperatura da água acima de 20°C, pH em torno de 8, concentrações de nutrientes nitrogenados e de fósforo não-limitantes e relação N:P solúveis próxima a 13:1 (Yunes et al., 1996).

Diversas florações da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* têm sido observadas nas águas do estuário da Lagoa dos Patos nos últimos 15 anos, sem o devido estudo de sua distribuição e ocorrência ou do risco de contaminação do ecossistema aquático (MATTHIENSEN et al., 1999). Um programa de monitoramento realizado de fevereiro de 1994 a janeiro de 1996, no Estuário da Lagoa dos Patos revelou alta biomassa de *Microcystis aeruginosa*, em toda a região no final do verão, no outono de 1994, e no início do verão de 1995, sendo determinada microcistina-LR em quase todas as amostras analisadas (Yunes et al., 1996).

No trabalho apresentado por Domingues et al. (2011) que analisaram as características espectrais de uma floração de cianobactérias no reservatório Rodolfo Costa e Silva – RS, foram identificados basicamente três gêneros *Aphanotece*, *Dolichospermum* e *Microcystis*. *Dolichospermum* foi encontrada em todas as amostras coletadas, sendo os três gêneros potencialmente tóxicos.

### 3.6 HISTÓRICO DA ABORDAGEM DAS CIANOACTÉRIAS NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA



O monitoramento de cianobactérias começou a ser exigido pelo Ministério da Saúde a partir da Portaria nº 1469 de dezembro de 2000 (BRASIL, 2000), que obrigava as estações de tratamento de água a monitorar e quantificar as cianobactérias presentes nos pontos de captação. Esta Portaria foi substituída posteriormente pela Portaria 518/2004 que no artigo 18, inciso 5º exige que sempre que o número de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, exceder  $20.000 \text{ células.mL}^{-1}$  ( $2 \text{ mm}^3.\text{L}^{-1}$  de biovolume), durante o monitoramento que trata o § 1º do artigo 19, será exigida a análise semanal de cianotoxinas na água na saída do tratamento e nas entradas (hidrômetros) das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis, sendo que esta análise pode ser dispensada quando não houver comprovação de toxicidade na água bruta por meio da realização semanal de bioensaios em camundongos.

Essa preocupação com as cianobactérias nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) surgiu após os primeiros relatos de incidência de casos de intoxicação e morte de pessoas em todo o mundo, que tiveram contato com cianotoxinas.

A Portaria Nº 2.914/ 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Também determina o monitoramento de cianobactérias, quando houver presença de gênero potencialmente produtores de cilindrospermopsinas e anatoxina-a, recomendando a análise dessas cianotoxinas, observando o valor máximo aceitável de  $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ , e traz outras providências.

Para garantir o cumprimento das exigências desta Portaria, as ETAs devem se adequar para monitoramento dos seus mananciais de captação e reservatórios de água. Obtendo meios de identificar as cianobactérias mais agressivas e tóxicas para a população, para posterior análise dessas cianotoxinas como descrito na Portaria.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo apresenta-se, a metodologia aplicada para remoção de cianobactérias em água pelo processo da FAD. A cianobactéria utilizada para os testes foi *Dolichospermum cylindrica* uma espécie filamentosa, produtora de microcistina, saxitoxinas, cylindrospermospina e anatoxina – a (s).

A investigação experimental realizou-se nas seguintes etapas: a primeira avaliação do potencial zeta das cianobactérias com utilização do Zetasizer, a segunda consistiu em ensaios de coagulação e floculação, com a utilização de um aparelho de teste de jarros (*Jar test*) analisando os dois coagulantes propostos (sulfato de alumínio e tanino), e a terceira ensaios de flotação por ar dissolvido, utilizando o flotador de bancada, para remoção das cianobactérias. Os experimentos foram realizado nos Laboratórios de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA), no Setor de Mecânica dos Fluidos e Hidráulica, no Laboratório de Ficologia (LabFic) e no Laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico do Departamento de Farmácia Industrial - Centro de ciência da Saúde da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### 4.1 CULTIVO E CONTAGEM DAS CIANOBACTÉRIAS

As células de *Dolichospermum cylindrica* foram doadas pelo Laboratório de Cianobactérias e Ficotoxinas da Fundação Universidade do Rio Grande (FURG) denominada *Anabaena cylindrica* PCC 7120 (Instituto Pasteur), sendo posteriormente cultivadas no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA), em meio de cultura Water Culture (WC) com ajuste de pH 7, descrito no Quadro 3. A partir da amostra composta, houve o enriquecimento da mesma com meio de cultura WC, previamente esterilizado em autoclave.

Quadro 3 - Meio de cultura WC utilizado para a cianobactéria *Dolichospermum cylindrica*.

<b>Meio de Cultura WC pH 7,0</b>		
<b>Macronutrientes</b>		
Substância	Concentração	Quantidade
CaCl <sub>2</sub>	36,8 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
MgSO <sub>4</sub>	37,0 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	12,6 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,7 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
NaNO <sub>3</sub>	85 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	28,4 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
<b>Micronutrientes</b>		
Substância	Concentração	Quantidade
Na <sub>2</sub> EDTA	4,36 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
FeCl <sub>3</sub>	3,15 g.L <sup>-1</sup>	
CuSO <sub>4</sub>	0,010 g.L <sup>-1</sup>	
ZnSO <sub>4</sub>	0,022 g.L <sup>-1</sup>	
CoCl <sub>2</sub>	0,010 g.L <sup>-1</sup>	
MnCl <sub>2</sub>	0,018 g.L <sup>-1</sup>	
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,0006 g.L <sup>-1</sup>	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1 g.L <sup>-1</sup>	
<b>Vitaminas</b>		
Substância	Concentração	Quantidade
Tiamina	0,1 g.L <sup>-1</sup>	1ml.L <sup>-1</sup>
Biotina	0,0005 g.L <sup>-1</sup>	
B12	0,0005 g.L <sup>-1</sup>	

Fonte: GUILLARD & LORENZEN (1972).

As cepas obtidas eram mantidas com fotoperíodo de 12 horas, ou seja, 12 horas de exposição à luz e 12 horas no escuro, controlada por fotocélula a qual detecta o momento que a luz do sol não é mais suficiente para iluminar o local, e intensidade luminosa controlada com lâmpada incandescente clara de 220V e mantendo uma temperatura constante de aproximadamente 25°C, simulando o ambiente ideal para o crescimento e desenvolvimento. Para um melhor crescimento as culturas eram mantidas sob aeração contínua com o auxílio de compressor de ar para aquários, no intuito de conservar as células em suspensão e fornecer oxigênio para mantê-las sadias (Figura 3).

Figura 3 - Câmara de cultivo e crescimento da *Dolichospermum cylindrica*.



Para determinação da densidade do cultivo ( $\text{indivíduos.mL}^{-1}$ ), primeiramente foi determinado a quantidade de células por indivíduos (tricomas) em microscópio óptico com aumento de 20 vezes. Como as amostras tinham filamentos de comprimento uniforme, contava-se as células dos primeiros trinta filamentos e calculava a média de células por filamento para cada espécie, valor que posteriormente foi multiplicado pelo número de filamentos contados.

Devido as células das cianobactérias filamentosas serem agregadas por mucilagens, para que fosse realizada a contagem celular foi utilizada a metodologia de digestão a quente com hidróxido de potássio (KOH) a uma molaridade de 0,03M, sendo adotada uma proporção de 1:3 na água de cultivo e 1:1 na água flotada, o valor de 1:1 descrito na metodologia (CETESB, 2005) não foi suficiente na dissolução da mucilagem quando a concentração de cianobactérias era muito elevada (aproximadamente  $10^7$ ), como era o caso da água de cultivo. Após a adição do KOH na amostra, as mesmas eram mantidas em estufa a 90 °C por 15 minutos, retiradas e assim preparadas para contagem.

Após a digestão as amostras eram preparadas em câmaras de Sedgwick-Rafter (Figura 4), mantidas por 15 minutos (APHA, 2005) para sedimentação dos indivíduos e contada com aumento de 10 vezes. Os indivíduos eram contados em campos aleatórios, calculado a densidade (Equação 7) e o erro (Equação 8) de acordo com a metodologia descrita por APHA (2005).

$$n^{\circ} \text{ de células. mL}^{-1} = \frac{C*1000}{A*D*F} \quad (7)$$

Sendo:

C: número de células contadas;

A: área do campo (área do retículo de Whipple),  $\text{mm}^2$ ;

D: profundidade do campo (profundidade da câmara), mm;

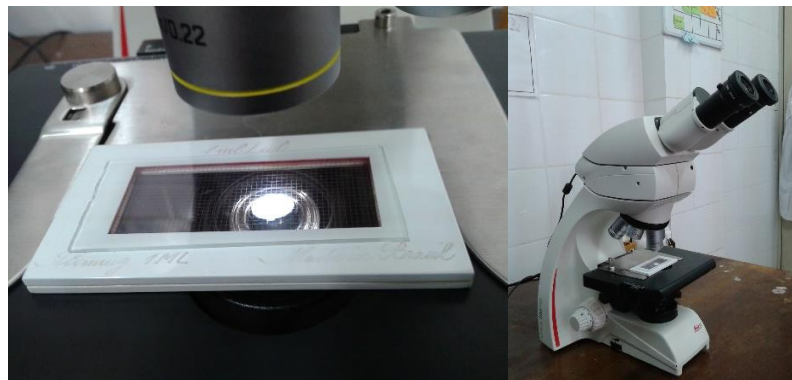
F: número de campos contados.

Erro de contagem pode ser estimado por:

$$Erro (\%) = \left( \frac{2}{\sqrt{N}} \right) * 100 \quad (8)$$

Sendo N igual ao número de indivíduos contados na câmara de Sedgwick-Rafter.

Figura 4 - Câmara de Sedgwick-Rafter e microscópio óptico, utilizados para contagem das células de cianobactérias.



De acordo com Muller et al. (2011), as amostras armazenadas sem preservantes, mantidas com ou sem refrigeração podem ser analisadas sem que ocorra comprometimento ou inviabilize a contagem em até 72 horas.

A concentração resultante de células na água de estudo é de aproximadamente  $10^7$  cel.mL<sup>-1</sup>, sendo um valor representativo de uma floração. Essa concentração foi determinada também com base em trabalhos que visam avaliar a remoção de cianobactérias (ASSIS, 2006; CORAL, 2009a; ERMEL, 2009; NASCIMENTO, 2012; SANTIAGO, 2008) e a legislação vigente, a qual determina análises semanais para uma concentração superior a  $10^5$  cel.mL<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011).

#### 4.2 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA

Os ensaios do potencial zeta realizados no Laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico do Departamento de Farmácia Industrial - Centro de Ciência da Saúde da UFSM, a partir das células de *Dolichospermum cylindrica* foi determinado no Zetasizer (Nano séries, Malvern Instruments) (Figura 5). Antes dos testes o pH era ajustado de acordo com o

objetivo, sendo analisado de 4,5 a 9,5 (variando de 0,5 a 0,5), para melhor compreensão do comportamento das células.

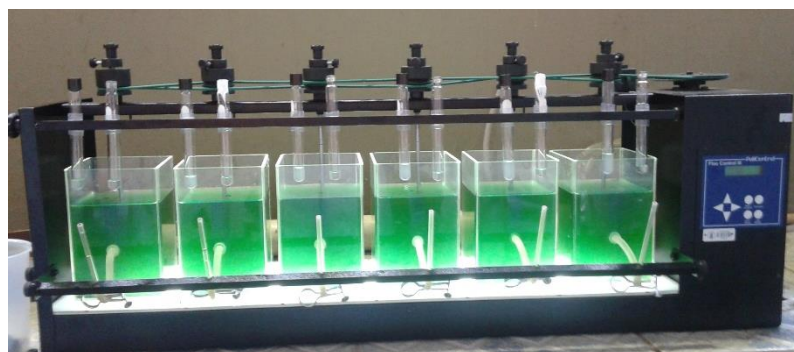
Figura 5. Equipamento Zetasizer (Nano séries, Malvern Instruments).



