

LUCILA ADRIANI CORAL

*REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM
ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PELA ASSOCIAÇÃO DE
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E NANOFILTRAÇÃO*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Co-orientadora: Prof^a. Fatima de Jesus Bassetti, Dr^a.

Co-orientador: Prof. Luis Antonio de Oliveira Proença, Dr.

Florianópolis-SC
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

CORAL, Lucila Adriani.

Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. 198 p.

Cianobactérias, Cianotoxinas, Flotação por ar dissolvido, Nanofiltração

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Florianópolis – SC – Março, 2009.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CORAL, Lucila 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, 2009.

“REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PELA ASSOCIAÇÃO DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E NANOFILTRAÇÃO”

LUCILA ADRIANI CORAL

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof^a. Rosângela Bergamasco, Dra.

Prof^a. Cátia Regina S. Carvalho Pinto, Dr^a.

Prof^a. Maria Ángeles Lobo Récio, Dr^a.

Prof. Flavio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL

MARÇO/2009

*Aos meus pilares de sustentação,
exemplos de amor e
perseverança: Alair, Terezinha,
Christian e André, dedico.*

AGRADECIMENTOS

A execução deste trabalho contou com a ajuda de muitas pessoas que disponibilizaram seu tempo e conhecimentos, e às quais venho aqui prestar meus sinceros agradecimentos:

Ao professor Flávio Rubens Lapolli pela orientação, amizade e confiança em mim depositada durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Fátima de Jesus Bassetti pela co-orientação, amizade e incentivo para que eu nunca desistisse dos meus objetivos. Ao professor Luis Antonio de Oliveira Proença pela co-orientação e pela disposição em contribuir para a realização deste trabalho.

À todos os professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental pela cordialidade e contribuição, cada qual da sua maneira, para que este trabalho fosse desenvolvido. Agradecimento especial para Arlete Malvina Medeiros pela ajuda incondicional, pela amizade e incentivo, e para D. Eliane pela amizade e por alegrar nossos dias no laboratório.

Aos membros do Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) pelo empréstimo do laboratório para o desenvolvimento inicial deste trabalho e pela ajuda constante. À professora Cátia pela disposição em auxiliar-me nas análises microbiológicas.

Aos funcionários do setor de transporte da UFSC pelas intermináveis coletas de água na Lagoa do Peri, sob sol ou chuva, e pela cordialidade.

À professora Roselane Laudares Silva pela disponibilização da cepa de *C. raciborskii*, pelos seus ensinamentos em sala de aula, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, e pelo auxílio constante.

À Renata Iza Mondardo pelos contatos e companhia nas viagens para Itajaí, e pela disposição em ajudar. Ao professor Maurício Luiz Sens por ceder a cepa de *C. raciborskii*, tornando possível a realização deste estudo.

Aos novos amigos da Universidade do Vale do Itajaí, Mathias, Marcio, Renata, Tatiane e Tiago, pela acolhida no laboratório e cordialidade. Em especial aos amigos Mathias e Marcio, pela ajuda nas análises de cianotoxinas, manipulação do equipamento e pela paciência no esclarecimento das minhas dúvidas.

À empresa CSM Produtos Químicos Ltda por ceder a amostra de policloreto de alumínio e à empresa Dow Chemical Company[®] por ceder as membranas de nanofiltração.

Agradecimento especial aos meus amigos de mestrado, Fernanda, Paola, Vanessa, Carla, Anigeli, Angela, Andreas, Jacqueline e muitos outros que estiveram presentes durante este período, dividindo as dúvidas e incertezas em seus trabalhos e as conquistas alcançadas. A vocês, o meu mais profundo agradecimento pela amizade e companheirismo. Sentirei saudades dos que partem e alegria pelos que ficarão.

Ao amigo Filipe Manuel Freire Lopes pela companhia e auxílio no desenvolvimento inicial deste estudo e, acima de tudo, pela amizade.

Agradecimento mais que especial aos meus pais, Alair e Terezinha, irmão Christian e namorado André, pelo incentivo, amor e compreensão pela minha ausência. Obrigada por entenderem a importância dessa jornada em minha vida e por serem parte dela.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos e pelo financiamento da pesquisa.

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

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

“Nenhuma tarefa, executada corretamente, é realmente particular. É parte do trabalho do mundo”.

Woodrow Wilson

RESUMO

O aumento nas ocorrências de florações de cianobactérias em diversos mananciais de abastecimento, assim como a preocupação com a potencialidade das toxinas produzidas por estes organismos, remete a estudos de processos de tratamento eficazes para este fim. Neste sentido, a flotação por ar dissolvido (FAD) se destaca como um processo eficiente na remoção de células intactas de cianobactérias, de forma a reduzir a potencialidade de liberação de toxinas para a água tratada. A nanofiltração, por sua vez, se apresenta como tecnologia eficaz na remoção de cianotoxina extracelular, e, por este motivo, a associação destes processos como uma seqüência de tratamento para águas oriundas de ambientes eutrofizados, torna-se de ampla relevância, tendo sido adotada como objetivo do presente estudo. A investigação experimental foi realizada, utilizando como água base, água proveniente da Lagoa do Peri, manancial de abastecimento localizado em Florianópolis, SC, e que apresenta elevada densidade de cianobactérias, em particular, da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*. Os experimentos foram realizados em quatro etapas distintas, subdivididas em função de sua complexidade. Na primeira fase, procurou-se estudar as variáveis referentes ao processo de flotação por ar dissolvido, procedendo-se, em um primeiro momento, a construção do diagrama de coagulação da água da lagoa, visando estabelecer a melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação” em função das características da água de estudo. A partir desta determinação, procurou-se avaliar a influência de diferentes parâmetros de projeto sobre a eficiência do processo estudado, considerando a etapa de floculação e o processo de flotação, a saber: gradiente de floculação (G_f); tempo de floculação (T_f); pressão de saturação (P_{sat}); tempo de saturação (T_{sat}); taxa de recirculação (R); e velocidade de flotação (V_f). Em seguida, promoveu-se a construção do diagrama de coagulação para concentrações mais elevadas de cianobactérias, a partir da inoculação de células de *C. raciborskii* cultivadas em laboratório, visando avaliar a eficiência do processo em condições menos favoráveis. A terceira etapa consistiu na avaliação da nanofiltração em relação à remoção de saxitoxina e congêneres, utilizando-se duas membranas de nanofiltração (NF-270 e NF-90), com características ligeiramente distintas, em diferentes pressões de trabalho. Na última etapa do estudo, avaliou-se a associação dos processos estudados quanto à remoção seqüencial de cianobactérias e cianotoxinas, em função dos resultados obtidos anteriormente. Os resultados demonstraram a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido para a água da lagoa, com remoções de 97,5% de células, 78% de cor e 74% de turbidez, para dosagem de coagulante de 50 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,36. Em relação aos parâmetros de projeto avaliados, verificou-se melhores remoções para G_f e T_f de 25 s⁻¹ e 15 minutos, respectivamente, e P_{sat} , T_{sat} , R e V_f de 400 kPa, 8 minutos, 10% e 5 cm.min⁻¹, respectivamente. A aplicação da FAD para maiores concentrações de célula, neste experimento, mostrou-se menos satisfatória, com remoção de célula igual a 69,4%. Em relação a nanofiltração, verificou-se a eficiência do processo na remoção de cianotoxinas, principalmente para a membrana NF-90, que permitiu a remoção total das toxinas avaliadas, com exceção da toxina GTX-2. A adoção da nanofiltração como tratamento após a FAD resultou em remoções satisfatórias para diversos parâmetros analíticos, considerando cor aparente residual igual a 1 uH e turbidez média de 0,2 uT, com total remoção de cianobactérias. Em função dos resultados obtidos, pode-se considerar que a associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, constitui em uma escolha adequada para o tratamento de águas com presença de cianobactérias e cianotoxinas.

Palavras-Chave: cianobactérias, cianotoxinas, flotação por ar dissolvido, nanofiltração

ABSTRACT

The increasing occurrence of cyanobacterial blooms in several water reservoirs, as well as the preoccupation with the potentiality of the toxins produced by these organisms, calls for studies of processes that are efficient in these removal type. In this sense, the dissolved air flotation (DAF) stands out like an efficient process in the removal of intact cyanobacterial cells, reducing the possibility of toxins' liberation in the treated water. The nanofiltration, therefore, comes out as an efficient technology for the removal of extracellular cyanotoxins, and, for this reason, the association of these processes as a treatment sequence for eutrophic water, become of great relevance, and was adopted as objective of this present study. The experimental investigation was carried out, using as water base, water of the Lagoa do Peri reservoir located in Florianópolis, SC. It presents elevated cyanobacterial density, in particular, the *Cylindrospermopsis raciborskii* species. The experiments were carried out in four different stages, subdivided in order of its complexity. In the first stage, it has been studied the variables relating of dissolved air flotation process, proceeding, in a first time, the construction of the coagulation diagram for the base water, aiming to establish the best relation "coagulant dosage x coagulation pH" because of the studied water characteristics. From this determination, it has been tried to consider the influence of different parameters projected on the efficiency of the process studied, considering the flocculation stage and the flotation process, knowing: flocculation gradient (G_f); flocculation time (T_f); saturation pressure (P_{sat}); saturation time (T_{sat}); recycle ratio (R); and flotation speed (V_f). After that, it has been promoted the construction of the coagulation diagram for more elevated cyanobacterial concentrations, from the inoculation of *C. raciborskii* cells, cultivated in laboratory, aiming to consider the process' efficiency at less favorable conditions. The third stage was consisted of evaluating the paralytic shellfish toxin removal by the nanofiltration, of two nanofiltration membranes (NF-270 and NF-90), with lightly different characteristics, at different work pressures. In the last stage of the study, it's been evaluated the association of the processes studied as for the sequential cyanobacterial and cyanotoxins removal, in accordance with the previous results. The results demonstrated the efficiency of dissolved air flotation process to the base water, with removals of 97,5 %, 78 % and 74 %, for cells, color and turbidity, respectively, for coagulant dosage of 50 mg.L⁻¹ and coagulation pH of 6,36. Regarding the project parameters evaluated, one checked better removals for G_f and T_f of 25 s⁻¹ and 15 minutes, respectively, and P_{sat} , T_{sat} , R and V_f of 400 kPa, 8 minutes, 10 % and 5 cm.min⁻¹, respectively. The DAF for bigger cells concentrations, in this experiment, appeared less satisfactory, with cell removal of 69,4 %. Regarding nanofiltration, the process efficiency was notice for the cyanotoxins removal, in particular for the NF-90 membrane, allowed the total removal of the evaluated toxins, with the toxin GTX-2 exception. The adoption of the nanofiltration as a treatment after the DAF resulted in satisfactory removals for several analytical parameters, with residual color and turbidity of 1 uH and 0,2 uT, respectively, with total cyanobacterial removal. In accordance with the results obtained, it is possible to consider that the association of the dissolved air flotation and nanofiltration process constitutes in an adequate choice for the water treatment with the cyanobacterial and cyanotoxins presence.

Key-words: cyanobacteria, cyanotoxins, dissolved air flotation, nanofiltration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química das toxinas paralisantes.....	42
Figura 2: Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio proposto por Amirtharajah e Mills (1982).....	47
Figura 3: Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico (r_c).....	58
Figura 4: Mecanismos bolha-partícula na flotação por ar dissolvido: (a) colisão e adesão; (b) formação das bolhas na superfície da partícula; (c) aprisionamento das microbolhas em flocos; (d) arraste das partículas pelas bolhas.....	60
Figura 5: Fotomicrografias dos fenômenos de nucleação, oclusão e arraste mecânico. (a) nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor); (b) aprisionamento das bolhas dentro do floco; (c) arraste do agregado bolha-partícula.....	60
Figura 6: Ângulo de contato e tensões que atuam na interface gás/sólido/líquido.....	61
Figura 7: Principais características dos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz.....	74
Figura 8: Classificação das membranas em relação a sua morfologia.....	76
Figura 9: Modelo esquemático das formas de operação dos processos de separação por membrana. (a) fluxo tangencial; (b) fluxo perpendicular ou frontal.....	77
Figura 10: Redução do fluxo permeado em função dos fenômenos de polarização por concentração e fouling.....	78
Figura 11: Fluxograma da seqüência de atividades realizadas durante o estudo, considerando a avaliação individual e conjunta dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.	88
Figura 12: Equipamento floteste utilizado nos ensaios de flotação por ar dissolvido.....	89
Figura 13: Relação entre o gradiente de velocidade de mistura e rotação do equipamento....	90
Figura 14: Visão geral da estrutura construída para o cultivo das células de <i>C. raciborskii</i> ..	95
Figura 15: Representação esquemática de um dispositivo de filtração perpendicular.....	98
Figura 16: Dispositivo de filtração utilizado nos experimentos de nanofiltração (a); base do dispositivo para disposição da membrana (b).	98
Figura 17: Cultivo de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> antes (a) e após a lise pelo processo de gelo/degelo (microscópio óptico com aumento de 400 vezes).....	100
Figura 18: Aspecto geral das cianobactérias encontradas na Lagoa do Peri e avaliadas no estudo (aumento 400 vezes). (a) <i>C. raciborskii</i> da Lagoa do Peri, aspecto geral; (b) <i>C.</i>	

<i>raciborskii</i> com presença de heterocito (indicado pela seta); (c) <i>Limnothrix planctonica</i> ; (d) <i>Planktolyngbya sp.</i>	112
Figura 19: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cor aparente em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$).	113
Figura 20: Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$).	114
Figura 21: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cianobactérias em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$).	115
Figura 22: Representação gráfica da redução dos valores de cor e turbidez para a água <i>in natura</i> em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação.....	116
Figura 23: Comportamento da curva de valores do COT em função das dosagens aplicadas para o tratamento da água <i>in natura</i>	118
Figura 24: Comportamento da concentração de alumínio residual em função da dosagem de coagulante aplicada para água bruta (sem correção prévia do pH).	119
Figura 25: Representação gráfica da relação entre os parâmetros cor (a) e turbidez (b), e o número de cianobactérias remanescentes na água para os diferentes pontos do diagrama de coagulação para a água da Lagoa do Peri.	120
Figura 26: Valores remanescentes de cor aparente em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.	123
Figura 27: Valores remanescentes de turbidez em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.....	123
Figura 28: Valores remanescentes de cianobactérias em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.	124
Figura 29: Visão geral do material flotado. (a) visão da superfície do jarro; (b) indicação da formação da manta de material flotado.....	128
Figura 30: Visão do floco formado, indicando a agregação dos organismos presentes na água. (a) floco formado durante o processo de floculação; (b) material recolhido após a flotação.....	128
Figura 31: Representação gráfica dos resultados obtidos para os parâmetros de flotação escolhidos: P_{sat} : 400 kPa; T_{sat} : 8 min; R: 10%; V_f : 5 cm.min^{-1}	130
Figura 32: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cor aparente em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de <i>C. raciborskii</i> ($\sim 10^6 \text{ cel.mL}^{-1}$) ($V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$).	132

Figura 33: Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de <i>C. raciborskii</i> ($\sim 10^6$ cel.mL ⁻¹) ($V_f = 5$ cm.min ⁻¹).	132
Figura 34: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cianobactérias em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de <i>C. raciborskii</i> ($\sim 10^6$ cel.mL ⁻¹) ($V_f = 5$ cm.min ⁻¹).	133
Figura 35: Curva de crescimento do cultivo de <i>C. raciborskii</i> em laboratório.	136
Figura 36: Representação gráfica dos fluxos permeados para a membrana NF-270 em função da pressão aplicada.	137
Figura 37: Representação gráfica dos fluxos permeados para a membrana NF-90 em função da pressão aplicada.	138
Figura 38: Gráfico comparativo das médias de fluxo permeado em função da pressão aplicada para as membranas NF-270 e NF-90.	139
Figura 39: Cromatograma característico das cianotoxinas Neo-STX, dc-STX e STX. Condições cromatográficas: HPLC com reação pós-coluna e detecção fluorimétrica; colunade fase reversa Phenomenex C ₈ (Luna 5 μ m 250 x 4,6 mm); fase móvel constituída por ácido 1-heptanosulfônico, fosfato de amônio e acetonitrila; fluxo da cromatografia: 0,6 mL.min ⁻¹	140
Figura 40: Cromatograma característico das cianotoxinas GTX-4, GTX-1, dc-GTX-3, dc-GTX-4, GTX-3 e GTX-2. Condições cromatográficas: HPLC com reação pós-coluna e detecção fluorimétrica; colunade fase reversa Phenomenex C ₈ (Luna 5 μ m 250 x 4,6 mm); fase móvel constituída por ácido 1-heptanosulfônico e fosfato de amônio; fluxo da cromatografia: 0,6 mL.min ⁻¹	140
Figura 41: Identificação dos picos das variantes de saxitoxina nas amostras brutas utilizadas nos ensaios com a membrana NF-270.	142
Figura 42: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 500 kPa.	143
Figura 43: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 1000 kPa.	144
Figura 44: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 1500 kPa.	144
Figura 45: Identificação dos picos da toxina dc-GTX-2 nas amostras brutas utilizadas nos ensaios com a membrana NF-270.....	145

Figura 46: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de goniautoxinas (dc-GTX-2) pela membrana NF-270 a 1500 kPa.	146
Figura 47: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-90 a 600 kPa.	148
Figura 48: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de dc-GTX-2 e GTX-2 pela membrana NF-90 a 1000 kPa.	149
Figura 49: Comportamento do fluxo permeado antes, durante e após a passagem da solução de toxinas pela membrana NF-270. (a) pressão de 500 kPa, (b) pressão de 1000 kPa, (c) pressão de 1500 kPa, (d) comportamento do fluxo permeado em função da pressão exercida durante a filtração das amostras de toxinas.	153
Figura 50: Comportamento do fluxo permeado antes, durante e após a passagem da solução de toxinas pela membrana NF-90. (a) pressão de 600 kPa, (b) pressão de 1000 kPa, (c) pressão de 1500 kPa, (d) comportamento do fluxo permeado em função da pressão exercida durante a filtração das amostras de toxinas.	154
Figura 51: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o processo de FAD e nanofiltração (membrana NF-270, pressão de 500 kPa).	158
Figura 52: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o processo de FAD e nanofiltração (membrana NF-90, pressão de 800 kPa).	159
Figura 53: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração (t = 0 a t = 180 min) para a membrana NF-270 e pressão de 500 kPa. .	161
Figura 54: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração (t = 0 a t = 180 min) para a membrana NF-270 e pressão de 800 kPa. .	162
Figura 55: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração (t = 0 a t = 180 min) para a membrana NF-90 e pressão de 800 kPa. ...	162
Figura 56: Avaliação gráfica da concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX nos ensaios com FAD e nanofiltração para as membranas NF-270 (500 kPa (a) e 800 kPa (b)) e NF-90 (800 kPa (c)).	163
Figura 57: Comparação entre as concentrações iniciais das toxinas em termos de Eq-STX nos ensaios realizados. Dados expressos como média e erro padrão da média (STATISTICA 6.0).	164
Figura 58: Comparação entre as concentrações iniciais das toxinas em termos de eq-STX nos ensaios realizados. Dados expressos como média e erro padrão da média (STATISTICA 6.0).	165

Figura 59: Cromatograma indicativo da elevação das concentrações de dc-STX e STX a partir da hidrólise ácida (membrana NF-270 – 500 kPa).	167
Figura 60: Cromatograma indicativo da elevação das concentrações de dc-STX e STX a partir da hidrólise ácida (membrana NF-90 – 800 kPa).	167
Figura 61: Comparação entre os picos cromatográficos obtidos após a hidrólise ácida para as toxinas Neo-STX, dc-STX e STX, para as membranas NF-270 e NF-90 a pressão de 800 kPa.	168
Figura 62: Fluxos permeados obtidos para a membrana NF-270, considerando os ensaios de permeabilidade, passagem da toxina pela membrana e fouling. (a) 500 kPa; (b) 800 kPa....	170
Figura 63: Fluxos permeados obtidos para a membrana NF-90, considerando os ensaios de permeabilidade, passagem da toxina pela membrana e fouling (800 kPa).	171
Figura 64: Comparação do fluxo permeado para a membrana NF-270 nas pressões 500 e 800 kPa.	171
Figura 65: Comparação do fluxo permeado para as membranas NF-270 e NF-90 a 800 kPa.	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quadro indicativo do estudo de relevância realizado para a contextualização bibliográfica da dissertação.....	29
Tabela 2: Fontes e toxicidade aguda para diferentes cianotoxinas.....	41
Tabela 3: Estrutura química geral das toxinas paralisantes.....	43
Tabela 4: Volume de ar dissolvido na água em função da pressão de saturação e das temperaturas de 10 e 20 °C.	67
Tabela 5: Comparação entre bolhas de diferentes tamanhos.	70
Tabela 6: Caracterização da água base coletada na Lagoa no Peri durante o período de estudo.....	108
Tabela 7: Dados quantitativos e percentuais das cianobactérias identificadas na água da Lagoa do Peri.	110
Tabela 8: Valores médios e percentuais de remoção obtidos para diferentes gradientes e tempos de floculação.....	122
Tabela 9: Valores de p para os parâmetros avaliados em função dos gradientes e tempos de floculação avaliados (ANOVA).	125
Tabela 10: Correlações entre os valores obtidos para cor, turbidez, absorvância, COT e densidade de cianobactérias e os parâmetros de flotação avaliados.....	126
Tabela 11: Fator de toxicidade para as toxinas passíveis de serem identificadas neste estudo.....	141
Tabela 12: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas STX para a membrana NF-270 nas pressões 500, 1000 e 1500 kPa.	143
Tabela 13: Concentrações e porcentagens de remoção da toxina dc-GTX-2 para a membrana NF-270 nas pressões 500, 1000 e 1500 kPa.	146
Tabela 14: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas STX para a membrana NF-90 nas pressões 600, 1000 e 1500 kPa.	147
Tabela 15: Concentrações e porcentagens de remoção da toxina dc-GTX-2 e GTX-2 para a membrana NF-90 nas pressões 600, 1000 e 1500 kPa.....	148
Tabela 16: Peso molecular das variantes de STX e GTX identificadas no estudo.....	151
Tabela 17: Parâmetros analíticos avaliados na associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.....	156
Tabela 18: Concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX antes e após o tratamento pelo processo de flotação por ar dissolvido.	157

Tabela 19: Concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX no material flotado, considerando os ensaios para as membranas NF-270 e NF-90.	159
Tabela 20: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX para as membranas NF-270 e NF-90, a partir da associação dos processos de FAD e NF. ..	161
Tabela 21: Concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX obtidas após a acidificação do sistema para as membranas NF-270 e NF-90.	166