#### 4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

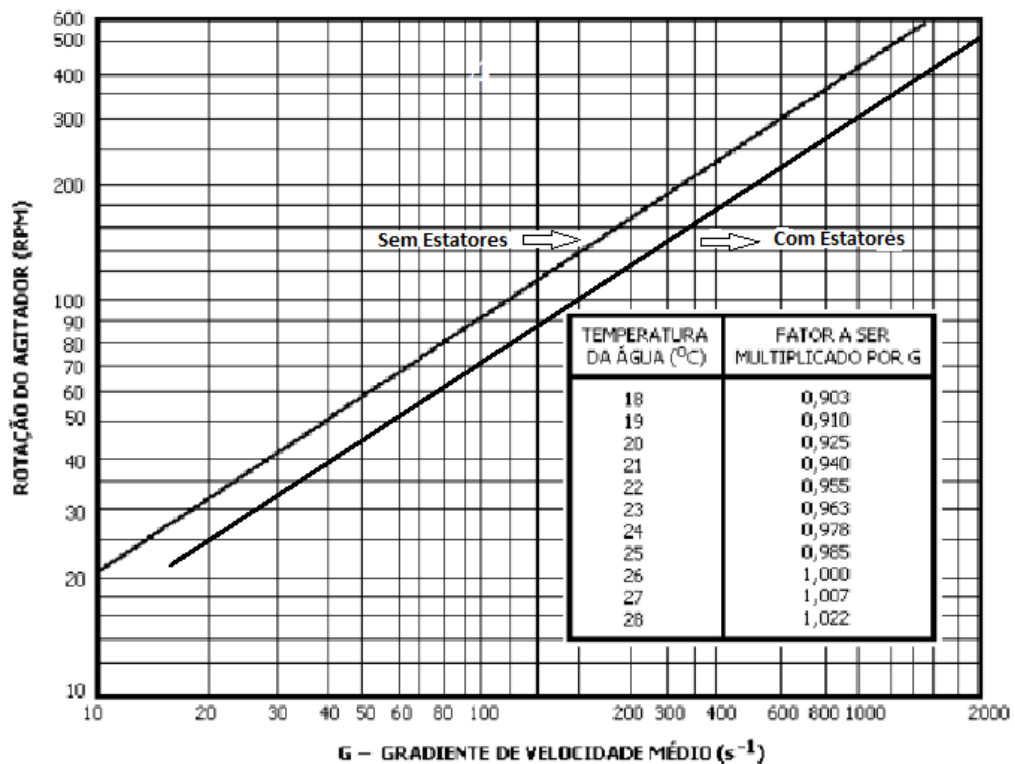
Estes processos foram realizados em escala de bancada utilizando o teste de jarros (*Jar Test*) para as análises iniciais. O equipamento contém seis jarros de acrílico de formato quadrado com capacidade de dois litros cada. Sete centímetros abaixo do nível da água há uma saída para coletas, com uma mangueira de silicone ligada aos jarros. Os agitadores são de aço inox com paleta de eixo vertical, com rotação entre 15 e 490 rpm, que corresponde ao gradiente de velocidade de 15 e  $1.200 \text{ s}^{-1}$ , sendo ajustada por programação automática de acordo com a finalidade pretendida. O sistema é composto por suportes para 12 cubetas de vidro para dosagem dos produtos químicos de forma simultânea (Figura 6).

Figura 6 – Aparelho de teste de jarros utilizado para a determinação da melhor dosagem de coagulante x pH de coagulação da água de cultivo com cianobactérias.



O ajuste na rotação das paletas do equipamento é relacionado ao gradiente de velocidade, essa relação tem interferência pela temperatura. A Figura 7 apresenta o ajuste do gradiente de velocidade de acordo com a temperatura da água. A rotação varia no processo onde na coagulação a agitação é mais intensa, para ocorrer mistura completa do coagulante e na floculação uma rotação menor para formação dos flocos sem que ocorra a ruptura dos mesmos.

Figura 7 – Relação entre a rotação da paleta do equipamento, teste de jarros em função do gradiente de velocidade médio e a relação entre a temperatura da água e o fator de correção do gradiente de velocidade estimado através da curva do equipamento.

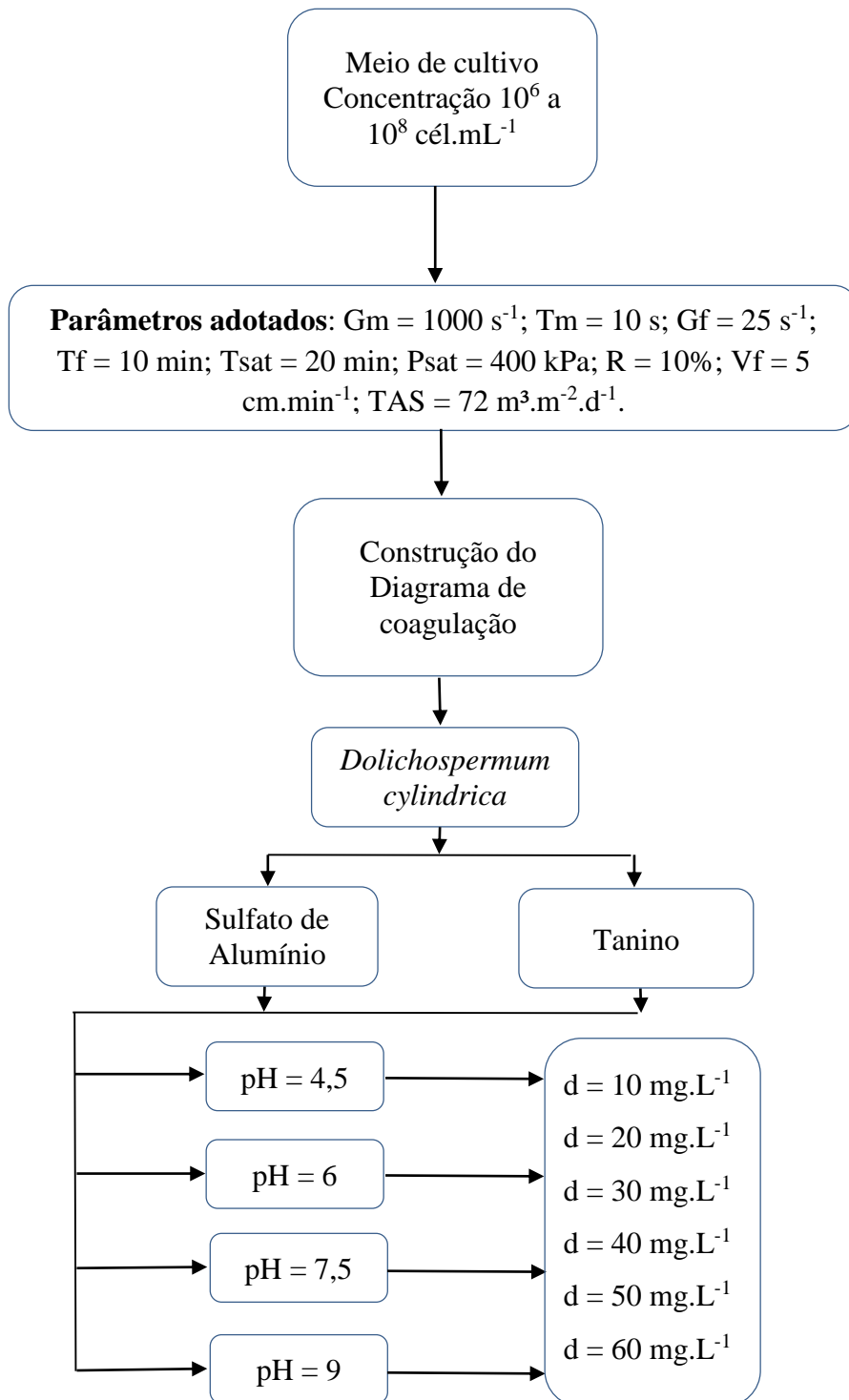


Fonte: PoliControl, manual técnico, 2013.

Foram realizados 48 testes para a determinação do melhor pH de coagulação em relação à dosagem de coagulante (sulfato de alumínio e tanino), a concentração inicial de cianobactérias era determinada antes de ser adicionadas no *Jar Test*, sendo  $10^6$  a  $10^8$  cél.mL<sup>-1</sup>, utilizando como água de teste o próprio meio de cultivo com as células. Para manter o pH desejado na coagulação, o mesmo era medido em pHmetro de bancada e adicionado acidificante (HCl – ácido clorídrico) ou alcalinizante (NaOH – hidróxido de sódio). Antes de iniciar o processo, o equipamento era ajustado de acordo com o tempo e o gradiente de velocidade, tanto para a

coagulação quanto para a floculação, os parâmetros adotados para determinar a melhor dosagem de coagulante x pH de coagulação estão descritos na Figura 8, logo após realizada a contagem das células para avaliar a remoção.

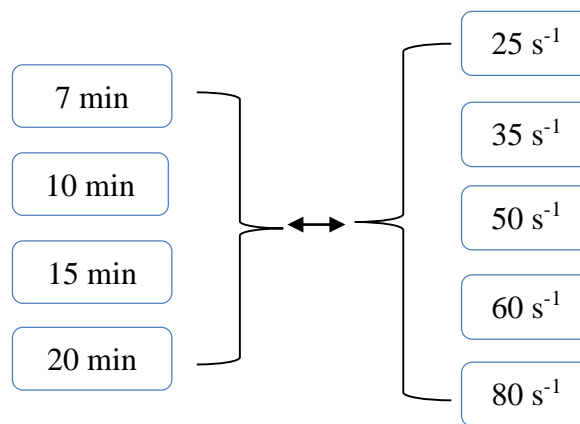
Figura 8 - Parâmetros adotados e analisados para a etapa de coagulação.





Após determinada a melhor relação dosagem de coagulante x pH de coagulação, os parâmetros apresentados anteriormente eram mantidos constantes e variado o tempo de floculação e o gradiente de velocidade de floculação (Figura 9), para cada tempo de floculação era variado todos os gradientes, sendo os testes foram realizados em duplicatas, resultando 40 testes para a floculação.

Figura 9 – Variações analisadas do tempo de floculação x gradiente de velocidade para o teste de floculação.



#### 4.4 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO - FAD

Nesta etapa foi utilizado o flotador de bancada com alimentação em batelada (Figura 10), onde a água pressurizada e saturada com ar dissolvido foi produzida preenchendo-se a câmara de saturação com água e pressurizando-a com ar comprimido. O ar comprimido foi produzido com o auxílio de um compressor de ar, até atingir a pressão estabelecida para os ensaios e mantida por 20 minutos para saturação.

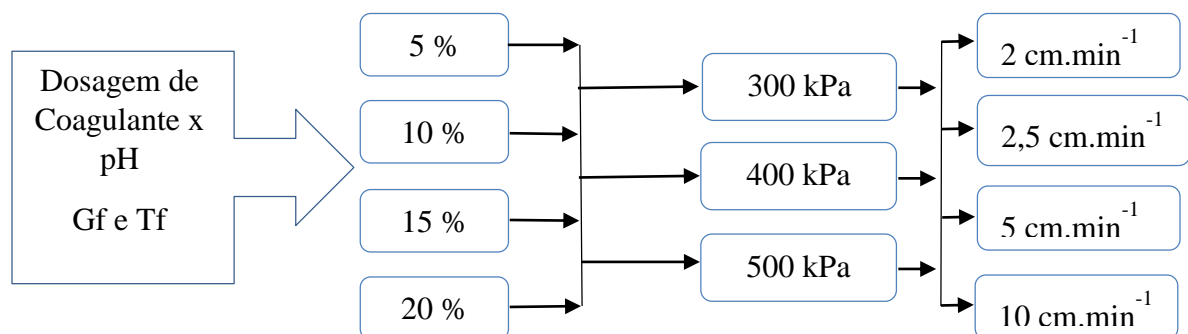
Figura 10 – Flotador de bancada de bancada (capacidade de 2L).



Foram analisadas as variáveis referentes ao processo da FAD, procedendo-se, no estudo a melhor relação dosagem de coagulante x pH de coagulação e tempo de floculação x gradiente de velocidade, em função das características da água de estudo.

A partir desta determinação, foi avaliada a influência de diferentes parâmetros de projeto em duplicata, sobre a eficiência do processo estudado, considerando a etapa de flotação por ar dissolvido, a saber: pressão de saturação ( $P_{sat}$ ), taxa de recirculação (R), e estimado a velocidade de flotação ( $V_f$ ), mostrados na Figura 11. Foram analisadas as condições de operação citadas acima, a partir da inoculação de células de *Dolichospermum cylindrica* cultivadas em laboratório, visando avaliar a eficiência do processo em condições menos favoráveis.

Figura 11 - Parâmetros analisados na etapa de flotação por ar dissolvido.



#### 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para melhor descrever os resultados foram realizados no programa R versão 3.2.2 disponível gratuitamente, testes estatísticos para cada etapa do tratamento, assim o teste

consecutivo dependia dos melhores resultados do teste anterior. No processo de coagulação para determinar a melhor dosagem de coagulante pelo pH de coagulação foi aplicado o teste de Análise de Variância - ANOVA, utilizado um Delineamento em Blocos Casualizados sem repetição (DBC), analisados 4 blocos sendo os valores de pH (4,5; 6; 7,5 e 9) e 6 tratamentos que foram as dosagens de coagulante (10; 20; 30; 40; 50 e 60 mg.L<sup>-1</sup>). A partir da determinação da melhor dosagem de coagulante e pH de coagulação eram mantidos esses parâmetros e variados os parâmetros de projeto da floculação.