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais grupos de cianotoxinas, gêneros produtores e respectivos órgãos-alvo.....	40
Quadro 2: Usos e objetivos da flotação como operação unitária ou de pré-tratamento.	55
Quadro 3: Parâmetros analíticos avaliados e seus respectivos métodos de análise e equipamentos.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

AlCl_3	-	Cloreto de alumínio
Al_2O_3	-	Óxido de alumínio (alumina)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-	Sulfato de alumínio
<i>B</i>	-	Razão molar básica (OH/Al)
BFA	-	Bagasse Fly Ash
COT	-	Carbono Orgânico Total
dc-STX	-	Decarbamoil saxitoxina
EF	-	Eletroflotação
ETA	-	Estação de Tratamento de Água
FAD	-	Flotação por Ar Dissolvido
FAI	-	Flotação por Ar Induzido
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-	Sulfato férrico
FeCl_3	-	Cloreto férrico
G_{mr}	-	Gradiente de mistura rápida
G_f	-	Gradiente de floculação
GTX	-	Goniautoxinas
HCA	-	Hidróxicloreto de alumínio
HPLC	-	High Performance Liquid Chromatography
MIB	-	2-metil-isoborneol
M	-	Molar
mL	-	Mililitro
mg.L^{-1}	-	Miligramas por litro
mm	-	Milímetro
$\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}$	-	Metro cúbico por metro quadrado por dia
MON	-	Matéria orgânica natural
NaCl	-	Cloreto de sódio
NaOH	-	Hidróxido de sódio
Neo-STX	-	Neosaxitoxina
NF	-	Nanofiltração
nm	-	Nanômetro
pH	-	Potencial hidrogeniônico
P_a	-	Probabilidade de adesão

P_c	-	Probabilidade de colisão
P_f	-	Probabilidade de flotação
P_p	-	Probabilidade de permanência
P_{sat}	-	Pressão de saturação
PAC	-	Policloreto de alumínio
PFC	-	Policloreto férrico
ppm	-	Partes por milhão
R	-	Taxa de recirculação
RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear
RPM	-	Rotações por minuto
SDT	-	Sólidos dissolvidos totais
SST	-	Sólidos suspensos totais
STX	-	Saxitoxina
TAS	-	Taxa de aplicação superficial
T_{mr}	-	Tempo de mistura rápida
T_f	-	Tempo de floculação
T_{sat}	-	Tempo de saturação
UF	-	Ultrafiltração
UV	-	Ultravioleta
V_f	-	Velocidade de flotação
μm	-	Micrômetros

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE QUADROS	
LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES	
1. INTRODUÇÃO	24
2. DEFINIÇÃO DO TEMA	28
2.1 OBJETIVOS	28
2.1.1 Objetivo Geral	28
2.1.2 Objetivos Específicos	28
2.1.3 Estudo de Relevância.....	29
2.1.4 Justificativa	30
2.1.5 Abrangência do Tema.....	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
3.1. ÁGUA	32
3.1.1 Normas e Padrões de Potabilidade da Água Destinada ao Consumo Humano	33
3.2. CIANOBACTÉRIAS	34
3.2.1. Cianotoxinas.....	38
3.3 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	44
3.3.1 Coagulação.....	44
3.3.2 Floculação.....	47
3.3.3 Coagulantes Químicos	49
3.4. FLOTAÇÃO	54
3.4.1 Fundamentos do Processo de Flotação.....	57
3.4.2 Flotação por Ar Dissolvido	62
3.4.3 Parâmetros de Projeto Aplicados à Flotação por Ar Dissolvido.....	66
3.4.3.1 Pressão na câmara de saturação e geração de bolhas	66
3.4.3.2 Relação ar/sólidos	68
3.4.3.3 Velocidade ascensional.....	69
3.4.3.4 Taxa de recirculação e taxa de aplicação superficial.....	70

3.4.4	Aplicação da Flotação por Ar Dissolvido na Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas	71
3.5	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	73
3.5.1	Morfologia, Configuração e Transporte	75
3.5.2	Nanofiltração.....	79
4.	METODOLOGIA	84
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	84
4.1.1	Água de Estudo – Bacia Hidrográfica da Lagoa do Peri	84
4.1.2	Cultivo de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	85
4.2.3	Policloreto de Alumínio.....	85
4.1.4	Membranas de Nanofiltração	86
4.3	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	87
4.3.1	Estudo da Remoção de Cianobactérias pela Flotação por Ar Dissolvido para a Água da Lagoa do Peri	88
4.3.1.1	<i>Caracterização da água da Lagoa do Peri</i>	90
4.3.1.2	<i>Construção do diagrama de coagulação para a água da Lagoa do Peri</i>	91
4.3.1.3	<i>Influência dos parâmetros de floculação sobre a eficiência da flotação por ar dissolvido</i>	93
4.3.1.4	<i>Influência dos parâmetros de flotação sobre a eficiência da flotação por ar dissolvido</i>	93
4.3.2.1	<i>Cultivo de Cylindrospermopsis raciborskii</i>	94
4.3.2.2	<i>Construção do diagrama de coagulação para a água inoculada com cultivo de C. raciborskii</i>	96
4.3.3	Caracterização das Membranas de Nanofiltração e Avaliação da Eficiência de Remoção de Cianotoxinas	97
4.3.3.1	<i>Ensaio de permeabilidade à água</i>	99
4.3.3.2	<i>Remoção de cianotoxinas</i>	99
4.3.4	Associação dos Processos de Flotação por Ar Dissolvido e Nanofiltração.....	101
4.4	MÉTODOS ANALÍTICOS	102
4.4.1	Carbono Orgânico Total	104
4.4.2	Contagem de Células de Cianobactérias.....	104
4.4.3	Análise de Cianotoxinas	105
5.1	ESTUDO DA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS PELA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	107
5.1.1	Caracterização da Água da Lagoa do Peri.....	107

5.1.2	Construção do Diagrama de Coagulação para a Água da Lagoa do Peri	112
5.1.3	Influência dos Parâmetros de Flocculação sobre a Eficiência da Flotação por Ar Dissolvido	122
5.1.4	Influência dos Parâmetros de Flotação sobre a Eficiência da Flotação por Ar Dissolvido	125
5.1.5	Construção do Diagrama de Coagulação para a Água Inoculada com Cultivo de <i>C. raciborskii</i>	130
5.2	ESTUDO DA REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS PELA NANOFILTRAÇÃO	136
5.2.1	Ensaio de Permeabilidade à Água	136
5.2.2	Estudos Preliminares de Remoção de Cianotoxinas com as Membranas NF-270 e NF-90.....	139
5.2.2.1	<i>Resultados obtidos para a membrana NF-270</i>	141
5.2.2.2	<i>Resultados obtidos para a membrana NF-90</i>	146
5.2.2.3	<i>Avaliação do fluxo permeado das membranas de NF</i>	152
5.2.3	Associação da FAD e da NF Para Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas ..	155
5.3.2.1	<i>Remoção de saxitoxina e congêneres pela flotação por ar dissolvido</i>	156
5.3.2.2	<i>Remoção de saxitoxina e congêneres pelas membranas NF-270 e NF-90</i>	160
5.3.2.3	<i>Avaliação do fluxo permeado para as membranas NF-270 e NF-90 na associação da FAD e da nanofiltração.</i>	168
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	173
6.1.	CONCLUSÕES	173
6.2.	RECOMENDAÇÕES	177
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178
8.	APÊNDICES	192
8.1	APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS CIANOTOXINAS AVALIADAS	192
8.2.	APÊNDICE B – DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA ÁGUA DA LAGOA DO PERI.....	197

1. INTRODUÇÃO

A constante degradação ambiental, em particular dos recursos hídricos, tem contribuído para aumentar a deterioração e até mesmo a escassez deste recurso em diversos lugares do mundo. O crescimento demográfico exacerbado, aliado ao uso inadequado da água, tem resultado em inúmeros problemas de ordem ambiental, econômico e social. Um dos graves problemas observados no que diz respeito a poluição hídrica refere-se a degradação dos mananciais de abastecimento, seja pela aglomeração populacional ao redor destes ambientes, ou pela disposição indevida de resíduos nos corpos d'água, tanto doméstico como industrial. Neste contexto, o aumento da concentração de nutrientes na água, oriundos de atividades antrópicas, tem contribuído para o desequilíbrio ambiental em que se observa o crescimento desordenado da comunidade fitoplanctônica nos mananciais de abastecimento, em especial de cianobactérias, resultando na deterioração da qualidade da água e maiores dificuldades para o tratamento.

Florações de cianobactérias têm sido relatadas em todo o mundo, inclusive no Brasil, onde a presença destes organismos em ambientes aquáticos tem se intensificado. Além de proporcionarem sabor e odor desagradáveis à água, a elevada presença de cianobactérias induz a problemas operacionais nos sistemas de tratamento de água, devido as características de fluabilidade desses organismos, que são carregados para os filtros, obstruindo-os e reduzindo a eficiência do sistema. Entretanto, a principal preocupação em relação ao aumento da ocorrência de florações de cianobactérias está relacionada a capacidade de algumas espécies em produzir e liberar para o meio toxinas que podem afetar a saúde humana e de animais, repercutindo em um grave problema de saúde pública.

A função exata das cianotoxinas ainda é desconhecida, porém, acredita-se que estes compostos tenham função protetora contra herbivoria (CARMICHAEL, 1992; FREITAS, 1995). Várias espécies de cianobactérias, que comumente apresentam significativo crescimento em ambientes de água doce e estuarina, têm sido descritas como produtoras de toxinas capazes de causar a morte de animais domésticos e selvagens e problemas à saúde humana. De acordo com sua ação sobre o organismo, pode-se considerar dois tipos principais

de cianotoxinas: as neurotoxinas, que atuam sobre o sistema nervoso, podendo causar a paralisção dos músculos respiratórios; e as hepatotoxinas, que tem o fígado como órgão alvo, podendo até mesmo destruir a estrutura interna deste órgão.

A presença de cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano implica em sérios riscos à saúde pública, considerando-se que as mesmas são solúveis em água e passam facilmente pelo sistema de tratamento convencional (BRANDÃO; DOMINGOS, 2006). Estudos sobre os organismos produtores e sobre as toxinas produzidas, assim como os mecanismos de atuação destas no organismo humano, tornam-se de grande relevância quando se considera a incidência de casos de intoxicação e morte registrados em todo o mundo, inclusive no Brasil. No início de 1996, na cidade de Caruaru, em Pernambuco, foi registrado o primeiro caso comprovado de grave hepatotoxicose seguida de morte em mais de 50 pacientes renais crônicos, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise. Este incidente contribuiu para que as cianotoxinas fossem incluídas no padrão de potabilidade brasileiro na Portaria n° 1469/2000, do Ministério da Saúde, substituída posteriormente pela Portaria n° 518/2004 (MELO, 2006). Pela legislação, as instituições responsáveis pelo tratamento e distribuição da água para consumo, devem monitorar a ocorrência de cianobactérias e cianotoxinas nos mananciais de abastecimento, de forma a implementar medidas mitigadoras ou corretivas. A Portaria n° 518/2004, institui limite de concentração para a microcistina em $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas de abastecimento e recomenda limite de $15,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para cilindropermopsina e saxitoxina e congêneres, respectivamente.

Tanto a cilindropermopsina como a saxitoxina são produzidas pela cianobactéria *Cylindropermopsis raciborskii*, cuja presença tem se tornado cada vez mais freqüente em reservatórios de diversas regiões do país. Esta espécie de cianobactéria apresenta capacidade altamente invasora, ocorrendo em corpos de água de todo o mundo, em habitats de diferentes características e com florações de elevada densidade (MELO FILHO, 2006). As toxinas produzidas são consideradas extremamente agressivas, como no caso da saxitoxina e congêneres, também conhecida como “veneno paralisante de moluscos”, que atua no sistema neuromuscular, e a cilindropermopsina, alcalóide com ação deletéria no fígado e nos rins.

A necessidade de processos que permitam a remoção dos referidos organismos e, conseqüentemente, das toxinas por estes produzidos, é evidente. Os processos convencionais de tratamento de águas, envolvendo normalmente as etapas de coagulação, floculação,

sedimentação e filtração, se mostram eficientes na remoção de cianobactérias, mas apresentam problemas de ordem operacional quando de sua presença. Além disso, deve-se considerar que longas carreiras de filtração podem resultar na lise celular das cianobactérias e conseqüente liberação de toxinas para a água. A flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido estudada e, como para outros fins a que é proposta, se apresenta viável com relação a remoção de células intactas de cianobactérias quando comparada ao processo de sedimentação. A FAD, difundida principalmente em novas estações e para o tratamento de águas provenientes de ambiente eutrofizado, atua basicamente pela introdução de minúsculas bolhas de ar na água, que ao se agregarem aos flocos formados inicialmente pelos processos de coagulação/floculação, causam a flutuação destes para a superfície, de onde são continuamente removidos. A essa característica de remoção contínua pode-se atribuir uma vantagem da flotação em relação à sedimentação, considerando os possíveis danos causados à parede celular das células pelos coagulantes em um longo período de contato, o que poderia aumentar a probabilidade da liberação das toxinas para o meio (OLIVEIRA, 2005).

Embora tanto o processo de sedimentação como o de flotação, independente dos problemas operacionais relacionados, possam permitir a remoção das células de cianobactérias, estes processos são considerados pouco eficientes em relação à remoção de cianotoxinas, apresentando valores baixos ou inexistentes de remoção. Nesse contexto, diversos estudos têm sido realizados e novos processos são investigados visando à formação de barreiras seguras para a remoção de cianotoxinas em águas de abastecimento, de forma a permitir que os riscos à saúde sejam minimizados.

A tecnologia de filtração por membranas, muito estudada atualmente, tem revelado resultados satisfatórios, sendo incentivada a sua adoção aos processos de tratamento convencionais. Dentre os processos de separação por membranas, a nanofiltração (NF) tem sido evidenciada como uma tecnologia viável para a remoção de cianotoxinas, apresentando resultados bastante satisfatórios, com elevados índices de remoção, normalmente completa, destes contaminantes. Por apresentar baixa porosidade, entre 0,001 e 0,01 μm (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001), as membranas de nanofiltração tornam-se capazes de reter compostos moleculares de 200 a 1.000 Da, valores em que se inclui grande parte das cianotoxinas, como a microcistina-LR e a dc-STX, que apresentam peso molecular médio de 980 Da e 258 Da, respectivamente. Uma das características atribuídas à nanofiltração, assim como para as demais técnicas de filtração em membranas, no entanto, é a necessidade da existência de um sistema de pré-tratamento,

devido a suscetibilidade da membrana a obstrução dos poros quando da presença de elevada concentração de partículas, matéria orgânica e mesmo organismos, na água a ser tratada.

Considerando a eficiência da FAD na remoção de células de cianobactérias e as características de remoção de cianotoxinas atribuídas à nanofiltração, torna-se viável a associação destes processos para o tratamento de águas oriundas de mananciais de abastecimento que apresentem características de eutrofização. Considerando-se ainda, a presença de uma vasta comunidade fitoplanctônica, e em particular, de diferentes espécies de cianobactérias na água da Lagoa do Peri, manancial utilizado como fonte de abastecimento de água potável para a costa leste/sul da Ilha de Santa Catarina, o estudo torna-se mais abrangente do ponto de vista de melhoria da qualidade da água tratada, em função do processo empregado, uma vez que o sistema atualmente utilizado na ETA (filtração direta de escoamento descendente) apresenta dificuldades operacionais em virtude da presença destes organismos. A partir desta premissa, o presente trabalho propõe-se a investigar a eficiência da associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, em escala laboratorial, para o tratamento da água da Lagoa do Peri, considerando aspectos ambientais locais e condições atípicas, elevada concentração de cianobactérias e cianotoxinas na água a ser tratada, de forma a demonstrar a viabilidade para uma possível associação destes processos ao sistema já estabelecido.

2. DEFINIÇÃO DO TEMA

2.1 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo geral, avaliar a eficiência de remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de manancial utilizados para abastecimento público por meio dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.

2.1.2 Objetivos Específicos

Em análise mais específica, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência da flotação por ar dissolvido na remoção de cianobactérias, em especial da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*, presentes em águas destinadas ao abastecimento;
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros de projeto de floculação e flotação sobre a eficiência da flotação por ar dissolvido, e o uso do policloreto de alumínio como coagulante.
- Analisar a eficiência da flotação por ar dissolvido quanto ao tratamento de águas com maior concentração de células, simulando uma situação de floração;
- Avaliar a potencialidade da nanofiltração na remoção de cianotoxinas, empregando-se as membranas NF-270 e NF-90 e em função de diferentes pressões de trabalho;
- Analisar a eficiência dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, quando adotados como uma seqüência de tratamento, visando à remoção conjunta de cianobactérias e cianotoxinas.

2.1.3 Estudo de Relevância

Visando contextualizar os assuntos abordados, foi realizado um levantamento bibliográfico a partir das palavras-chave inicialmente determinadas (cianobactérias, cianotoxinas, flotação por ar dissolvido e nanofiltração). Para tanto, foram consultadas diferentes bases textuais, nacionais e internacionais, com o objetivo de compilar informações e dados pertinentes ao estudo proposto de forma a permitir o início da contextualização bibliográfica da dissertação e a observação de sua relevância no âmbito acadêmico. A Tabela 1 indica os resultados obtidos no estudo de relevância, tendo sido utilizado para a pesquisa a busca textual das palavras-chave (cianobactérias (A), cianotoxinas (B), flotação por ar dissolvido (C) e nanofiltração (D)) individualmente e em combinações entre si, estando incluídos nesta compilação, artigos científicos, trabalhos acadêmicos de mestrado e doutorado e demais obras relevantes. Nesta primeira avaliação, como pode ser observado, verificou-se que a busca por todas as palavras-chave simultaneamente resultou em número de obras muito pequeno ou mesmo nulo para a maioria das bases de dados consultadas, o que permite indicar que a realização do estudo proposto mostra-se inovador.

Tabela 1: Quadro indicativo do estudo de relevância realizado para a contextualização bibliográfica da dissertação.

BASE DE DADOS		A	B	C	D	A+B	A+C	A+D	B+C	B+D	C+D	A+B+C+D
LOCAL	PPGEA	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PERGAMUM	5	2	3	3	2	0	0	0	0	0	0
NACIONAL	CAPES (BDTD)	34	7	26	5	7	1	0	1	0	0	0
	GOOGLE ACADÊMICO	432	81	196	76	71	20	6	11	4	25	2
	SCIELO ⁽¹⁾	24	2	2	1	2	0	0	0	0	0	0
INTERNACIONAL	SCIENCE DIRECT ⁽²⁾	2767	62	183	1339	45	3	3	1	3	1	3
	WEB OF SCIENCE ⁽³⁾	3865	126	184	1448	102	2	4	1	4	1	1
	PORTAL DA PESQUISA ⁽⁴⁾	36512	489	1051	2630	190	5	9	0	3	3	0
	SCOPUS ⁽²⁾	2735	31	286	1295	6	1	0	0	2	0	0
	SCIRUS ⁽²⁾	21420	365	2411	3871	315	82	21	9	14	80	6
	REPIDISCA ⁽¹⁾	143	4	37	51	3	0	0	0	0	0	0
	GOOGLE SCHOLAR	21400	472	4830	2500	435	143	44	22	13	137	0
	GOOGLE FRANCE ⁽⁵⁾	14300	698	711	2510	481	40	135	13	9	34	0

2.1.4 Justificativa

Este trabalho se insere como parte integrante de um grupo de trabalhos já realizados ou em andamento no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), cujo objetivo está relacionado à caracterização da comunidade fitoplanctônica da Lagoa do Peri, manancial de abastecimento de água, e a avaliação e aplicação de processos de tratamento viáveis na remoção de cianobactérias e cianotoxinas. O presente estudo se insere ainda, na continuidade de estudos realizados pelo Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) quanto a utilização da tecnologia de membranas, neste caso da nanofiltração, considerando neste estudo a sua aplicação para o tratamento de águas para fins de abastecimento. Dessa forma, este estudo se justifica no intuito de verificar a eficiência da associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, como seqüência de tratamento de águas provenientes de ambiente com características de eutrofização, de forma a contribuir para o aperfeiçoamento total ou parcial dos sistemas de tratamento de água convencionais existentes ou até mesmo na substituição destes.

O aumento nas ocorrências de florações de cianobactérias em diversos mananciais de abastecimento em todo o país, assim como a preocupação com a potencialidade das toxinas produzidas por estes organismos, remete a estudos de processos que sejam eficazes na remoção destes compostos em sistemas de tratamento de água. As razões para tais observações incluem as leis cada vez mais rígidas e o despertar da sociedade para a necessidade de melhorias no que tange a saúde pública, visto a necessidade de sistemas capazes de impedir a contaminação da água e, conseqüentemente, de seus consumidores. Neste sentido, o estudo tem como pretensão atender, principalmente, aos requisitos exigidos pela Portaria Nº. 518/2004 do Ministério da Saúde, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano, assim como seus requisitos de potabilidade, com particular interesse em relação à quantificação de cianobactérias e seus metabólitos como padrões de qualidade da água destinada ao abastecimento público.

A presença de diferentes espécies de algas e cianobactérias na água da Lagoa do Peri, manancial utilizado como fonte de abastecimento de água potável na costa leste/sul da Ilha de Santa Catarina, faz com que o presente estudo seja relevante, uma vez que o sistema atualmente utilizado tem se apresentado pouco eficiente quanto à remoção destes organismos,

normalmente presentes em grande quantidade na água a ser tratada, e das cianotoxinas potencialmente liberadas durante o tratamento. Nesse sentido, a relevância deste estudo em nível social está diretamente relacionada à melhoria na qualidade da água fornecida, em atendimento aos padrões de potabilidade exigidos e às questões de saúde pública da população atendida.

2.1.5 Abrangência do Tema

O tema proposto tem como abrangência o estudo da eficácia dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, respectivamente, como forma de melhoria dos processos de tratamento de água já existentes ou da inserção de novas tecnologias destinadas a essa finalidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os assuntos pertinentes à compreensão do estudo proposto. Em função dos objetivos, será realizada uma contextualização sobre cianobactérias e cianotoxinas, assim como os processos de tratamento propostos, flotação por ar dissolvido e nanofiltração, sendo abordados, dentro desse contexto, outros tópicos relevantes à compreensão do estudo.