Para determinar a melhor resposta de remoção das células na floculação, sob influência do tempo de floculação e do gradiente de velocidade foi realizado um duplo fatorial (4x5) em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) com repetição, sendo 4 tempos de floculação analisados (7, 10, 15 e 20 minutos) e 5 gradientes de floculação (25, 35, 50, 60 e 80 s<sup>-1</sup>). A partir da determinação da melhor relação “tempo de floculação x gradiente de velocidade” eram mantidos esses parâmetros e os da coagulação e então variado os parâmetros de projeto da FAD.

Na FAD foi aplicado um triplo fatorial (4x3x4) para analisar a interferência entre os 3 parâmetro desejados, utilizando Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) com repetição, sendo analisados 4 taxas de recirculação (5; 10; 15 e 20%), 3 pressões de saturação (300; 400 e 500 kPa) e 4 velocidades de flotação (2; 2,5; 5 e 10 cm.min<sup>-1</sup>).

Para as três etapas analisadas (coagulação, floculação e FAD) foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade dos dados, para testar a homogeneidade da variância foi utilizado o teste de Bartlett e o teste de Scott-Knott para determinação dos melhores resultados e nível de significância 5%

#### 4.6 GESTÃO DOS RESÍDUOS NO LABORATÓRIO

A oxidação do resíduo gerado após o término das atividades experimentais diárias ocorria com emprego de hipoclorito de sódio, em dosagem suficiente para promover a morte das células de *Dolichospermum cylindrica* e para a posterior oxidação das toxinas liberadas. Ao final de um tempo de detenção superior a 72 horas (OLIVEIRA, 2005), o residual de cloro livre apresentava valores acima de 5 mg.L<sup>-1</sup>, determinado pelo método de titulometria indireta. Não é possível afirmar que houve realmente a oxidação das cianotoxinas, uma vez que não foram realizadas corridas cromatográficas de amostras oxidadas. No entanto, como relatado por FUNASA (2003), que admitem a eficiência do cloro como oxidante de diferentes cianotoxinas, acredita-se que a oxidação tenha sido, ao menos em parte, efetiva. Essa medida tinha como

finalidade evitar a contaminação dos cursos d'água para onde iam os resíduos descartados por cianobactéria e cianotoxinas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA - PZ

Através do potencial zeta é possível prever a estabilidade de suspensão dos coloides, quanto mais próximos de zero a carga melhor será o efeito no processo de coagulação, menor será a repulsão entre as partículas, assim, ocorre uma maior atração entre as partículas para formação dos flocos e melhor desempenho do processo. Os resultados da determinação do PZ mostraram que as células de cianobactérias apresentaram similares densidades de carga eletronegativa, ( -25,7 a -20,1 mV) em toda faixa de pH estudada (4,5 – 9,5), não sendo observado aumento do PZ em relação ao pH (Tabela 2). Dessa forma foi adicionado o coagulante de carga positiva para neutralizar a carga de repulsão entre as partículas, desestabilizando –as e facilitando assim a formação dos flocos para posterior remoção na FAD. Quando as cargas neutralizadas estiverem mais próximas de 0 mV melhor a desestabilização das células, logo, como as células possuem carga negativa os coagulantes utilizados devem ter carga contrária.

Tabela 2 - Determinação do potencial zeta em relação ao pH e os valores do desvio padrão dados pelo equipamento (Zetasizer).

<i>Dolichospermum cylindrica</i>	pH	PZ (mV)	Desvio Padrão
	4,5	-21,9	1,7
	5,0	-23,1	1,5
	5,5	-25,7	1,9
	6,0	-25,5	1,0
	6,5	-23,9	1,0
	7,0	-23,1	2,0
	7,5	-21,5	2,0
	8,0	-24,6	1,3
	8,5	-24,4	1,3
	9,0	-24,0	0,7
9,5	-20,1	1,5	

Resultados similares foram encontrados no trabalho realizado por Kuroda e Di Bernardo (2005) onde avaliaram o potencial zeta em células de *Microcystis sp.* para determinação das condições de coagulação química, onde o mesmo se manteve negativo e com variação de -23,3 a -15,3 mV em uma faixa de pH de 5,7 – 6,6, e para água coagulada com sulfato de alumínio o

PZ apresentou valores baixos (-0,3 a +2,5 mV), indicando maior atração entre as partículas e assim, melhor eficiência na remoção.

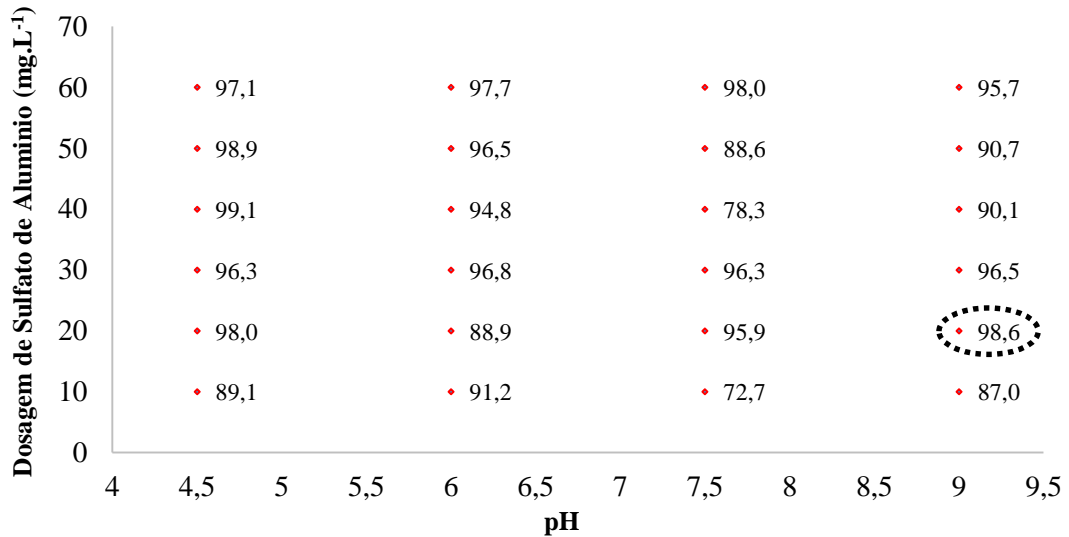
## 5.2 DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO COM APLICAÇÃO DE SULFATO DE ALUMÍNIO

Para determinar a melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, considerando como parâmetro o número de células, foram mantidos constantes todos os parâmetros de ensaios descritos anteriormente, e realizados testes em escala de bancada simulando a sequência de tratamento de coagulação, floculação e FAD presente em uma ETA.

A Figura 12 apresenta o diagrama de coagulação referente à porcentagem de remoção de cianobactérias, para a velocidade de flotação de  $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aplicação superficial de  $72 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . Por se tratar de uma etapa preliminar, foram testadas diferentes dosagens de coagulante (sulfato de alumínio) variando de 10 em 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para os valores de pH de 4,5 a 9, onde permitem a avaliação da remoção de células de cianobactéria e seu comportamento em diferentes mecanismos de coagulação.

A Figura 12 mostra que a remoção das células para o sulfato de alumínio não seguiu um padrão quanto ao aumento da dosagem de coagulante, ou em relação aos diferentes valores de pH, ou seja, quando aumenta a dosagem de coagulante não aumenta a remoção de cianobactérias, nem quando o pH se torna mais ácido ou mais básico. Por exemplo, para o pH de 4,5 a maior taxa de remoção foi 99,1% com dosagem de sulfato de alumínio de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  quando a dosagem aumenta a remoção é um pouco menor (97,1%) e quando comparado com o pH 9 para a dosagem de 40 e  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  obtêm-se entre 90,1% e 95,7% de remoção, respectivamente, diferente do pH 4,5 o pH 9 teve um aumento na remoção das células em relação ao aumentou da dosagem de coagulante.

Figura 12 - Diagrama de coagulação em termos de remoção de células de cianobactéria em função da dosagem de Sulfato de Alumínio e pH de coagulação ( $V_f = 5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).



Para determinar a melhor remoção em relação à dosagem de coagulante x pH foi utilizada Análise de Variância (ANOVA), com o teste F, para avaliar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, ou seja, a possível interação estatística do pH e da dosagem de coagulante sobre a remoção das células de cianobactéria. Para esta análise estatística, valores com 95% de confiança foram considerados significativos.

Entre os valores de pH não houve diferença significativa ( $\alpha=0,05$ ), porém isso não ocorreu para as diferentes dosagens de coagulante. Foi determinado o melhor pH para a coagulação em relação ao pH natural da água de cultivo (8.3), visando a menor utilização de alcalinizante ou acidificante para a correção, ficando estabelecido um pH 9 para a aplicação do sulfato de alumínio. Os mesmos valores de pH alcalinos foram relatados no estudo de Costa et al. (2006) onde analisaram a ocorrência de florações de cianobactérias e de cianotoxinas em um reservatório no semiárido brasileiro, onde o pH alcalino encontrado no reservatório variou de 8-9 entre temperatura de 27 °C e 29 °C.

Como ocorreu uma diferença entre as dosagens de coagulante, se fez necessário identificar qual seria a dosagem para uma melhor remoção das células de *Dolichospermum cylindrica*, para isso foi utilizado o teste de Scott-Knott, o qual resultou em escala decrescente de remoção as melhores dosagens como sendo 60, 30, 20, 50, 40 e 10 mg.L<sup>-1</sup>. O teste mostrou que a melhor média de remoção foi obtida com a maior dosagem de coagulante (60 mg.L<sup>-1</sup>), porém que essa dosagem não difere significativamente das dosagens de 30, 20 e 50 mg.L<sup>-1</sup>.

O alto índice de remoção com a maior dosagem de coagulante está relacionada ao mecanismo de coagulação por varredura, o qual ocorre em pH mais elevado com a formação de flocos maiores e mais resistente. De acordo com Duan e Gregory (2003) nas clássicas interpretações científicas há dois mecanismos de coagulação predominantes envolvendo íons metálicos, adsorção e neutralização de cargas ocorrendo em valores de pH mais baixos com o coagulante em sua forma catiônica (por exemplo,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) e varredura em valores de pH mais elevados e maiores dosagens, no qual o coagulante precipita como hidróxido metálico.

CORAL (2009a) relata que microalgas mais ou menos esféricas e com superfícies suaves são mais bem desestabilizadas no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, enquanto a remoção de microalgas não esféricas, grandes ou filamentosas, necessita de grandes dosagens de coagulante para serem desestabilizadas, resultando no predomínio do mecanismo de varredura. O mesmo relatado pela autora, pode ter acontecido com a cianobactéria filamentosa estudada, pois pode ser observado nos testes a formação de flocos maiores para as altas dosagens do que para dosagens menores ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Nos resultados de remoção das células, com a maior dosagem ( $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) de coagulante obteve-se a melhor média nas remoções, porém pode-se observar na Figura 12 que em dosagens menores ( $20$  e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi encontrado valores individuais maiores de remoção, indicando que nem sempre a maior dosagem de coagulante representa a maior eficiência no sistema de tratamento. Em estudo realizado por Matilainen et al. (2010), observaram o aumento da dosagem de alumínio para obter a remoção de matéria orgânica até um certo ponto, em doses muito elevadas ( $>100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a remoção não é significativamente melhorada, o que sugere a presença de componentes recalcitrantes a remoção por coagulação. Além disso, o aumento da dosagem de sulfato de alumínio promove a redução do pH final da amostra e conseqüente aumento da quantidade de alumínio dissolvido no meio, considerando-se a ausência de cargas aniônicas a serem neutralizadas.

Diante disso, visando menor gasto de coagulante, custo e evitando a concentração de alumínio dissolvido optou-se pela dosagem de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , onde se obteve uma remoção de 98,6% das células e pH final da água tratada de 7,85 estando dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria 2.914/11/MS, entre 6-9,5.

Os valores de remoção para a FAD se mostraram eficientes, com uma menor remoção de 72,7% de cianobactérias em um pH de 7,5, sendo que o maior valor de remoção chegou a atingir 99,1% quando a dosagem de coagulante foi de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4,5, porém utilizar esse pH seria desvantajoso para uma ETA, devido ao grande volume de acidificante utilizado na



correção do pH para atingir 4,5 (água bruta com presença de cianobactérias tende a ser mais básica) e depois a correção do pH para abastecimento público.

Conforme destaca Gregor et al. (1997), quando em pH muito baixo, poucas moléculas de matéria orgânica natural (MON) podem ser acomodadas ao redor de cada íon de alumínio, uma vez que a MON apresenta poucos sítios aniônicos. Quando o pH é elevado, mais sítios aniônicos são gerados pela desprotonação dos grupos carboxílicos ácidos e, ao mesmo tempo, as moléculas tornam-se mais lineares, resultado da repulsão das muitas cargas negativas presentes. Ao invés de ser necessária maior quantidade de coagulante catiônico para neutralizar as cargas aniônicas, cada molécula de MON ataca várias vezes o mesmo íon alumínio e outros íons, sendo então agrupadas por pontes de alumínio para formar complexos maiores e frequentemente insolúveis, permitindo melhor sedimentação ou flotação.