3.1. ÁGUA

A crescente preocupação com a disponibilidade mundial da água vem exigindo uma nova consciência em relação à utilização deste recurso (SANTOS; POLEDNA, 2005). Hoje, o mau uso, aliado à crescente demanda, vem preocupando especialistas e autoridades no assunto, pelo evidente decréscimo da disponibilidade de água limpa em todo o planeta.

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), o Brasil detém cerca de 12% da reserva mundial de água doce, sendo que desse total, 80% encontra-se na região Amazônica e os 20% restantes estão distribuídos nas regiões de maior concentração demográfica, com cerca de 95% da população. Embora o país apresente uma disponibilidade hídrica privilegiada, a situação é preocupante e merece atenção permanente. De forma geral, os principais problemas que envolvem a escassez dos recursos hídricos estão associados ao crescimento exacerbado da população, à demanda setORIZADA pela água, principalmente considerando-se o setor industrial e agrícola, assim como a constante degradação dos mananciais de abastecimento. A concentração da população em determinadas regiões, cidades e áreas metropolitanas é um dos principais aspectos responsáveis pela poluição das águas, assim como cargas poluidoras oriundas de indústrias ou ambientes agrícolas. A deposição destas cargas poluidoras nos ambientes aquáticos causa um enriquecimento artificial do ecossistema através do aumento das concentrações de nutrientes na água, principalmente de compostos nitrogenados e

fosfatados, resultando no aumento da produção biológica em rios, lagos e reservatórios (BRASIL, 2003).

Dentre os vários usos da água, o abastecimento é considerado o fim mais nobre e prioritário para a sobrevivência do homem e de muitas espécies. Neste sentido, diferentes técnicas de tratamento têm sido avaliadas de forma a tornar este recurso disponível e com a qualidade necessária para o consumo.

3.1.1 Normas e Padrões de Potabilidade da Água Destinada ao Consumo Humano

A qualidade da água pode ser representada por meio de diversos parâmetros, que traduzem as suas principais características físicas (cor, turbidez, temperatura), químicas (pH, alcalinidade, matéria orgânica) e biológicas (coliformes). As características físicas, químicas e biológicas das águas naturais, bem como as que devem ter a água fornecida ao consumidor ou a outro fim determinado, irão influir no grau de tratamento a ser atribuído.

A Portaria Nº. 518/ 2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Considera-se água potável a água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde. Toda a água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade e está sujeita à vigilância da qualidade da água.

A atividade de vigilância da qualidade da água para consumo humano envolve uma série de cuidados, desde a avaliação do grau de risco que os sistemas representam à saúde pública em função da origem da água, do tratamento empregado e dos procedimentos adotados em todo o processo, até a verificação de queixas e denúncias realizadas por consumidores em relação à qualidade da água fornecida. Os responsáveis pela vigilância da qualidade da água devem avaliar criteriosamente o potencial de risco apresentado pela água consumida pela população e desencadear medidas corretivas e preventivas para que o sistema recupere ou mantenha as condições de segurança.

3.2. CIANOBACTÉRIAS

Cianobactérias são microrganismos procariontes fotossintéticos, conhecidos popularmente como cianofíceas ou algas azuis, por apresentarem algumas características pertinentes às bactérias e outras às algas. As cianobactérias são similares às algas em tamanho, e diferentemente de outras bactérias, contêm pigmentos que lhes possibilita a realização da fotossíntese (WHO, 1998). Conforme destaca Chorus e Bartram (1999), a maioria das cianobactérias é fotoautotrófica aeróbia, sendo necessário, portanto, apenas água, CO₂, substâncias inorgânicas e luz para sua manutenção, sendo a fotossíntese seu principal modo de metabolismo energético. Em ambientes naturais, no entanto, é conhecido que algumas espécies são capazes de sobreviver longos períodos em completa escuridão. Lavoie et al. (2007) destacam ainda que, embora as cianobactérias se proliferem normalmente em ambientes aeróbios, estas são igualmente capazes de sobreviver em condições de anaerobiose.

Ao contrário da maioria das algas, muitas espécies de cianobactérias podem se acumular na superfície da água, formando escumas, frequentemente denominadas “blooms”, apresentando densidade de células extremamente elevada (WHO, 1998). Resultante do aumento de nutrientes, nomeadamente nitrogênio e fósforo, no ambiente, a ocorrência de “blooms” ou florações tem sido observada com frequência em todas as regiões, temperada, tropical e subtropical. Como destaca Sant’Anna et al. (2008), espécies planctônicas de cianobactérias são intensivamente favorecidas pelas condições ambientais resultantes do processo de eutrofização, tais como, a baixa transparência da água, altos valores de pH (entre 6 e 9) e concentração de nutrientes, elevada temperatura da água (25 a 30 °C) e luminosidade, principalmente em regiões tropicais.

As cianobactérias apresentam características ecológicas que lhes permitem colonizar a maior parte dos habitats, aquáticos ou terrestres, podendo ser livres ou viver em simbiose com outros organismos. Um grande número destes organismos pode se adaptar a ambientes extremos (geleiras, fontes quentes, cinzas vulcânicas), em baixo valor de pH (em torno de 4), e em elevada ou reduzida luminosidade. No meio aquático, podem ser planctônicas, vivendo em suspensão na coluna d’água, ou bentônicas, quando se desenvolvem fixas ao sedimento (FRANÇA, 2006). Morfológicamente, as cianobactérias podem ser encontradas na forma unicelular, colonial e filamentosa. Suas células podem apresentar-se esféricas, cúbicas,

ovóides, cilíndricas, ou mesmo sem forma definida, formando filamentos simples ou com ramificações e colônias com diferentes arranjos. Algumas espécies podem apresentar ainda células vegetativas diferenciadas, como os heterocitos, que tem como função a fixação do nitrogênio atmosférico, e os acinetos, que podem ser caracterizados como esporos de resistência, normalmente presentes quando da ocorrência de desequilíbrio nas condições ambientais, além de serem capazes de estocar substâncias de reserva (MENDONÇA, 2005).

O sucesso competitivo das cianobactérias em relação a outras espécies é baseado em estratégias fisiológicas e adaptativas ecologicamente (SANT'ANNA et al., 2008). São reconhecidos neste sentido, a capacidade de várias espécies de cianobactérias em ajustar sua fluutuabilidade, por meio de vesículas de gás, buscando condições do meio mais favoráveis ao seu crescimento, principalmente em relação a intensidade luminosa; a afinidade destes organismos com fósforo e nitrogênio, dois nutrientes geralmente limitantes no crescimento; a capacidade em armazenar importantes quantidades de fósforo para posterior utilização, e de certas espécies em fixar o nitrogênio atmosférico (ROBERT; TREMBLAY; DeBLOIS, 2005). Em condições limitadas de nitrogênio, mas com outros nutrientes disponíveis, o crescimento e a reprodução das cianobactérias são possibilitados, o que favorece a floração de tais espécies em ambientes de água doce e em ambientes marinhos (OLIVEIRA, 2005; MELO, 2006).

De acordo com Sant'Anna et al. (2008), um dos ecossistemas mais favoráveis à expansão das florações de cianobactérias no Brasil são os reservatórios de água que são, em geral, rasos e facilmente eutrofizados, além de apresentarem longos tempos de retenção. Tais fatores, segundo Brasil (2003), intensificam a ocorrência de florações no país, uma vez que a maioria dos reservatórios de água apresenta tais características durante grande parte do ano. Esse aumento nas ocorrências de floração resulta em diferentes impactos ambientais, sociais e econômicos, além de ser um grave problema de saúde pública, uma vez que alguns grupos de cianobactérias podem produzir toxinas altamente potentes, conhecidas como cianotoxinas, além de metabólitos que causam sabor e odor, alterando as características organolépticas da água (BRANDÃO; DOMINGUES, 2006). Segundo Jayatissa et al. (2006), a literatura reporta a existência de mais de 100 espécies de cianobactérias, organizadas em 40 gêneros, capazes de produzir substâncias tóxicas, sendo várias dessas espécies capazes de formar florações. No entanto, nem todas as espécies são toxicogênicas e nem todas as florações tendem a ser tóxicas. Esta condição é definida por uma série de fatores, como baixa concentração de toxina

e de biomassa na floração, variação na sensibilidade das espécies animais, quantidade consumida pelo animal, sexo e idade do mesmo e a quantidade de outros alimentos presentes no intestino do organismo alvo (CARMICHAEL, 2001). Conforme descrito por Hitzfeld, Hoger e Dietrich (2000), concentrações superiores a 10^6 cél.L⁻¹ seriam suficientes para caracterizar a ocorrência de uma floração. Yunes et al. (2003) citam como espécies nocivas formadoras de florações a *Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Microcystis aeruginosa*, *Nodularia spumigena* e *Planktothrix agardhii*.

Nas últimas décadas, a identificação de florações de cianobactérias tem sido mais pronunciada em diversas regiões do país, em parte pela maior degradação ambiental, oriunda de atividades humanas e da ocupação desordenada, e em parte pela maior preocupação em relação a ocorrência destes eventos por parte da comunidade científica. Florações em mananciais de abastecimento têm sido cada vez mais comuns. Yunes (2003b) destaca ocorrências de florações de *Microcystis aeruginosa* na Lagoa dos Patos (RS – segundo maior manancial natural do Brasil) registradas desde 1987. De acordo com o autor, normalmente as épocas de florações coincidem com o maior consumo de água, o que dificulta o tratamento e coloca em dúvida a sua eficiência quanto a remoção das células e das toxinas livres. Embora florações de *Microcystis* sejam mais relatadas, a espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* tem sido reportada em uma série de eventos de floração. Molica et al. (2002), destacam a predominância deste organismo durante o período de Novembro de 1997 a Outubro de 1998 no reservatório de Tabocas, em Pernambuco, tendo ocorrido uma floração massiva de Julho de 1998 a Outubro de 1998. Outras ocorrências no Estado foram igualmente registradas. Yunes (2003b) também destaca florações de *C. raciborskii* no Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul, em 1999, tendo sido identificada a presença de neurotoxinas na água. O autor, em seu estudo, indica algumas ocorrências de florações nos Estados do Rio Grande do Sul e Paraná, durante o período de 1994 e 2002. Sant’Anna et al. (2008) realizaram uma avaliação das ocorrências de diversas espécies de cianobactérias no Brasil, considerando as regiões tropical e subtropical do país e observaram que a região tropical apresenta menor biodiversidade de cianobactérias tóxicas (14 espécies) se comparado a região subtropical (27 espécies). Os autores concluíram ainda, que as cianobactérias *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* são as espécies tóxicas mais encontradas, ocorrendo em diferentes partes das áreas tropical e subtropical. Estudo realizado por Sant’Anna e Azevedo (2000), de acordo com

dados da literatura, indicam com maiores detalhes os locais e características das espécies de cianobactéria potencialmente tóxicas encontradas no Brasil.

Como mencionado anteriormente, a predominância da espécie *C. raciborskii* tem sido relatada com mais frequência nos eventos de floração em diferentes regiões. Observada inicialmente em ambientes tropicais, devido a sua afinidade por temperaturas elevadas, esta espécie tem também sido encontrada em ambientes temperados, o que demonstra sua capacidade adaptativa e competitiva. No Brasil, florações de *C. raciborskii* têm sido identificadas em diversas regiões e se caracterizam pela dominância em sistemas tropicais eutróficos rasos (MELO FILHO, 2006). Conforme destacado por Oliveira (2005), embora possam ser dominantes durante todo o ano, esses organismos são mais comumente encontrados em períodos geralmente secos e de baixa pluviosidade, o que favorece sua predominância em ambientes restritos. Bittencout-Oliveira e Molica (2003) relacionam, em seu estudo, Estados brasileiros em que foram identificadas a presença desta espécie em mananciais de abastecimento. Bouvy et al. (2002), avaliaram 39 reservatórios de água localizados na região semi-árida do nordeste do Brasil, e verificaram dominância da *C. raciborskii*, em mais de 80% dos casos, em 10 reservatórios e de mais de 50% em 17 reservatórios estudados.