Nas observações feitas durante a realização dos ensaios, notou-se que eram formados flocos em praticamente todas as faixas de pH e para quase todas as dosagens de coagulante empregadas no estudo, mostrando que o sulfato de alumínio tem uma ampla faixa de eficiência em relação à variação de pH, sendo comprovada a eficiência na remoção devido a essa formação.

Investigação da coagulação e floculação adequadas para tratamento de água com cor e turbidez baixa utilizando a FAD foi feita por Moruzzi e Reali (2008), na qual os autores utilizaram como coagulante o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, e obtiveram melhores resultados de remoção em pH de 6,25 com dosagem de 25 mg.L<sup>-1</sup> e 30 mg.L<sup>-1</sup> em pH de coagulação em torno de 6,0, respectivamente.

Alguns exemplos de trabalhos da literatura que avaliam a eficiência do processo de FAD na remoção de cianobactérias utilizando o sulfato de alumínio como coagulante são comentados a seguir.

Lacerda et al. (1997) investigou a influência do pH de coagulação (5,6 e 7) e dosagem de sulfato de alumínio na faixa de 0 a 100 mg.L<sup>-1</sup> em águas de baixa turbidez e com presença de algas. Para o pH 5, verificou-se a predominância do mecanismo de coagulação de adsorção-neutralização de cargas, melhores eficiência de remoção de turbidez foram obtidas na faixa de 10 a 30 mg.L<sup>-1</sup>, atingindo valores de 70 a 80%. No pH 6 a faixa ótima de dosagem ficou entre 5 e 15 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio, onde verificou-se remoções de até 85% de turbidez e pH 7, indicam a predominância do mecanismo de varredura, maiores eficiências de remoção de turbidez (65 a 75%) ocorreram na faixa de 20 a 40 mg.L<sup>-1</sup> de coagulante. Em relação à remoção de algas observou-se que para todos os valores de pH testados e nos ensaios em que a dosagem

de coagulante propiciou a formação de flocos, foi possível obter elevados níveis de remoção de algas, em termos de clorofila-a, atingindo em casos específicos remoções próximas de 100%.

Em estudo realizado por CORAL (2009a) que avaliou a remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela associação da FAD e da nanofiltração, a autora utilizou para os testes a cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* e como coagulante policloreto de alumínio. Resultados demonstraram a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido para a água da lagoa do Peri, com remoções de 97,5% de células, 78% de cor e 74% de turbidez, para dosagem de coagulante de 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH de coagulação de 6,36.

Julio et al. (2010b) analisou a remoção de cianobactérias com a aplicação de sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC) para tratamento com sedimentação e seguida filtração em areia. Os resultados para o estudo com sulfato de alumínio, nos quais a turbidez residual para diferentes velocidades de sedimentação são apresentadas para dosagens de alumínio variando entre 0,8 e 4,0 mgAl.L<sup>-1</sup> e valores de pH de coagulação entre 3,6 e 8,1. Sendo destacado pelo autor que os melhores resultados (menores valores de turbidez) foram obtidos com dosagens do produto comercial a partir de 25 mg.L<sup>-1</sup> e valores do pH de coagulação entre 4,8 a 6,9. E quando o pH está fora desta faixa ocorreu um aumento significativo nos valores de turbidez, e para a dosagem mais baixa de coagulante (20 mg.L<sup>-1</sup>) a turbidez também é elevada, indicando que esta dosagem foi insuficiente para desestabilizar, ou em outras palavras, coagular as impurezas contidas na água. E para o coagulante PAC também foram obtidos resultados satisfatórios com dosagens do produto comercial a partir de 25 mg.L<sup>-1</sup>, contudo o PAC obteve valores de turbidez remanescente significativamente mais baixos que os encontrados com o sulfato de alumínio para as três velocidades de sedimentação estudadas.

No trabalho de Oliveira (2005), os resultados dos ensaios de FAD indicaram eficiência de remoção de mais de 80% da turbidez, no pH de coagulação de 5,5, para uma dosagem de 3,0 mg.L<sup>-1</sup> de alumínio. A cianobactéria utilizada foi a *C. raciborskii* na concentração de 10<sup>6</sup> cel.mL<sup>-1</sup>, e a taxa de aplicação superficial (TAS) nesse caso era de 144 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>. No presente trabalho, considerando a concentração de 10<sup>5</sup> cel.mL<sup>-1</sup>, para a TAS mencionada, mantendo-se as outras condições mencionadas, não houve eficiência de remoção maior que 40%.

Santiago (2008), por meio de experimentos em escala de bancada com cultura de *Microcystis aeruginosa* (cocóide) e *Cylindrospermopsis. raciborskii* (filamentosa) comparou a eficiência da sedimentação e da FAD em relação as células, com uso de sulfato de alumínio e cloreto férrico. O autor relata que os diagramas de coagulação mostraram que tanto a sedimentação quanto a FAD apresentaram eficiências mais baixas de remoção da turbidez nos ensaios com filamentos do que nos ensaios com células cocóides. O sulfato de alumínio

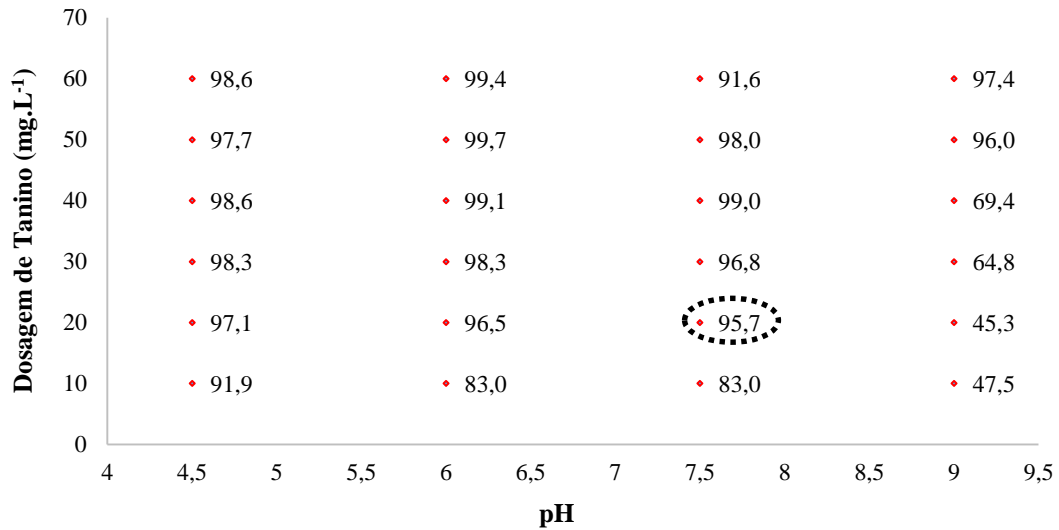
apresentou melhores resultados para os ensaios de FAD do que o cloreto, de maneira geral. Para esse coagulante, a eficiência de remoção de filamentos foi próxima a 90% apenas para a dose de sulfato de 15 mg.L<sup>-1</sup> e pH entre 5,5 e 7,0. Os melhores resultados dos ensaios feitos com filamentos foram obtidos com a dose de 15 mg.L<sup>-1</sup>, para o pH na faixa de 6,5 a 7,0, embora tenham sido obtidos bons resultados na faixa de 25 mg.L<sup>-1</sup>. Na comparação entre a FAD e a sedimentação a FAD gerou resultados melhores para valores de pH mais baixos e doses menores de coagulante.

Diante dos trabalhos apresentados pode-se observar além da importância de avaliar a melhor relação dosagem de coagulante e pH de coagulação, a diferença dos resultados em relação à água bruta e à forma estrutural das células de cianobactérias, mostrando a importância de desenvolver um diagrama de coagulação para cada estação de tratamento. Resultados semelhantes de remoção foram notados, porém os demais autores utilizaram sempre um pH mais baixo que o adotado na presente pesquisa, devido as características da água bruta. Diferente dos outros trabalhos apresentados, Oliveira (2005) não teve resultados de remoção de células filamentosas tão eficiente utilizando a FAD, entretanto a dosagem de sulfato de alumínio utilizada foi muito baixa, sendo necessária uma dosagem maior para reduzir a repulsão entre as células e conseguir que as mesmas coagulem, formando flocos suficientes para a remoção.

### 5.3 DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO COM APLICAÇÃO DE TANINO

Normalmente são utilizados coagulantes inorgânicos como sais de ferro e alumínio para o tratamento de água, que geram lodos com características peculiares que precisam de disposição adequada, aumentando o custo. Desta forma, a utilização do tanino para a remoção das cianobactérias como coagulante seria uma alternativa e poderia significar maior eficiência no processo coagulação-floculação, assim como traria solução de problemas decorrentes do uso do sulfato de alumínio com relação à disposição do lodo. Por ser de origem vegetal, a utilização de coagulante a base de tanino possibilita um tratamento que gera lodo biodegradável e sem necessidade de correção posterior de pH (BHATIA et al., 2007). Além disto, a obtenção deste coagulante a partir de fontes renováveis pode auxiliar na diminuição de acúmulo de resíduos.

Figura 13 - Diagrama de coagulação em termos de remoção de células de cianobactéria em função da dosagem de Tanino e pH de coagulação ( $V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$ ).



Como mostrado na Figura 13, o tanino apresentou ótimos resultados para remoção das células da *Dolichospermum cylindrica* chegando a atingir 99,7% de remoção em pH 6 e uma dosagem de coagulante de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . De forma geral, os resultados apresentaram uma boa remoção das células em todas as dosagens e pH, exceto quando em pH alcalino, onde os resultados não foram tão satisfatórios, se diferenciando apenas em altas dosagens de coagulante ( $>40 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Para determinar a melhor remoção em relação a dosagem de coagulante x pH de coagulação foi utilizada Análise de Variância (ANOVA) com o teste F, para avaliar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, ou seja, a possível interação estatística do pH e a dosagem de coagulante sobre a remoção das células. Para esta análise estatística, valores com 95% de confiança foram considerados significativos.

De acordo com os testes não houve diferença significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre as dosagens de coagulante (tanino), porém não ocorreu essa diferença para os valores de pH de coagulação testados. Como houve diferença entre os valores de pH, se fez necessário identificar qual seria o pH ideal para uma melhor remoção das células de *Dolichospermum cylindrica*, para isso foi utilizado o teste de Scott-Knott, o qual resultou em escala decrescente de remoção os melhores pH como sendo 4,5; 6; 7,5 e 9. O teste demonstrou que a melhor média de remoção foi obtida com o menor pH (4,5), porém que esse pH não se difere significativamente dos pH de 6 e 7,5,

não sendo indicado para remoção de cianobactérias com a aplicação de tanino o pH 9, que apresentou resultados menos satisfatórios dos demais pH. Resultados semelhantes são descritos por Barradas (2004) quando se utiliza o tanino como coagulante, onde o mesmo destaca como ampla faixa de pH de funcionamento entre 4,5 a 8. De fato as melhores remoções foram encontradas nessa faixa de pH, apresentando justamente valores inferiores quando em pH 9, além de ser visível em testes realizados no laboratório a não formação de flocos, dificultando a flotação dos mesmos.

Diante do exposto para os testes subsequentes foi determinada a melhor relação como sendo pH 7,5 e dosagem de coagulante 20 mg.L<sup>-1</sup>, onde obteve-se uma remoção de 95,7% de células de cianobactéria. Mesmo os testes estatísticos não terem apresentado diferença significativa para a remoção de células em todas as dosagens de coagulante, foi preferível trabalhar com uma dosagem de 20 mg.L<sup>-1</sup>, devido a estrutura de formação dos flocos e para se obter uma melhor remoção. Não houve diferença entre o pH 4,5; 6 e 7,5 optou-se assim por pH 7,5 que utilizaria uma menor quantidade de acidificante (ácido clorídrico) para reduzir o pH da água de cultivo que era de 8,31. Além de visar menor gasto de acidificante para a coagulação, não seria necessário correção do pH final (7,3), devido ao tanino não consumir significativamente a alcalinidade do meio, mantendo dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria 2.914/11/MS, entre 6-9,5.

A aplicação de coagulante pode promover uma diminuição no pH do meio, mas quando utilizado coagulante natural como o tanino torna-se atrativa por possuir a propriedade de não alterar o pH da água tratada. Os coagulantes a base de tanino não consomem significativamente a alcalinidade do meio (BARRADAS, 2004; DA SILVA, 1999).

Skoronski et al. (2014) estudaram a aplicação do tanino no tratamento de água e observaram que a alcalinidade das amostras após os ensaios de tratabilidade apresentou decaimento proporcional ao aumento na dosagem de coagulante, que situou-se entre 1 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> os melhores valores de remoção, dependendo das condições da água captada. Além disso, o consumo de alcalinidade variou entre 10,8 e 37,5% entre cinco coletas realizadas.

Os valores de remoção para a FAD se mostraram eficientes, exceto para dosagens menores que 50 mg.L<sup>-1</sup> em pH 9, chegando a apresentar valor mínimo de 45,3% de remoção. Dentre os melhores pH de coagulação (4,5; 6 e 7,5) a menor remoção foi de 83,0% de cianobactérias em um pH de 6 e 7,5, sendo que o maior valor de remoção chegou a atingir 99,7% quando a dosagem de coagulante foi de 50 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6. Porém utilizar esse pH não seria muito vantajoso para uma ETA, devido a maior aplicação de acidificante utilizado na

correção do pH para atingir 6 (água bruta com presença de cianobactérias tende a ser mais básica) e depois a correção do pH para abastecimento público.

Camacho et al. (2012), desenvolveram um estudo onde foi avaliado o processo de coagulação/floculação e sedimentação na remoção de cianobactérias utilizando diferentes dosagens de tanino como coagulante natural, em pH 7. Seus resultados demonstraram que o processo tem sido eficiente na remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii*, sendo que as melhores eficiências de remoção para turbidez, ocorreram com o aumento da concentração do coagulante a partir de 175 mg.L<sup>-1</sup>, podendo atingir eficiência maior que 90%. Essa dosagem elevada de coagulante em relação ao presente estudo que teve como melhor dosagem 20 mg.L<sup>-1</sup>, pode estar relacionado a forma de tratamento, já que para a sedimentação os flocos formados pelas cianobactérias precisam ser maiores e mais pesados para que possam sedimentar. O que deixa claro a importância de se estudar diferentes formas de tratamento para se obter um melhor resultado, dependendo das condições da água bruta e do objetivo a ser alcançado.

Coral et al. (2009b) estudou a viabilidade de utilizar o tanino em substituição ao sulfato de alumínio como agente de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água, e analisou parâmetros físico-químicos básicos como pH, turbidez, alcalinidade, sólidos sedimentáveis e matéria orgânica. Os resultados obtidos ao final do experimento, indicam que o coagulante natural obteve uma melhor remoção com dosagens de 20 mg.L<sup>-1</sup> e demonstrou maior eficiência quanto aos parâmetros pH e alcalinidade, obtendo-se resultados bastante próximos entre os dois coagulantes em relação aos demais parâmetros analisados. O estudo demonstrou, através dos resultados preliminares, que o polímero natural utilizado (Tanfloc) é um potencial substituto ao sulfato de alumínio para o tratamento de água.

Quando comparamos o sulfato de alumínio e o tanino, ambos apresentaram boa remoção para células de *Dolichospermum cylindrica* com as mesmas dosagens de coagulante, sendo o sulfato de alumínio mais abrangente em relação ao pH, o qual se mostrou eficiente em todos os pH analisados, porém apenas essa diferença não é suficiente para a escolha e aplicação no tratamento.

Os coagulantes naturais, como o tanino, vem sendo cada vez mais estudados como alternativa para o uso de coagulantes químicos, para obtenção da água tratada e principalmente minimizar alterações que gerem resíduos de possíveis contaminações, tanto para o meio ambiente quanto danos a população. Porém são poucos estudos que utilizam o tanino no processo de FAD e na remoção de cianobactérias, mesmo se apresentando de forma mais viável na geração de lodo.

O alumínio, um dos metais mais comuns presente nos coagulantes inorgânicos, tem uma característica acumulativa. Com o passar do tempo a quantidade de alumínio acumulada, nos lençóis e até nas águas de superfície, já poderão representar risco por si só (FIORENTINI, 2005). Além de problemas ambientais, o uso de coagulantes inorgânicos pode prejudicar também a saúde das pessoas que consomem a água tratada. Dependendo da dosagem, é tóxico e pode provocar doenças de demência e coordenação motora, devido à deficiência renal em filtrar os metais do sangue que é levado ao cérebro como o Alzheimer, mal de Parkinson e Síndrome de Down (PIANTÁ, 2008).

#### 5.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE FLOCULAÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DA FAD UTILIZANDO O SULFATO DE ALUMÍNIO

Após determinar a melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, procurou-se avaliar a influência dos parâmetros de floculação, gradiente de velocidade e tempo de floculação, sobre a eficiência na remoção das células de *Dolichospermum cylindrica*. O gradiente de velocidade interfere na formação dos flocos, porém o fator mais relevante nessa etapa é o tempo de floculação, que exerce influência sobre o tamanho e a densidade dos flocos formados. No processo de floculação quando se aplica um tempo muito pequeno não ocorre a formação dos flocos e se for muito grande pode ocorrer a ruptura dos mesmos e, conseqüentemente, influência sobre a eficiência do tratamento, diante disso surge a importância de realizar testes de ensaio para aplicação nas ETAs.

Na floculação, é primordial garantir a formação de flocos pequenos e leves que agreguem grande quantidade de bolhas de ar para que assim possam ascender à superfície com maior facilidade, aumentando a eficiência do processo.

Na Tabela 3 são indicados os valores de remoção das células de cianobactérias obtidos para os gradientes de velocidade (25, 35, 50, 60 e 80 s<sup>-1</sup>) e tempos de floculação avaliados (7, 10, 15 e 20 min). Como pode ser observado, os resultados de remoção não apresentaram uma tendência de resposta, não se obteve uma maior eficiência com o aumento do tempo de floculação ou do gradiente de velocidade, o que comprova o que foi descrito anteriormente. Aumentar o tempo para ter uma melhor agregação dos flocos, aumentando a probabilidade de choque entre os mesmos para que se tornem maiores e mais resistentes não necessariamente é o que acontece. Com a movimentação das pás para a floculação em um tempo muito grande pôde se observar uma redução nos flocos. Quando observa-se apenas os valores de gradiente

de velocidade também não notou-se um aumento da remoção em relação ao aumento do gradiente, os melhores resultados se distribuíram aleatoriamente.

De forma geral, os resultados se mostram satisfatórios na remoção das células com menor valor de 63,38% chegando a atingir 98,01% na remoção das células de *Dolichospermum cylindrica*, apresentando um baixo coeficiente de variação de 5,87% na avaliação dos dados.

Tabela 3 - Determinação da remoção de células de cianobactérias em relação ao gradiente de velocidade e o tempo de floculação com o uso do sulfato de alumínio como coagulante.

Tf (min)	Gf (s <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Tf (min)	Gf (s <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
7	25	84,28	15	25	63,38
		79,30			79,70
	35	66,97		35	94,83
		71,54			90,25
	50	89,05		50	91,44
84,28		94,63			
60	90,85	60	90,85		
	90,45		93,83		
10	80	97,81	20	80	89,85
		97,41			86,67
	25	97,61		25	93,03
		91,04			89,45
	35	94,83		35	95,62
90,25		94,83			
50	73,33	50	98,01		
	70,95		92,44		
60	88,86	60	97,21		
	83,48		93,53		
80	74,03	80	91,64		
	97,01		91,84		

A avaliação da influência do Gf e Tf sobre a remoção das células e a dependência entre os dois, além da determinação do melhor resultado de interação “Gf x Tf”, considerando significância a 5%. Foi feita através da ANOVA com experimentos em duplo fatorial em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), seguido do teste de Scott-Knott para comparação das médias. Verificou-se que o gradiente de velocidade não teve interferência significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre os valores testados, porém a relação entre o gradiente de velocidade e tempo de floculação apresentaram interação, e quando analisado o desdobramento do tempo



dentro de cada nível de gradiente, os resultados apresentaram significância até o gradiente de velocidade de  $50 \text{ s}^{-1}$ . Quando aumentamos o gradiente ( $60$  e  $80 \text{ s}^{-1}$ ) o mesmo já não interfere no tempo.

Diferentemente do gradiente de velocidade o tempo de floculação exerce influência sobre a resposta densidade de cianobactérias, em que foi obtido valor  $p$  inferior a  $0,05$ , devendo-se considerar segundo a aplicação do teste de Scott-Knott o resultado mais favorável de  $20$  min na remoção dos organismos. Porém o teste mostra que  $15$  min não difere do melhor resultado, ficando como mais desfavorável os tempos de  $7$  e  $10$  min.

Considerando-se o gradiente de velocidade em relação à remoção das células, mesmo tendo-se verificado pouca variabilidade de valores e nenhuma interferência significativa, adotou-se o gradiente de velocidade de  $25 \text{ s}^{-1}$ . Para o tempo de floculação foi considerado mais vantajoso gastar um tempo menor para tratar uma maior quantidade de água com a mesma qualidade, assim optou-se por adotar o tempo de  $15$  minutos para os ensaios seguintes de flotação.

Resultados iguais foram encontrados em testes realizados por Coral (2009a) na qual a autora utilizou *Cylindrospermopsis raciborskii*, na avaliação dos parâmetros de floculação. Melhores resultados foram obtidos para  $Gf$  igual a  $25 \text{ s}^{-1}$  e  $Tf$  de  $15$  minutos, ao contrário do presente estudo o  $Gf$  exerceu maior influência sobre a remoção de cianobactérias. Lacerda et al. (1997), variando o tempo de floculação em  $0$ ,  $5$ ,  $10$ ,  $15$  e  $20$  minutos e os pH em  $5$ ,  $6$  e  $7$ , para o pH  $7$  o autor descreve que os resultados foram muito próximos entre si e observou que baixos tempos de floculação apresentaram uma ligeira queda de rendimento, mas com tendência a melhorar, atingindo maior remoção com  $15$  minutos de floculação e que a desse tempo começa reduzir a eficiência. Centurione Filho e Di Bernardo (2003), realizando ensaios de flotação por ar dissolvido/filtração para a remoção de algas com aplicação de sulfato de alumínio como coagulante, obteve melhores valores remanescentes do número de algas, turbidez e cor para gradiente de velocidade de  $25 \text{ s}^{-1}$  e tempo de floculação de  $10$  minutos, para uma velocidade ascensional de  $15 \text{ cm.min}^{-1}$ , além do autor relatar que houve maior remoção para tempos menores, exceto para o tempo de  $5$  minutos.

Diante dos resultados encontrados por outros autores (CENTURIONE FILHO e DI BERNARDO, 2003; CORAL, 2009a; LACERDA et al., 1997) pode-se observar que os resultados são semelhantes aos presentes. Por exemplo, no trabalho de Coral (2009a) os valores são os mesmos, isso ocorre principalmente pela estrutura das células das cianobactérias - ambas são filamentosas- além de condições semelhantes.

## 5.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE FLOCULAÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DA FAD UTILIZANDO O TANINO

A floculação é uma operação complementar ao processo de coagulação e depende da melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, determinado anteriormente. Na floculação, as partículas formadas pela adição do coagulante se aglomeram, formando flocos de dimensões mais significativas. No presente estudo a floculação ocorre no próprio equipamento de teste de jarros, para a determinação da melhor relação gradiente de velocidade e tempo de floculação.

Na Tabela 4 são indicados os valores de remoção das células de cianobactérias obtidos para os gradientes de floculação (25, 35, 50, 60 e 80  $s^{-1}$ ) e tempos de floculação avaliados (7, 10, 15 e 20 min), com dosagem de tanino de 20  $mg.L^{-1}$  e pH 7,5. Como nos parâmetros da floculação utilizando o sulfato de alumínio, os resultados de remoção para o tanino também não apresentaram uma tendência de resposta, não variando a eficiência com o aumento do tempo de floculação ou do gradiente de velocidade, apresentando apenas resultado insatisfatório para o Tf de 7 min com Gf de 25 $s^{-1}$ , atingindo uma remoção de no máximo 50,52% das células. De forma geral, retirando o pior resultado já mencionado, os demais se mostram satisfatórios na remoção das células com menor valor de 68,04% chegando a atingir 88,66% na remoção das células de *Dolichospermum cylindrica*, apresentando um baixo coeficiente de variação de 3,04% na avaliação de todos os resultados.

O tanino se mostrou eficiente na remoção de cianobactérias, com a maioria dos resultados próximos a 80%, logo surge como alternativa de coagulante para as estações de tratamento e por ser um coagulante natural e não influenciar significativamente na redução do pH da água bruta, se torna vantajoso.

Tabela 4 - Determinação da remoção de células de cianobactérias em relação ao gradiente de velocidade e o tempo de floculação com o uso do tanino como coagulante.

Tf (min)	Gf (s <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Tf (min)	Gf (s <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
7	25	49,48	15	25	77,32
		50,52			74,23
	35	76,29		35	82,47
		77,32			79,38
	50	88,66		50	76,29
		86,60			82,47
60	73,20	60	79,38		
	69,07		79,38		
10	80	81,44	20	80	79,38
		81,44			74,23
	25	80,41		25	82,47
		82,47			82,47
	35	79,38		35	68,04
		76,29			73,20
50	80,41	50	79,38		
	76,29		76,29		
60	77,32	60	77,32		
	79,38		82,47		
80	80,41	80	74,23		
	77,32		72,16		

Avaliou-se estatisticamente a influência do Gf e Tf sobre a remoção das células e a relação entre os dois, além de descobrir o melhor resultado de interação “Gf x Tf”, considerando o nível de significância de 5%. Com a aplicação dos testes estatísticos verificou-se que o gradiente de velocidade e o tempo de floculação tiveram influência significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre os valores testados, além de ocorrer interação entre os mesmos. Como ambos obtiveram valor  $p$  inferior a 0,05, o que significa que exercem influência sobre a resposta densidade de cianobactérias, foi aplicado o teste de Scott-Knott sendo obtida a melhor remoção para o tempo de 10 min, porém esse tempo não se difere estatisticamente do tempo de 15 e 20 min, não sendo indicado para a aplicação da floculação seguido da FAD apenas o tempo de 7 minutos. Onde provavelmente o tempo não foi suficiente para que ocorresse choque entre as partículas desestabilizadas para a formação do floco ideal para a flotação.