Dentre suas estratégias adaptativas, a *C. raciborskii* apresenta resistência a herbivoria, tolerância a baixa intensidade luminosa e altas concentrações iônicas (OLIVEIRA, 2005), além da capacidade de fixar nitrogênio atmosférico, o que favorece sua dominância sobre outras espécies desprovidas de heterocitos. A *C. raciborskii* tipicamente não forma florações na superfície da água, e a densidade máxima de células ocorre entre 2 e 3 metros abaixo da superfície, sendo de difícil detecção. Outra peculiaridade atribuída a *C. raciborskii* é o fato desta não produzir compostos orgânicos voláteis, tais como geosmina e MIB, que causam sabor e odor à água e são comumente associados às florações algais (JONES; SAUTER, 2005). Comparada a outras cianobactérias, a *C. raciborskii* é extremamente pequena, apresentando filamentos (tricomas) com cerca de 2 a 3 µm de largura e comprimento bastante variáveis, oscilando entre 10 e 120 µm (JONES; SAUTER, 2005). A similaridade entre os morfotipos, outras espécies de *Cylindrospermopsis* e mesmo outras cianobactérias, tornam sua identificação mais dificultada.

Diversos autores têm contextualizado as características predominantes da *C. raciborskii*, assim como suas ocorrências em diversas regiões do mundo (MOLICA et al., 2002; DYBLE;

PAERL; NEILAN, 2002; BITTENCOURT-OLIVEIRA; NEILAN et al., 2003; TUCCI; SANT'ANNA, 2003; BRIAND et al., 2004; CHONUDOMKUL et al., 2004; JONES; SAUTER, 2005; DUFOUR et al., 2006; BERGER et al., 2006; MOHAMED, 2007; DVOŘÁK; HAŠLER, 2007). A elevada competitividade em ambientes eutrofizados e a capacidade de formação de florações e produção de diferentes cianotoxinas tem aumentado o interesse de pesquisadores a respeito desta espécie.

3.2.1. Cianotoxinas

Cianotoxinas são metabólitos secundários produzidos por cianobactérias e classificadas de acordo com o órgão, tecido, célula ou sistema fisiológico primeiramente afetado por sua ação quando introduzidas no corpo do animal (MARTINSA et al., 2005). Como destaca Melo Filho (2006), a função exata das cianotoxinas é desconhecida, devendo, no entanto, apresentar alguma função biológica importante às cianobactérias, tais como, defesa contra herbivoria, relações simbióticas e excreção de produtos indesejáveis.

As cianotoxinas são normalmente classificadas em três grupos funcionais: hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas. Em sistemas aquáticos, com exceção da citotoxina cilindropermopsina, a maioria delas encontra-se no interior das células e podem ser liberadas a partir da lise destas. Algumas toxinas são caracterizadas por sua ação rápida, causando a morte por parada respiratória poucos minutos após a exposição (alcalóides ou organofosforados neurotóxicos). Outras atuam mais lentamente, como os peptídeos alcalóides hepatotóxicos (AZEVEDO, 1998).

Conforme descrito por Chorus e Bartram (1999), estudos de ocorrência, distribuição e frequência das cianotoxinas foram conduzidos em vários países durante a década de 1980 utilizando-se bioensaios com ratos, mas os métodos analíticos adequados para a determinação quantitativa da toxina somente passaram a estar disponíveis no final da respectiva década. A partir de então, os estudos realizados para análises de cianotoxinas têm aumentado, e os resultados obtidos indicam que as neurotoxinas são geralmente menos comuns, exceto em alguns países onde estas toxinas foram consideradas a causa letal por envenenamento animal, contrastando com as hepatotoxinas, que são mais comuns e causam, primariamente, danos no fígado.

As hepatotoxinas podem ser consideradas as cianotoxinas mais importantes, tanto por sua abundância na natureza quanto pela elevada toxicidade que estas podem apresentar (QUESADA; CARRASCO; CIRÉS, [ca. 2006]). Essas toxinas podem causar a morte de vertebrados em períodos curtos de tempo, poucas horas ou dias, devido à ocorrência de hemorragias intra-hepáticas e choque hipovolêmico (diminuição do volume sanguíneo) (AZEVEDO, 1998), sendo considerada a causa mais comum de intoxicação por cianobactérias. Das hepatotoxinas mais conhecidas, destacam-se as microcistinas e as nodularinas, classificadas como peptídeos cíclicos e tendo como principais produtores os gêneros *Microcystis* e *Nodularia*, respectivamente, e a cilindrospermopsina, tendo como principal produtor a espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*. Classificada como um alcalóide hepatotóxico, a cilindrospermopsina pode causar danos aos rins, pulmão e coração, sendo considerada ainda, uma cianotoxina genotóxica e suspeita de apresentar propriedade carcinogênica (BRASIL, 2003; RÜCKER et al., 2007).

As substâncias do grupo das neurotoxinas agem rapidamente e se manifestam causando a paralisação do músculo esquelético e do músculo respiratório, causando a morte por parada respiratória poucos minutos após a exposição (AZEVEDO, 1998). Dentre as neurotoxinas mais conhecidas, tem-se a anatoxina-a, a anatoxina-a(s) e a saxitoxina e seus congêneres, também conhecidos como “veneno paralisante de molusco” (PSP) e provoca o bloqueio dos canais de sódio na membrana dos neurônios. Os principais gêneros produtores são: *Anabaena*, *Aphanizomenon* e *Cylindrospermopsis*. As dermatotoxinas ou toxinas irritantes ao contato, por sua vez, se caracterizam como uma cianotoxina alcaloidal, cujo mecanismo de intoxicação se dá pelo contato com os filamentos de cianobactérias ou pelo contato com os lipopolissacarídeos (LPS) da membrana. As dermatotoxinas podem ser produzidas pelos gêneros *Lyngbya*, *Oscillatoria* e *Schizothrix*.

No Quadro 1 são indicados os principais grupos de cianotoxinas, gêneros produtores e órgão-alvo.

Grupo de Cianotoxina	Gênero Produtor	Órgão-Alvo
Peptídeos cíclicos		
▪ Microcistinas (MCYS)	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix, Oscillatoria, Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis, Aphanocapsa</i>	Fígado, rins
▪ Nodularinas	<i>Nodularia</i>	Fígado
Alcalóides		
▪ Cilindropermopsina (CYN)	<i>Cylindropermopsis, Umezakia, Aphanizomenon</i>	Fígado, rins
▪ Anatoxina-a (ANTX)	<i>Anabaena, Planktothrix, Oscillatoria, Aphanizomenon, Cylindropermopsis</i>	Sinapse nervosa
▪ Anatoxina-a(s) (ANTX-S)	<i>Anabaena, Planktothrix</i>	Sinapse nervosa
▪ Saxitoxinas (STXs)	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lynglya, Cylindropermopsis, Planktothrix</i>	Axônios nervosos
Lipopolissacarídeos (LPS)	Todos	Irritante potencial: afeta qualquer tecido exposto

Quadro 1: Principais grupos de cianotoxinas, gêneros produtores e respectivos órgãos-alvo.
Fonte: Adaptado de Melo Filho, 2006.

Conforme destaca Brandão e Domingos (2006), a presença de cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano implica em sérios riscos à saúde pública, considerando que as mesmas são solúveis em água e passam facilmente pelo sistema de tratamento convencional, sendo de importância extrema que se realize o monitoramento ambiental de sua densidade e dos níveis de cianotoxinas nas águas e nas células. A legislação brasileira estabelece concentrações máximas de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para microcistina e recomenda análise adicional de cilindropermopsina e saxitoxina, para as quais sugere limites de 15 e $3 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Considerando o monitoramento das cianotoxinas, a legislação brasileira estabelece que:

“Sempre que o número de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, exceder 20.000 células.mL⁻¹ (2mm³.L⁻¹ de biovolume) (...) será exigida a investigação semanal de cianotoxinas na água na saída do tratamento e nas entradas (hidrômetros) das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis, sendo que a análise de cianotoxinas poderá ser dispensada quando não houver comprovação de toxicidade na água bruta por meio da realização semanal de bioensaios em camundongos”.

Considerando o efeito tóxico das cianotoxinas, na Tabela 2 são indicadas doses letais para cianotoxinas associadas a incidentes tóxicos com humanos ou animais a partir da administração intraperitoneal em camundongos.

Tabela 2: Fontes e toxicidade aguda para diferentes cianotoxinas.

Toxina	DL ₅₀ (µg.kg ⁻¹)	População natural – gênero dominante
Anatoxina-a	250	<i>Anabaena</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermum</i> , <i>Planktothrix</i>
Homoanatoxina-a	250	<i>Planktothrix</i>
Anatoxina-a (S)	40	<i>Anabaena</i>
Saxitoxinas	10 a 30	<i>Aphanizomenon</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Lyngbya</i>
Microcistina	25 a ~1000	<i>Microcystis</i> , <i>anabaena</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Anabaenopsis</i> , <i>Hapalosiphon</i>
Nodularina	30 a 50	<i>Nodularia</i>
Cylindrospermopsina	200 a 2100	<i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Raphidiopsis</i> , <i>Umezakia</i>

Fonte: modificado de Codd; Morrison; Metcalf, 2005.

No Brasil, a análise de saxitoxina e congêneres em amostras de água para consumo humano têm sido intensificadas, considerando a maior incidência de gêneros produtos destas toxinas, nomeadamente o gênero *Cylindrospermopsis*, em diversos mananciais de abastecimento, desde a região Nordeste até a região sul do país (BRASIL, 2003). De acordo com a mesma fonte, em muitos reservatórios, inclusive alguns recém-construídos, este gênero mostra-se dominante, atingindo número de células acima dos limites máximos aceitáveis.

Como descrito por Chorus e Bartram (1999), as saxitoxina e congêneres constituem um grupo de alcalóides neurotóxicos carbamatos que podem ser não sulfatados (saxitoxina – STX), com um único grupamento sulfato (goniautoxinas – GTX) ou com dois grupamentos sulfato (C-toxinas). Além dessas toxinas, variantes com estrutura decarbamoil (dc-STX e dc-GTX) e novas toxinas também são identificadas. A saxitoxina e congêneres, também denominada “veneno paralisante de moluscos” (PSP), são bem conhecidas no contexto marinho como produtos de dinoflagelados, alga marinha que causa o fenômeno da “maré vermelha”. Neste ambiente, estas toxinas se acumulam nos tecidos dos mariscos, causando o envenenamento quando mariscos contaminados são consumidos (CODD, 2000). No entanto, como destaca Haider et al. (2003), as saxitoxinas têm sido igualmente detectadas em água doce, em

concentrações relevantes, sendo produzidas por diversas cianobactérias, como a *Anabaena flos-aquae*, *Anabaena circinalis*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Lyngbya wollei*. De acordo com Codd (2000), cerca de 20 variantes de saxitoxina já teriam sido descritas até a referida data.