Para o gradiente de velocidade o teste apresentou como melhor resultado na remoção das células de *Dolichospermum cylindrica* 50s<sup>-1</sup>, porém não difere do valor de 80s<sup>-1</sup>, seguido dos gradientes 60 e 35s<sup>-1</sup>, sendo os piores resultados encontrados no gradiente de 25s<sup>-1</sup>. A

análise do desdobramento do tempo de floculação dentro de cada nível do gradiente de velocidade foi significativa para todos ( $\alpha=0,05$ ), ou seja, todos os gradientes interferem no tempo para a remoção das células.

Considerando os parâmetros analisados em relação as respostas adotou-se gradiente de velocidade de  $50s^{-1}$  e para o tempo de floculação 10 min, onde obteve-se remoção de em média 78,35%, os valores adotados serão base para desenvolvimento dos testes de FAD.

No trabalho realizado por Moreti et al. (2015) que avaliou os processos de coagulação/floculação/FAD com o uso do coagulante natural *Moringa oleífera* (MO) na remoção de cianobactérias, os autores descrevem as condições ótimas atingidas a Gf de  $15s^{-1}$  e Tf de 20 min, pois se obteve remoções satisfatórias de clorofila, cor e turbidez, chegando atingir remoções de até 93,37, 62,38 e 71,7%, respectivamente. Camacho et al. (2012) analisou a aplicação do tanino e da *Moringa oleífera* na remoção de cianobactérias, onde chegou ao resultado de que o coagulante à base de semente de MO é tão eficiente quanto o tanino e pode se constituir em uma alternativa adequada para tratamento de águas com florações de cianobactérias.

Skoronski et al. (2014) utilizando o tanino no tratamento de água e adotando o gradiente de velocidade de 30 rpm e tempo de floculação de 10 minutos, nas condições ótimas de dosagem de coagulante, apresentou alcalinidade com redução máxima de 30% após o tratamento. A cor aparente situou-se entre 4,2 e 7,6 uC, e a turbidez entre 0 e 2 uT, sendo que a aplicação do tanino promoveu a obtenção de água com algumas características físico-químicas em conformidade com a Portaria nº 2914, como pH, cor, turbidez.

Os valores adotados por outros autores para a aplicação do coagulante natural são próximos ao encontrado como mais satisfatório no presente estudo, porém ainda são poucos os trabalhos realizados utilizando o tanino como coagulante natural na FAD, o que mostra a importância de aprofundar mais os estudos sobre essa viabilidade e sobretudo em relação aos efeitos da aplicação do tanino no processo de tratamento da água para remoção de cianobactérias.

## 5.6 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA FAD UTILIZANDO O SULFATO DE ALUMÍNIO

Nesta última etapa do tratamento da água para a remoção de células de *Dolichospermum cylindrica* aplicando a técnica da FAD, foram avaliados três parâmetros importantes para melhor eficiência do processo, como a taxa de recirculação (R), pressão de saturação (P<sub>sat</sub>) e

velocidade de flotação, e mantidos os melhores resultados obtidos na coagulação e na floculação, anteriormente discutidos.

A coagulação e a floculação foram realizadas no teste de jarros e posterior uso do flotador de bancada variando as pressões de saturação (300, 400 e 500 kPa) e a taxa de recirculação desejada (5, 10, 15 e 20%) conforme volume dos jarros. Após concluir as etapas do tratamento para analisar a eficiência do sistema eram coletadas amostras de acordo com as velocidades de flotação (10, 5; 2,5 e 2  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Os tempos de coleta foram calculados conforme indicado na Equação 9 descrita por Centurione Filho e Di Bernardo (2003), ajustado para o volume (1 L) e o ponto de coleta utilizado (3,5 cm da base do jarro). A Vf na Tabela 5 organizado em ordem decrescente, devido à relação com o tempo de coleta e melhor representação dos resultados no aumento da remoção das células. Logo quanto maior a velocidade de flotação, menor será o tempo de coleta, sendo a Vf de 10  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  correspondente ao Tc de 21 s e a Vf de 5  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ao Tc de 42 s.

$$T_c (\text{min}) = \frac{3,5 (\text{cm})}{V_f (\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})} \quad (9)$$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 referentes a Vf observa-se a tendência de maior remoção de algas para menores velocidades ascensionais e menor eficiência em Vf mais altas, apresentando resultados insatisfatórios quando utiliza a Vf de 10  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  atingindo piores resultados de 13,3% quando a taxa de recirculação aplicada é baixa. Para reduzidas taxas de recirculação menor a concentração de microbolhas inseridas no sistema, maior a dificuldade para flotar os flocos formados, assim pior serão os resultados nos primeiros tempos de coleta analisados. Logo, pode-se notar a dependência entre a taxa de recirculação e a velocidade de flotação na eficiência dos resultados, pois quando se aumenta a R e mantém a Vf ocorre a melhor remoção, o mesmo ocorre quando se mantém a R e se reduz a Vf.

A saturação da água para o reciclo interfere na geração de microbolhas de ar e está diretamente ligada a pressão de saturação e a temperatura da água dentro do flotador segundo a lei de Henry. Porém não se observou diferença entre as pressões analisadas referentes aos resultados, ao contrário da taxa de recirculação a qual influenciou diretamente na remoção. Como pode ser observado na Tabela 5, os piores resultados foram obtidos para a R de 5% com valores mínimos de 13,3% a uma Vf de 10  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e máxima de 80,82% e Vf de 2  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , quando aumentamos a R a eficiência do sistema aumenta, como esperado. Esse fato é devido à maior quantidade de água saturada em contato com o efluente tratado, ou seja, maior quantidade de microbolhas de ar inseridas na câmara de flotação, reduzindo a densidade dos flocos em

relação à água e aumentando a velocidade ascensional dos flocos ligados às bolhas de ar, além do aumento da probabilidade de colisão das microbolhas para arraste dos flocos formados.

Bolhas de maiores diâmetros flutam mais rapidamente diminuindo o tempo de contato e aumentando a turbulência no sistema podendo chegar a romper os flocos formados, sendo mais vantajosa a formação de bolhas menores, pois demoram mais a flotar aumentando a chance de contato com os flocos. Essa diferença de tamanhos é controlada pela diferença de pressão do flutador para a câmara de saturação e a concentração das bolhas dependente da  $P_{sat}$  e da  $R$ , além da pressão determinar naturalmente o volume de ar liberado devido à concentração de saturação do ar em água aumentar em proporção com a pressão.

Para a determinação dos melhores resultados foi aplicado um triplo fatorial em DIC, onde foi analisado fator 1: taxa de recirculação (%), fator 2: pressão de saturação (kPa) e fator 3: velocidade de flotação ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Os resultados apresentaram normalidade de acordo com o teste de Shapiro-Wilk ( $\alpha=0,05$ ), o teste de análise de variância mostrou influência significativa a 5% para a taxa de recirculação e para a velocidade de flotação. Apenas a interferência da pressão na remoção de células de cianobactérias não foi significativa. Quando analisado o fatorial, a relação taxa de recirculação e pressão de saturação foi significativa, ou seja, influência nos resultados da remoção, não sendo significativas as relações taxa de recirculação x velocidade de flotação, pressão de saturação x velocidade de flotação e taxa de recirculação x pressão de saturação x velocidade de flotação.

A pressão de trabalho do ar ou do sistema água-ar é uma variável de fundamental importância para garantir a estabilidade da geração das bolhas na coluna de flotação. As  $P_{sat}$  analisadas não influenciaram diretamente nos resultados, provavelmente por manter pressões próximas e devido às características do efluente, logo adotou-se o valor de  $P_{sat}$  mais baixo de 300 kPa, visando reduzir os custos energéticos. Essa mesma pressão é indicada por Metcalf e Eddy (2003) que recomendam pressões de 275 a 350 kPa no tratamento de água. De Rijk et al. (1994) afirmam que o aumento da pressão de saturação leva à formação de bolhas menores, porém acima de 500 kPa produziu muito pouco efeito no tamanho das bolhas. Aisse et al. (2001) recomenda o tamanho das bolhas na faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , sendo desejável que a maior parte esteja em torno de 50  $\mu\text{m}$  ou menos.

Tabela 5 - Determinação da remoção de células de cianobactéria em relação a FAD com o uso do sulfato de alumínio como coagulante.

R (%)	Vf (cm.min <sup>-1</sup> )	Psat (kPa)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)
5	10	300	18,70	10	69,30	15	86,73	20	86,73
			13,30		72,21		78,01		
	5		40,68		78,43		95,44		89,21
			36,53		90,04		82,58		97,93
	2,5		60,59		97,93		99,17		97,51
			54,37		97,10		87,14		99,59
	2	60,18	95,44		90,04		97,51		
		49,39	96,68		99,17		98,34		
	400	10	35,29		75,94		75,94		84,24
			26,58		65,99		94,19		80,50
		5	50,64		85,07		86,73		85,48
			59,76		91,70		99,17		90,87
		2,5	58,52		91,29		96,68		94,19
			38,19		87,56		90,04		80,09
	2	80,92	98,34		92,12		73,45		
		73,45	94,19		98,76		92,12		
	500	10	42,76		78,43		88,80		85,48
			46,49		63,08		55,61		75,53
		5	56,44		75,53		64,74		94,19
			50,22		77,19		91,70		89,21
		2,5	57,27		83,41		95,85		94,19
			58,93		87,14		75,53		93,36
	2	62,67	90,46		96,68		98,34		
		56,44	86,73		89,21		95,44		

Aplicando o teste de Scott-Knott os resultados mostraram que para a velocidade de flotação as melhores remoções foram obtidas nas menores velocidades, mantendo-as em ordem crescente de Vf (2; 2,5; 5 e 10 cm.min<sup>-1</sup>) porém as velocidades de 2 e 2,5 cm.min<sup>-1</sup> não diferiram significativamente uma da outra. Diante dos resultados foi estabelecida como melhor Vf 2,5 cm.min<sup>-1</sup> a qual corresponde a um Tc de 84 segundos. Para a taxa de recirculação com a Psat 300 kPa adotada anteriormente, o teste estatístico apresentou como melhores resultados para a R de 20, 15 e 10% não diferindo estatisticamente uma da outra, apenas apresentando desvantagem utilizar a taxa de recirculação de 5%. Resultado semelhante foi encontrado por Teixeira e Rosa (2006a), utilizando células cócoides de *Microcystis aeruginosa* pela FAD, testaram taxas de recirculação iguais a 8 e 50% e verificaram remoções de cor, clorofila-a, COT e microcistina semelhantes para as duas taxas avaliadas, indicando que a taxa de recirculação de 8% foi suficiente para promover a obtenção de resultados satisfatórios.

A injeção de ar no sistema de flotação tem como objetivo promover a formação de um arraste que permite a ascensão dos flocos para a superfície. Durante a realização dos ensaios experimentais, quando da aplicação da pressão de 300 kPa e taxa de recirculação de 5%, por exemplo, mesmo com a utilização da melhor dosagem de coagulante x pH de coagulação, não se verificava a formação desse arraste, fazendo com que os flocos permanecessem dispersos no meio líquido, sendo necessário, dessa forma, uma menor velocidade de flotação para a remoção das células floculadas. O contrário acontecia apenas em elevar a taxa de recirculação, onde foi verificada uma estabilidade no arraste dos flocos, tendo-se, no entanto, a presença de bolhas visíveis na manta de flotado.

Em função dos resultados obtidos, adotou-se como melhores resultados dos parâmetros avaliados, pressão de saturação de 300 kPa, taxa de recirculação igual a 10% e velocidade de flotação de 2,5 cm.min<sup>-1</sup>. Essa escolha, além de considerar os melhores resultados, considerou ainda, valores que possibilitariam a obtenção de menores custos do processo. Em algumas ocasiões, por exemplo, resultados mais satisfatórios foram obtidos para a pressão de 400 e 500 kPa ou para a taxa de recirculação de 15 e 20%. Entretanto, devido à proximidade dos percentuais de remoção, a adoção de uma pressão e uma taxa de recirculação inferior, resultaria em menor consumo de energia.

Em relação aos parâmetros de projeto para remoção de células de cianobactéria utilizando a FAD, Coral (2009a) obteve melhores resultados para Psat de 400 kPa, Tsat de 8 minutos, R de 10% e Vf igual a 5 cm.min<sup>-1</sup>. Sendo destacado que a aplicação da FAD para maiores concentrações de células, mostrou-se menos satisfatória, com remoção igual a 69,4%. A taxa de aplicação superficial de 108 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup> (Vf = 7,5 cm.min<sup>-1</sup>) poderia ser adotada no



processo por apresentar remoções muito semelhantes ao verificado para TAS de  $72 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $V_f = 5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Moruzzi et al. (2008) obteve excelentes resultados para remoção de cor e turbidez utilizando a FAD com eficiência maior que 90% nos parâmetros analisados, utilização do sulfato de alumínio na dosagem de  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em valor de pH em torno de 6,25 e taxa de recirculação de 8%.

De forma geral os valores são próximos dos parâmetros descritos como melhores em relação ao apresentado por outros autores. A remoção atingiu 97,93% para os parâmetros escolhidos (Psat 300 kPa, R 10% e  $V_f 2,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), sendo um resultado excelente na remoção de cianobactérias filamentosas, demonstrando que a carga do sulfato de alumínio foi suficiente para reduzir o PZ das cianobactérias, neutralizando as cargas, formando assim os coágulos que foram removidos na FAD. Apresentando assim a utilização do sulfato de alumínio na FAD como ótima alternativa para as estações de tratamento quando ocorrem florações. Diversos autores também encontraram resultados satisfatórios para a FAD como uma técnica alternativa eficiente na remoção de algas e cianobactérias (AMARAL, 2011; ASSIS, 2006; CAMACHO et al., 2012; CENTURIONE FILHO e DI BERNARDO, 2003; CORAL, 2009a; OLIVEIRA, 2005; SANTIAGO, 2008; TEIXEIRA e ROSA, 2004, 2006a, 2006b, 2007; TEIXEIRA et al., 2010;).

## 5.7 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA FAD UTILIZANDO O TANINO

Utilizando os melhores resultados obtidos nas etapas anteriores de coagulação (pH 7,5 e dosagem de coagulante  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e floculação ( $G_f 50 \text{ s}^{-1}$  e  $T_f 10 \text{ min}$ ) são apresentados nesta última etapa do tratamento verificado, os efeitos dos parâmetros analisados sobre a FAD para o uso do tanino na remoção de cianobactérias.

A Tabela 6 mostra os resultados de remoção para as variáveis analisadas (taxa de recirculação, pressão de saturação e velocidade de flotação). As etapas do tratamento de coagulação e a floculação foram realizadas no teste de jarros e posterior uso do flotador de bancada, onde foram analisados e testados diferentes valores de pressões de saturação (300, 400 e 500 kPa) e taxas de recirculação (5, 10, 15 e 20%) conforme objetivo proposto. Após concluir as etapas do tratamento para analisar a eficiência do sistema eram coletadas amostras de acordo com as velocidades de flotação ( $10; 5; 2,5$  e  $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) para contagem das células.

De forma geral, foram encontradas ótimas remoções com o uso da FAD e aplicação do tanino como coagulante. Na Tabela 6 pode-se notar a alta eficiência do sistema atingindo remoção de 98,76%, quando aplicado a R de 20%, Psat 500 kPa e  $V_f$  de  $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , com

menores resultados para a R 5%, Psat 400 kPa e Vf 5 cm.min<sup>-1</sup> com remoção de 51,05%. Ambos os fatores influenciam diretamente na resposta, sendo que R e Vf interferiram mais na eficiência. Quando a inserção de R no sistema foi de 5% as remoções foram mais baixas devido à menor presença de microbolhas para a flotação dos flocos formados na floculação. A Vf por sua vez interfere no tempo em que as microbolhas ficam em contato com os flocos, relacionado ao tempo de detenção na câmara de flotação.

De acordo com os resultados referentes a R observa-se a tendência de maior remoção das células de *Dolichospermum cylindrica* para as maiores taxas, assim como era previsto, já que a taxa de recirculação é um dos parâmetros mais significativos na FAD e está diretamente relacionada à eficiência do sistema. E como a aplicação do tanino resultou em flocos menores, quando comparado ao sulfato de alumínio, foram necessários maiores valores de R, aumentando a probabilidade de adesão das bolhas de ar aos flocos. Pioltine e Reali (2015) investigaram a influência do tamanho das partículas floculadas na eficiência da clarificação de águas para abastecimento por FAD, e relataram que a distribuição do tamanho das partículas floculadas influencia diretamente, sendo que as melhores condições de floculação foram Tf 17 min e Gf 60 s<sup>-1</sup>, conduzindo a partículas floculadas com diâmetro médio de *Feret* acima de 300 µm, além de encontrar bons resultados para a FAD utilizando Tf de 10 min.

A partir da Tabela 6, foi constatado para a Vf que os menores valores residuais de cianobactérias foram encontrados quando empregadas as menores velocidades, mesmo quando variadas as outras condições. Nos valores de Vf, por exemplo dentro da R 10% a menor remoção (55,2%) foi encontrada para a maior Vf e a maior remoção para a menor Vf (97,93%), isso ocorre devido ao maior tempo de contato das bolhas de ar com os flocos. Por serem flocos pequenos, para que ocorra o máximo de adesão das bolhas ao floco é necessário um maior tempo de detenção do efluente na câmara de saturação. Vasconcelos et al., (2014) avaliando a influência da velocidade ascensional em uma câmara de FAD, afirma que uma maior retenção devido a uma menor velocidade de ascensão das microbolhas (tempo de residência), leva a uma maior eficiência para o processo de flotação.

Diante dos resultados, para a Psat não foi possível observar grande variação em relação à remoção das células quando comparado a Vf e a R, por exemplo, quando mantemos os parâmetros Vf (10 cm.min<sup>-1</sup>) e R (20%), podemos observar que para a Psat de 300 kPa a remoção foi de 83,41% e para a Psat de 500 kPa foi de 89,21%.

Tabela 6 - Determinação da remoção de células de cianobactérias em relação a FAD com o uso do tanino como coagulante.

R (%)	Vf (cm.min <sup>-1</sup> )	Psat (kPa)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)	R (%)	Remoção (%)
5	10	300	60,59	10	55,2	15	75,94	20	83,41
			62,67		65,16		80,09		80,09
	5		66,81		63,91		82,58		86,31
			69,3		71,79		85,07		84,65
	2,5		90,87		71,38		83,41		87,97
			96,68		70,55		82,58		85,9
	2	65,16	75,53	86,73	87,97				
		68,06	73,87	89,21	91,29				
	10	400	55,2	68,06	84,65	87,56			
			51,47	70,13	85,48	78,43			
			5	51,05	77,19	88,8	90,46		
				67,64	77,6	88,8	86,73		
			2,5	61,01	83,82	86,31	85,9		
				68,06	79,26	84,24	87,56		
	2	67,64	80,09	86,31	90,46				
		66,81	78,43	90,04	88,39				
	10	500	60,18	81,33	84,65	89,21			
			53,13	73,87	85,48	87,97			
			5	58,52	81,33	89,21	87,14		
				71,79	79,67	88,8	91,29		
			2,5	65,99	80,09	87,56	86,31		
				69,72	82,58	87,14	88,39		
	2	72,21	82,99	85,48	93,78				
	71,79	97,93	83,82	98,76					

Com a aplicação dos testes estatísticos em triplo fatorial em DIC, onde foi analisado, o fator 1: R (%), fator 2: Psat (kPa) e fator 3: Vf (cm.min<sup>-1</sup>). Os resultados apresentaram influência significativa a 5% para todos os parâmetros (R, Psat e Vf). Quando analisado o fatorial, a relação taxa de recirculação e pressão de saturação foram significativas, ou seja, influenciam nos resultados da remoção. As relações taxa de recirculação x velocidade de flotação, pressão de saturação x velocidade de flotação e taxa de recirculação x pressão de saturação x velocidade de flotação não foram significativas ( $\alpha$  0,05).

Aplicando o teste de Scott-Knott os resultados mostraram que para a velocidade de flotação as melhores remoções foram obtidas nas menores velocidades, mantendo-as em ordem crescente de Vf (2; 2,5; 5 e 10 cm.min<sup>-1</sup>). Quando as velocidades de flotação são menores o tempo de coleta é maior fazendo com que a maior parte das microbolhas fitem, maior o tempo de detenção na câmara de flotação. Foi estabelecida diante dos resultados como melhor Vf 2 cm.min<sup>-1</sup> a qual corresponde a um Tc de 105 segundos. Para a R e Psat, o teste estatístico no desmembramento, apresentou como melhores resultados em relação a todas as Psat uma R de 20 e 15% não diferindo estatisticamente uma da outra. Houve desvantagem em utilizar as taxas de recirculação de 10 e 5% quando comparadas as médias obtidas para as outras R, sendo a menor média obtida 61,11% de remoção para a Psat de 400 kPa e R 5%. Quando no desmembramento se analisa a Psat dentro da R escolhida de acordo com o teste F as médias desse fator são estatisticamente iguais.

Em função dos resultados apresentados, adotou-se como melhores resultados dos parâmetros avaliados, pressão de saturação de 300 kPa, taxa de recirculação igual a 15% e velocidade de flotação de 2 cm.min<sup>-1</sup>, onde foi obtido valor médio de remoção igual 87,97%. Essa escolha, além de considerar os melhores resultados e a resposta do teste estatístico, considerou ainda, valores que possibilitariam a obtenção de menores custos do processo. Em algumas ocasiões, por exemplo, resultados mais satisfatórios foram obtidos para a pressão de 400 e 500 kPa ou para a taxa de recirculação de 20%. Entretanto, devido à proximidade dos percentuais de remoção, a adoção de uma pressão e uma taxa de recirculação inferior, influiria em menor consumo de energia.

De forma geral a remoção atingiu 87,97% para os parâmetros escolhidos (Psat 300 kPa, R 15% e Vf 2 cm.min<sup>-1</sup>), sendo um resultado excelente na remoção de cianobactérias filamentosas com a aplicação de coagulante natural, onde o mesmo foi eficiente na redução do PZ e assim formação dos agregados para remoção por flotação. Apresenta-se assim a utilização do tanino na FAD como alternativa viável para as estações de tratamento quando ocorrem problemas de florações.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Frente aos objetivos propostos para o trabalho desenvolvido em escala de bancada, utilizando-se água com células de *Dolichospermum cylindrica* e como coagulante o sulfato de alumínio e o tanino, pode-se delinear as seguintes conclusões em relação aos processos de flotação:

O potencial zeta das cianobactérias não apresentaram grande variação (-25,7 a -20,1 mV) em relação aos valores de pH analisados.

A construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo, mostrou-se uma ferramenta essencial para se caracterizar a melhor relação dosagem de coagulante e pH de coagulação. Os melhores resultados de remoção nas células de cianobactérias (98,6%) foram obtidos para concentração de sulfato de alumínio igual a 20 mg.L<sup>-1</sup> e pH de coagulação de 9 e a melhor dosagem de tanino 20 mg.L<sup>-1</sup> e pH de coagulação de 7,5 com remoção de 95,7%.

A avaliação do tempo de floculação e o gradiente de velocidade se mostrou imprescindível para análise de melhor formação de flocos para a remoção das células, sendo determinado para o sulfato de alumínio Gf 25 s<sup>-1</sup> e Tf 15 min para remoção de 71,54% e para o tanino Gf 50 s<sup>-1</sup> e Tf 10 min com remoção de 78,35%.

Em relação aos parâmetros da FAD (Psat, R e Vf) todos tiveram influência sobre a remoção das cianobactérias, para o sulfato de alumínio os melhores resultados foram obtidos para Psat 300 kPa, R 10% e Vf 2,5 cm.min<sup>-1</sup> chegando a remoção de 97,93% e para o tanino os melhores resultados foram obtidos para Psat 300 kPa, R 15% e Vf 2 cm.min<sup>-1</sup> chegando a remoção de 87,97%.

O sulfato de alumínio no processo completo mostrou-se mais eficiente (9,96%) na remoção das células do que o tanino, porém o tanino por ser um coagulante natural e ter mais vantagens como não reduzir significativamente a alcalinidade do meio, ser biodegradável não persistindo no lodo gerado, gerar lodos mais densos e fácil de desidratar, além de ter propriedade de adsorção dos metais dissolvidos na água, pode ser ótima alternativa para o tratamento.

A FAD mostrou-se eficiente para a remoção de células de *Dolichospermum cylindrica*, evitando o processo de lise celular, a qual pôde ser observado após os testes em que as células remanescentes não apresentavam ruptura celular.

Logo, conclui-se a importância de se analisar cada parâmetro influente em cada etapa a ser realizada para o tratamento da água em escala de bancada, para obtenção da melhor reposta

de remoção em função das condições da água bruta, visando implantar esses resultados em escala real de tratamento.