Na Figura 1 e na Tabela 3, tem-se representada a estrutura química geral das toxinas paralisantes e os tipos já caracterizados a partir de diferentes cepas de cianobactérias. Maiores detalhes sobre a estrutura química da saxitoxina e congêneres, suas funções e demais características, podem ser encontrados em Llewellyn (2006).

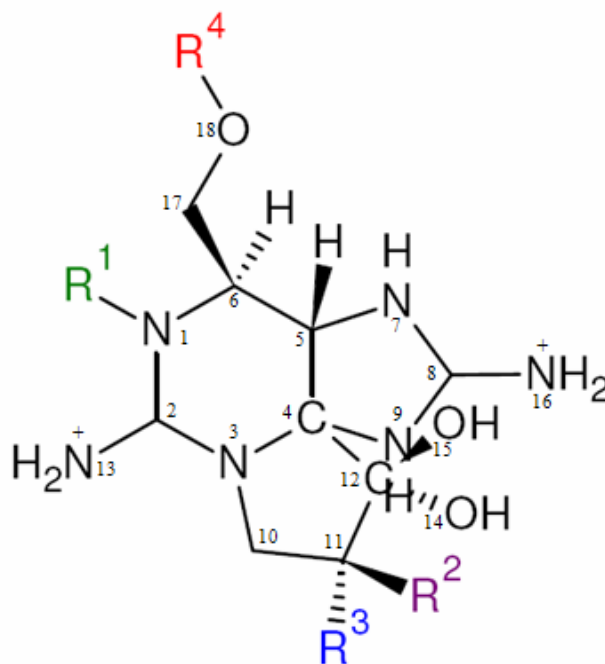


Figura 1: Estrutura química das toxinas paralisantes (adaptado de SCHRAMM, 2008).

A toxicidade das toxinas paralisantes é variada, sendo a saxitoxina considerada a toxina mais potente. Quando da análise da concentração de toxinas paralisantes, deve-se considerar o fator de toxicidade atribuído a cada variante, cujo valor será expresso em termos de μg de eq-STX.L⁻¹. Esse valor será obtido comparando-se a toxicidade de cada variante detectada com o seu respectivo fator de toxicidade, como indicado na Equação 1 (MELO FILHO, 2006). Na Tabela 3, exposta anteriormente, são indicados os fatores de toxicidade atribuídos às variantes das toxinas relacionadas.

$$Eq.STX = \sum_{i=1}^n C_i x T_i \quad (Eq. 1)$$

em que: C_i é a concentração da toxina ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e T_i o fator de toxicidade.

Tabela 3: Estrutura química geral e toxicidade das toxinas paralisantes.

Toxina	Grupos químicos variáveis nas toxinas paralisantes				Peso molecular	Fator de toxicidade
	R1	R2	R3	R4		
STX	H	H	H		301	1,00
Neo-STX	OH	H	H		317	0,92
GTX-1	OH	H	OSO ₃ ⁻	H ₂ N-CO	412	0,99
GTX-2	H	H	OSO ₃ ⁻	Carbamoil	396	0,36
GTX-3	H	OSO ₃ ⁻	H		396	0,64
GTX-4	H	OSO ₃ ⁻	H		412	0,73
GTX-5	H	H	H		380	0,06
GTX-6	OH	H	H		396	-
C3	OH	H	OSO ₃ ⁻	O ₃ S-NH-COO	492	0,01
C1	H	H	OSO ₃ ⁻	N-sulfo-carbamoil	476	< 0,01
C2	H	OSO ₃ ⁻	H		476	0,10
C4	OH	OSO ₃ ⁻	H		492	0,06
dc-STX	H	H	H		258	0,51
dc-Neo	OH	H	H		274	-
dc-GTX-1	OH	H	OSO ₃ ⁻	H	369	-
dc-GTX-2	H	H	OSO ₃ ⁻	Decarbamoil	353	0,65
dc-GTX-3	H	OSO ₃ ⁻	H		353	0,75
dc-GTX-4	OH	OSO ₃ ⁻	H		369	-

Fonte: adaptado de Hallegraeff; Anderson; Cembella, 2002.

Considerando a estrutura química básica das toxinas paralisantes, pode-se esperar que ocorra, em determinadas condições, uma possível transformação de uma variante em outras. Como descrito por Jones e Negri (1997), quando em temperatura ambiente e no escuro, as toxinas paralisantes tendem a sofrer uma série de lentas reações de hidrólise química, que resultam na modificação de sua estrutura química. As C-toxinas perdem seu grupamento N-carbamoilsulfato e se transformam em dc-GTX (decarbamoil goniautoxinas). As variantes dc-GTX, GTX e STX tendem a ser lentamente degradadas para produtos não tóxicos. No entanto, a degradação é lenta, sendo necessário em média de 1 a 10 semanas para que 50% do

total dessas toxinas seja degradada, e mais de três meses para a degradação de 90% dessas moléculas. A transformação de uma determinada variante em outra, pode resultar na obtenção de toxinas mais tóxicas, como é o caso das dc-GTXs que são muito mais tóxicas que as C-toxinas (10-100 vezes). Neste contexto, deve-se avaliar a condição ambiente em que estas toxinas estão expostas.

3.3 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

No sistema de tratamento convencional, a etapa de coagulação-floculação é considerada um dos processos mais importantes no tratamento químico da água, uma vez que dele irá depender a eficiência das etapas subsequentes, como a sedimentação ou flotação e a filtração. A função principal deste processo é facilitar a remoção de cor e turbidez existente nas águas naturais, provocadas, na maioria das vezes, pela presença de substâncias húmicas e colóides, além da eliminação de bactérias, vírus, patógenos, algas e plânctons em geral, e substâncias responsáveis pelo sabor e odor na água (ARBOLEDA, 1992 apud OLIVEIRA, 2005).

Segundo Di Bernardo (1993), a coagulação-floculação, normalmente realizada com sais inorgânicos, resulta em dois fenômenos básicos: o primeiro consiste nas reações entre o coagulante adicionado e a água, e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva, sendo, portanto, um fenômeno essencialmente químico e dependente da concentração do metal e do pH final da mistura; o segundo fenômeno, físico, se caracteriza pelo transporte das espécies hidrolisadas para que seja estabelecido contato entre estas e as impurezas contidas na água, resultando, conseqüentemente, na formação do floco.

3.3.1 Coagulação

A coagulação consiste, basicamente, na desestabilização da dispersão coloidal, a partir da diminuição ou eliminação das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, possibilitando a agregação das mesmas em unidades maiores, denominadas flocos, os quais devem ser removidos nas fases subsequentes, quando apresentam tamanhos e densidades convenientes. Essa desestabilização ocorre, normalmente, por meio da adição de produtos

químicos apropriados (coagulantes), seguida por um período de agitação rápida, com o objetivo de promover a homogeneização do produto no meio líquido.

A eficiência da coagulação é influenciada por uma série de fatores, podendo-se relacionar o pH, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, temperatura da água, força iônica, sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição das partículas, tipo de coagulante utilizado e dosagem aplicada, qualidade da água bruta e as condições de mistura rápida. De acordo com Benson (2006), a dose do coagulante é um dos fatores mais importantes no controle do processo, uma vez que diferentes condições de qualidade da água podem exercer efeitos distintos sobre a dosagem do coagulante, resultando, de acordo com a dosagem empregada, em diferentes mecanismos de coagulação e, portanto, em diferentes condições de tratamento.

Os principais mecanismos de ação que atuam sobre a coagulação correspondem à compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes. A predominância de um determinado mecanismo em relação a outro é dependente das condições de coagulação (ASSIS, 2006). 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 (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002; OLIVEIRA, 2005). Diminuindo as forças repulsivas entre as partículas, as forças de atração de Wan der Waals passam a predominar e facilitam a formação do floco.

O mecanismo de adsorção e neutralização de cargas ocorre quando espécies químicas, carregadas positivamente, são adsorvidas na superfície do colóide, promovendo, dessa forma, a neutralização de sua carga negativa e, conseqüentemente, a redução ou eliminação das forças de repulsão existentes. Di Bernardo e Dantas (2005) consideram a importância deste mecanismo quando o tratamento de água é realizado por meio de uma das tecnologias de filtração direta, uma vez que se necessita somente de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio filtrante. O mecanismo de varredura, por sua vez, ocorre quando a dosagem do coagulante encontra-se elevada ao ponto de exceder o limite de solubilidade do hidróxido formado a partir da reação entre o coagulante e a alcalinidade da água. Ao precipitarem, os hidróxidos envolvem as partículas suspensas e os colóides presentes no meio formando os flocos. Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), os flocos formados pelo mecanismo de

varredura são, normalmente, maiores e sedimentam ou flotam com maior facilidade quando comparado com os flocos formados no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. Devido as características dos flocos, esse mecanismo é muito utilizado nas estações de tratamento que possuem as etapas de floculação e sedimentação ou flotação antecedendo a filtração rápida (DI BERNARDO, 1993; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O mecanismo de adsorção e formação de pontes é desenvolvido por meio da utilização de compostos orgânicos (polímeros) naturais ou sintéticos, também denominados polieletrólitos, como coagulantes. Tais polímeros são constituídos por grandes cadeias moleculares, com massa molecular superior a 10^6 (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), podendo ser classificados como compostos aniônicos, catiônicos, anfótericos ou não-iônicos. Por apresentarem diversos sítios ativos ao longo de sua cadeia, esses polímeros podem ser adsorvidos por mais de uma partícula, servindo como ponte entre elas.

Os diagramas de coagulação são considerados ferramentas essenciais para prever as condições químicas em que a coagulação pode ocorrer, podendo-se definir a dosagem ótima de coagulante, o melhor pH de coagulação para a remoção de turbidez e cor, além da seleção do dispositivo de mistura rápida (ARBOLEDA, 1992 apud ASSIS, 2006). Conforme destaca Assis (2006), o diagrama de coagulação é específico para cada tipo de coagulante e está relacionado a qualidade da água bruta empregada nesta avaliação. As condições químicas em que a coagulação ocorre e a solubilidade do coagulante são avaliadas a partir de testes de jarro, em que se variam a dosagem do coagulante empregado e os valores de pH de coagulação, sendo possível determinar os valores ótimos de dosagem e pH para uma coagulação mais efetiva.

Amirtharajah e Mills, em 1982, desenvolveram o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio no tratamento de diferentes tipos de águas naturais e sintéticas, com turbidez relativamente alta, comparada a cor verdadeira, tendo considerado as condições de coagulação, dosagem do coagulante e pH de mistura. No diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, apresentado na Figura 2, pode-se verificar a delimitação das regiões nas quais predominam os diferentes mecanismos de coagulação, além da variação do potencial zeta resultante da dispersão coloidal estabilizada e da interação entre os colóides e as espécies hidrolisadas.

Conforme destaca Di Bernardo (1993), o diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, proposto por Amirtharajah e Mills, corresponde a uma situação particular, uma vez que, dependendo das características da água a ser tratada, as linhas que delimitam as diferentes regiões podem ser alteradas. Por este motivo, para um mesmo coagulante, deve-se construir um diagrama de coagulação específico para cada tipo de água.