Recomenda-se testes com outras espécies de cianobactéria para analisar o comportamento da forma celular, quantificar a liberação de cianotoxinas na água tratada, variar as concentrações de células na água de teste, utilizar a filtração logo após a FAD para os resultados finais de remoção, aplicar em escala real para analisar o comportamento da flotação e realizar testes para comparar a FAD com o processo de sedimentação, que é o mais utilizado nas estações de tratamento de água.

## REFERÊNCIAS

- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n. 2, p.115-122, jun. 2013.
- AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; REALI, M. A. P.; PENETRA, R.; FLORÊNCIO, L. e SOBRINHO, P. A. Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Sistemas de Aeração. In: CHERNICHARO, C. A. L.; **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. FINEP/PROSAB, 2001. 544 p.
- AMARAL, P. A. P. **Utilização da flotação por ar dissolvido associada a microfiltração para remoção de cianobactérias em águas de abastecimento**. 2011. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: APHA, 2005. 1082p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: APHA, 1998. 937p.
- APELDOORN, M. E. et al. Toxins of Cyanobacteria. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 51, p. 7-60, 2007.
- ASSIS, R. S. S. **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**. 2006. 137 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- AZEVEDO NETTO, J. M. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1976. 549 p.
- AZEVEDO, S. M. F. O. Toxinas de Cianobactérias: Causas e conseqüências para a Saúde Pública. **Medicina On Line**, v.1, p.1-16, 1998.
- BARRADAS, J. L. D. **Tanino - Uma solução ecologicamente correta: agente flocculante biodegradável de origem vegetal no tratamento de água**. Novo Hamburgo: Publicação Técnica, 2004.
- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Coagulation-flocculation process for POME treatment using *Moringa oleífera* seeds extract: Optimizing studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 205-212, 2007.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.º 1469 de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 de janeiro de 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dezembro de 2011.

CAMACHO, F. P. et al. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **E - Xacta**, v. 5, n. 2, p 127-138, 2012.

CAMPINAS, M.; ROSA, M. J. PAC/UF for removing cyanobacterial cells and toxins from drinking water. In: Expanding Issues in Desalination. **InTech**, p. 233-252, 2011.

CARISSIMI, E. **Desenvolvimento do reator gerador de flocos (GRF): aspectos teóricos e aplicações no tratamento e reuso de águas e efluentes**. 2007. 159 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CARISSIMI, E.; RUBIO, J. Advances in particulates aggregation-flotation separation. **Centenary of Flotation Symposium**. Brisbane, 2005.

CARNEIRO, G. T.; LEITE, F. Cianobactérias e suas toxinas. **Revista Analytica**, n. 32, p. 36-41, dez. 2007/jan. 2008.

CENTURIONE FILHO, P. L.; DI BERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 39-44, 2003.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **L5.303: Fitoplâncton de água doce: métodos qualitativo e quantitativo**. São Paulo, 2005. 24 p.

CORAL, L. A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração**. 2009.198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009a.

CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J. Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de água para consumo. In: 2nd International Workshop/Advances in Cleaner Production, 2009a., São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: Advances in Cleaner Production, 2009b.

COSTA, I.A.S. et al. Occurrence of toxin-producing cyanobacteria blooms in a brazilian semiarid reservoir. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 66, n. 1b, p 211-219, fev. 2006.

COUTINHO, W. **Emprego da flotação a ar dissolvido no tratamento de cursos d'água: avaliação de desempenho da estação de tratamento dos córregos ressaca e sarandi afluentes à represa da pampulha**. 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.



CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water: A guide to public health consequences, monitoring and management.** E and FN Spon on behalf of WHO. London, p. 416, 1999.

DA SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto.** Dissertação (Mestrado) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

DE RIJK, S. E. et al. Bubble size in flotation thickening. **Water Research**, v. 28, n. 2, p. 465-473, 1994.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento e Disposição dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água.** São Carlos, SP: Editora LDiBe, 540 p. 9-10 p. 2012.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. D. B. **Florações de algas e de cianobactérias: Suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento.** São Carlos, SP: Editora LDiBe, 513p. 2010.

DINGER, D. Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador do potencial zeta. **Revista Cerâmica industrial**, vol. 11, n. 3, p.23-24, jun./jul. 2006.

DOMINGUES, A. L. et al. Características espectrais de uma floração de cianobactérias no Reservatório Rodolfo Costa e Silva - RS. In: XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. **Anais...** Curitiba: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), p. 8452-8460, 2011.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in colloid and interface Science**, v. 100, n.102, p. 475-502, 2003.

ERMEL, A. V. B. **Análise da lise de células de *Microcystis aeruginosa* e de *Cylindrospermopsis raciborskii* e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores.** 2009.118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

FERRAZ, H. D. A. **Associação da ocorrência de cianobactérias às variações de parâmetros de qualidade da água em quatro bacias hidrográficas de Minas Gerais.** 2012. 81 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

FERREIRA, A. H. F. Ocorrência de *Anabaena spiroides* (cianobactéria) no estuário da lagoa dos patos (RS, Brasil) no verão-outono de 1998. **Atlântica**, Rio Grande, v. 26, n. 1, p. 17-26, 2004.

FIORENTINI, V. **Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria em sistema de gestão ambiental.** 2005. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) –Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano.** Brasília, DF: Ministério da Saúde,

Fundação Nacional de Saúde, 2003. Disponível em:

<[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-2658-8\\_23#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-2658-8_23#page-1)>. Acesso em: 15 out. 2014.

GUILLARD, R. R. L., LORENZEN, C. J. **Yellow-green algae with chlorophyllide** *Journal of Phycology*. n. 8, p. 10-14, 1972.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: a preliminary assessment. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, n. 1-3, p. 9-16, 2008.

GREGOR, J. E.; NOKES, C. J.; FENTON, E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 2949-2958, 1997.

JARDIM, F. A. et al. A experiência da Copasa no monitoramento, detecção e adoção de medidas mitigadoras para as cianobactérias tóxicas em estações de tratamento de água – Minas Gerais – Brasil. **Anais... XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p: 1-11, 2000.

JIN, Y. **Use of a high resolution photographic technique for studying coagulation/flocculation in water treatment**. 2005. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) – University of Saskatchewan, Saskatoon, Canadá, 2005.

JULIO, M. et al. Remoção de cianobactérias e saxitoxinas de água de manancial brasileiro eutrofizado. **Revista Ingeniería del Agua**, Barcelona, v. 17, n. 2, p. 137-153, 2010a.

JULIO, M. et al. Remoção de cianobactérias de água proveniente de manancial Brasileiro eutrofizado, utilizando os diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio e PAC. **Engenharia Civil UM**, v. 37, p. 37-51, 2010b.

KURODA, E. K.; DI BERNARDO, L. Determinação das condições de coagulação química para filtração direta com águas contendo células e subprodutos de cianobactérias. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. **Anais...Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1-14, 2005.

LACERDA, M. R. S.; MARQUES, S. F. S.; BRANDÃO, C. C. S. A influência do pH de coagulação e do tempo de floculação na flotação por ar dissolvido de águas de baixa turbidez e com presença de algas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais...Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1566-1577, 1997.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. São Paulo, Campinas: Átomo, 2010. 494 p.

LOBATO, S. J. M.; REALI, M. A. P.; FAITANIN, L. O sucesso do emprego da flotação por ar dissolvido no pré-tratamento da água bruta da E.T.A Meaípe-ES. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995, Salvador. **Anais... Salvador: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 1995.

LOPES, M. A. **Avaliação de diferentes coagulantes para remoção de sólidos por flotação e sedimentação de água residuária de uma indústria metal-mecânica.** 2011. 192p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MACHADO, F. R. **Remoção de fósforo na unidade de flotação da estação de tratamento de esgoto.** 2007. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MAGALHÃES, V. F.; SOARES, R. M.; AZEVEDO, S. M. F. O. Microcystin contamination in fish from the Jacarepaguá Lagoon (Rio de Janeiro, Brazil): ecological implication and human health risk. **Toxicon**, v. 39, p. 1077-1085, 2001.

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

MANTOVANI, D.; MOSER, A. S.; FAVERO, D. M. Cianobactérias em reservatórios brasileiros e seus prejuízos à saúde pública. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v.4, n.1, p. 145-155, jan./abr. 2011.

MATTHIENSEN, A.; YUNES, J. S.; CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 59, n. 3, p. 361-376, 1999.

MARIA, R. C. **Otimização técnico-econômica de circuitos de flotação.** 2009. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

METCALF; EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2003. 1819 p. 345-347 p.

MINILLO, A. **Análise da distribuição, densidade e toxicidade de florações de cianobactérias e suas toxinas nos reservatórios do médio e baixo rio Tietê (SP) e relação com as características limnológicas do sistema.** 2005. 400 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

MOLICA, R.; AZEVEDO, S. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 13, n. 2, p. 229-246, 2009.

MORETI, L. O. R., et al. Avaliação do processo de remoção de *Dolichospermum Flosaquae* utilizando como coagulante natural pó integral da semente de *Moringa Oleifera Lam.* **Revista Tecnológica**, Edição Especial 2014, p. 227-236, 2015.

MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. Investigação da coagulação e floculação adequadas para a FAD no tratamento de água com cor aparente moderada e baixa turbidez destinada ao abastecimento público. **Teoria e Prática na Engenharia Civil** (Online), n.11, p.55-66, Abril, 2008.

MULLER, C. C.; CYBIS, L. F.; RODRIGUEZ, M. T. R. Validação do método de Sedgwick-Rafter para a quantificação do fitoplâncton. **Revista DAE (Online)**, n.186, p. 29-36, Maio 2011.

NASCIMENTO, E. L. **Fatores ambientais reguladores da dinâmica de cianobactérias no reservatório da usina hidrelétrica de Samuel – Rondônia (Amazônia Ocidental, Brasil)**. 2012. 166 p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, J. M. B. **Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e de flotação: avaliação em escala de bancada**. 2005. 122p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

PIANTÁ, C. A. V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água**. 2008. 73 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

PIOLTINE, A.; REALI, M. A. P. Influência do tamanho de flocos e da concentração de ar dissolvido na eficiência da flotação. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.20, n.3, p. 513- 523, 2015.

POLICONTROL. **Manual de instruções FlocControl III – 10 a 600 rpm**. São Paulo. 33p. 2013.

REALI, M.A.P.; MORUZZI, R.B.; PATRIZZI, L.J. Comparing sedimentation and dissolved air flotation (DAF) for organic iron compounds removal focusing coagulation/flocculation processes. **Revista Minerva**, São Carlos, v. 4, p. 11-18, 2007.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Edgar Blücher, 2009. 340 p.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF – dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 1, p. 1-13, 2007.

RODRIGUES, C. O. **Mecanismo de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas flocculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação**. 2010. p. 237. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SANTIAGO, L. M. **Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada**. 2008. 125 p. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SCHOENHALS, M. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola**. 2006. 87p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SKORONSKI, E. et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 679-687, out./dez. 2014.

SILVA, S. S. T. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 1999.

TEIXEIRA, M. G. L. C. et al. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. **Bulletin of the Pan American Health Organization (PAHO)**, v. 27, n. 3, p: 244-253, 1993.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Flotação e nanofiltração na remoção de cianobactérias e cianotoxinas de águas para consumo humano. In: Actas do 11º Encontro Nacional de Saneamento Básico (ENaSB), Faro, 2004. **Anais...Faro**, p: 1-15, 2004.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The Key of operating conditions. **Separation and purification Technology**. v. 52, n. 1, p. 84-94, 2006a.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Integration of dissolved air flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. **Water Research**, v. 40, p. 3612-3620, 2006b.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. 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**. v. 53, p. 126-134, 2007.

TEIXEIRA, M. R.; SOUSA, V.; ROSA, M. J. Investigation dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. **Water Research**, v. 44, p. 3337-3344, 2010.

TESSELE, F.; ROSA, J. J.; RUBIO, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes. **Saneamento Ambiental**, n. 102, p. 30-36, 2004.

TSUTSUMI, T. et al. Anti-idiotypic monoclonal antibodies against anti-microcystin antibody and the use in enzyme immunoassay. **Toxicon**, v. 36, n. 2, p. 235-245, 1998.

TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. Eletroflotação aplicada à remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos. **Tecnologia em metalúrgica e materiais**, São Paulo, v. 1, n. 4, p. 40-46, 2005.

VASCONCELOS, R. S. et al. Influência da velocidade de ascensão das microbolhas em uma câmara de FAD. **Anais...XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

YUNES, J. S. et al. Toxic Blooms of Cyanobacteria in the Patos Lagoon Estuary. **Journal of Aquatic Ecosystem Health**, v.5, p.223-229, 1996.

ZAPOMELOVÁ, E., et al. Polyphasic characterization of three strains of *Anabaena* reniformis and *Aphanizomenon aphanizomenoides* (Cyanobacteria) and their reclassification to *Sphaerospermum* gen. Nov. (incl. *Anabaena kisseleviana*). **Journal of Phycology**, Oxford, v. 45, n. 6, p. 1363-1373, 2009.