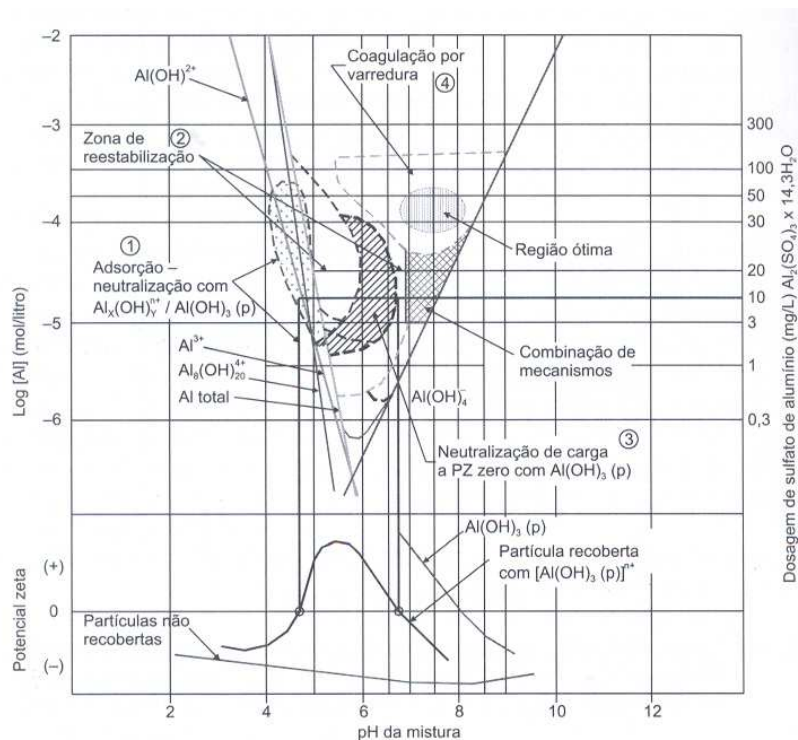


Figura 2: Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio proposto por Amirtharajah e Mills (1982) (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

3.3.2 Floculação

A floculação corresponde a aglomeração das partículas desestabilizadas na etapa de coagulação, formando flocos com tamanho e densidade adequadas para serem removidos posteriormente por sedimentação, flotação ou filtração. Enquanto na coagulação ocorre a desestabilização das partículas por meio de reações químicas entre o coagulante e os colóides, a floculação é responsável pelo transporte das partículas, causando a colisão necessária entre elas e a subsequente agregação ou dispersão dos flocos (JIN, 2005).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), existem basicamente dois tipos de floculação, a microfloculação, também chamada de floculação pericinética e a macrofloculação ou floculação ortocinética. Uma variante da macrofloculação, referida por alguns autores como

um terceiro tipo de floculação, é a sedimentação diferencial, podendo esta ser também designada para a flotação. Na floculação pericinética, as colisões ocorrem em função do movimento aleatório das partículas no meio líquido, denominado movimento browniano, cuja força de indução do movimento é a energia térmica do fluido (JIN, 2005; ASSIS, 2006). A ocorrência deste mecanismo é mais provável para partículas muito pequenas, inferiores a 1 μm , não sendo, normalmente, o maior fator de transporte associado a floculação no tratamento de águas (JIN, 2005). 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 seguem o movimento do fluido em suspensão, sendo promovido o contato entre as mesmas. Este tipo de floculação é verificado quando ambas as partículas colididas apresentam tamanhos similares e superiores a 1 μm (JIN, 2005; ASSIS, 2006). De acordo com Metcalf e Eddy (2003), o mecanismo de sedimentação diferencial consiste na agregação entre partículas pequenas e partículas grandes, superiores a 10 μm de diâmetro, formando partículas ainda maiores. A força que guia esse mecanismo é o movimento gravitacional, sendo a velocidade de sedimentação da partícula o parâmetro de controle do mecanismo (ASSIS, 2006).

A eficiência da unidade de floculação é dependente do desempenho da unidade de mistura rápida, que por sua vez é influenciada por diferentes fatores, conforme mencionado em item anterior. A combinação resultante dos parâmetros gradiente de velocidade (G) e tempo de mistura (T) exercem importante influência no desempenho do processo de coagulação/floculação. Conforme destaca Jin (2005), se G é insuficiente, não será verificada a ocorrência de colisões adequadas entre as partículas e flocos apropriados não serão produzidos. Por outro lado, se G for muito grande, excessivas forças de cisalhamento irão impedir a formação desejada do floco, podendo ocorrer ainda, a dispersão de flocos formados anteriormente caso a velocidade de cisalhamento seja muito elevada.

Conforme destacam Di Bernardo, Di Bernardo e Centurione Filho (2002), o gradiente de velocidade de mistura rápida (G_{mr}) e o tempo de mistura rápida (T_{mr}), relativos a etapa de coagulação, dependem significativamente de fatores como o mecanismo de coagulação dominante, o tipo de coagulante utilizado e a qualidade da água bruta, entre outros. Em unidades de tratamento de água, o valor de G_{mr} que otimiza o processo pode variar de 200 a 2.000 s^{-1} , enquanto T_{mr} pode apresentar valores inferiores a 1 s para unidades hidráulicas e até 30 s para unidades mecanizadas. Da mesma forma, o gradiente de velocidade de floculação

(G_f) e tempo de floculação (T_f) são dependentes de diversos fatores, destacando-se o mecanismo de coagulação, tipo de coagulante, qualidade da água bruta e o uso de auxiliares. Em geral, o valor de G_f varia entre 10 e 60 s^{-1} e T_f entre 10 e 40 min. Considera-se que no início da floculação sejam necessários gradientes de velocidades mais elevados, visando aumentar a possibilidade de contato e agregação das partículas previamente desestabilizadas na coagulação. À medida que os flocos são formados, reduz-se o gradiente de velocidade para atenuar a ruptura dos flocos, sem impedir, no entanto, seu crescimento a partir da agregação de outros flocos (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

Considerando-se que o desempenho das unidades de mistura rápida e de floculação exerça influência sobre a qualidade da água obtida ao final do processo, a escolha dos gradientes de velocidade e tempos de misturas ótimos a serem aplicados em uma estação de tratamento, deve ser realizada previamente, por meio de ensaios de coagulação/floculação em escala de bancada e levando-se em consideração todos os fatores que possam influenciar nesta determinação.

3.3.3 Coagulantes Químicos

Nos sistemas de tratamento de água, são convencionalmente empregados coagulantes inorgânicos constituídos por sais de ferro e alumínio, sendo o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), o sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) e o cloreto férrico ($FeCl_3$) os mais utilizados. Estes coagulantes são efetivos na remoção de uma ampla variedade de impurezas da água, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas.

Quando adicionados na água, os íons de ferro ou alumínio se hidrolisam rapidamente e de maneira descontrolada, formando espécies monoméricas e poliméricas, com precipitação freqüentemente muito rápida (JIANG; GRAHAM, 1998). Em relação ao alumínio, em particular, conforme destacam Yan et al. (2007), diversos métodos químicos e físicos têm sido aplicados no monitoramento dos processos de hidrólise e polimerização do Al^{3+} e na caracterização e distribuição das espécies químicas.

O tratamento de águas superficiais com o sulfato de alumínio vem sendo realizado a mais de 100 anos em todo o mundo (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN; SUBRAMANIAN, 1999), e em diferentes conceitos de sistema de tratamento, visando à remoção de materiais

particulados, coloidais e substâncias orgânicas via coagulação química. Sua ampla utilização deve-se, principalmente, aos resultados satisfatórios de remoção obtidos quando empregado no tratamento de diferentes tipos de água, além do custo relativamente baixo, quando comparado a outras espécies coagulantes. Apesar de sua eficiência, alguns fatores, normalmente conjuntos, como a natureza da água, o pH de coagulação, a temperatura e a dosagem do coagulante podem influenciar a extensão das espécies coagulantes formadas e, subsequente, o desempenho do tratamento (JIANG; GRAHAM, 1998; YE et al., 2007).

Outra desvantagem sustenta-se no fato de que o uso do sulfato de alumínio como coagulante para o tratamento de água resulta, freqüentemente, em altas concentrações de alumínio remanescente na água tratada, superiores aquelas encontradas naturalmente na água bruta (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN; SUBRAMANIAN, 1999; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2002). O alumínio residual é um parâmetro que deve, necessariamente, ser avaliado em estações de tratamento de água, uma vez que se encontra entre os parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano regulamentados pela Portaria N° 518/2004 do Ministério da Saúde, tendo-se como valor máximo permitido (VMP), concentração igual a $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de alumínio. Srinivasan e Viraraghavan (2002) destacam que, embora grande parte das estações de tratamento avalie os níveis de alumínio total ou dissolvido em seus efluentes, os perfis das várias formas de alumínio obtidos durante o tratamento são raramente verificados, além de pouca atenção ser despendida quanto à especiação do Al na água bruta, tratada ou distribuída para consumo. Fatores como o pH e a temperatura da água, são considerados importantes na determinação da solubilidade do alumínio e, conseqüentemente, na concentração de alumínio residual na água tratada. Além do remanescente de alumínio na água, uma coagulação inadequada pode resultar na precipitação de partículas após o tratamento, causando a turvação da água, além da deposição de material na tubulação constituinte do sistema de distribuição (PERNITSKY; EDZWALD, 2006).

Considerando-se os aspectos negativos dos coagulantes constituídos por sais metálicos, nas últimas décadas, novos coagulantes inorgânicos, também chamados de Polímeros Inorgânicos Floculantes (IPFs) têm sido estudados e se tornado cada vez mais populares. Embora esse tipo de coagulante seja mais comumente utilizado na Europa e no Japão, verifica-se um aumento em seu uso na América do Norte nos últimos anos, o que pode ser relacionado à redução de seu custo e sua ampla disponibilidade (SINHA et al., 2004). Os IPFs, como o policloreto de alumínio (PAC) e o policloreto férrico (PFC), por exemplo, são reconhecidos como uma

categoria de sais metálicos parcialmente neutralizados e com significativas frações poliméricas (YE et al., 2007).

Dentre os coagulantes inorgânicos poliméricos, o PAC, também referenciado como Hidróxicloreto de Alumínio (HCA), é o mais amplamente utilizado no tratamento de água devido a sua alta eficiência e baixa toxicidade, quando comparado a outros reagentes de origem orgânica (LI et al., 2006). O PAC se apresenta como uma estrutura polimérica, totalmente solúvel em água, de fórmula geral $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$, em que a relação $m/3n \times 100$ representa o percentual de basicidade do produto. Em função de sua basicidade, durante o processo de hidrólise e em igualdade de dosagem de íons metálicos, o PAC libera quantidade de ácido relativamente inferior comparado aos coagulantes tradicionais, provocando, dessa forma, menor variação do pH da água tratada ou um menor consumo de neutralizantes, visando o retorno do pH ao seu valor inicial (PAVANELLI, 2001). Esse aspecto torna-se particularmente favorável para águas que apresentam baixa alcalinidade. A porcentagem de basicidade do produto está relacionada ao grau de neutralização ou substituição dos íons cloro por íons hidróxido, tendo-se que, quanto maior a basicidade do coagulante, menor será o efeito exercido por este sobre o pH da água (FLORIDA, 2008).

Os coagulantes pré-hidrolisados ou pré-polimerizados, contêm produtos catiônicos da hidrólise e são freqüentemente mais efetivos em comparação aos sais de ferro e alumínio (DUAN; GREGORY, 2003), devendo-se considerar que o seu estado pré-polimerizado e a característica de sua estrutura molecular condensada com pontes de hidrogênio entre os átomos de alumínio, além da maior quantidade de elemento ativo (Al_2O_3), contribuem para o que o PAC apresente maiores vantagens no processo de floculação em relação aos coagulantes inorgânicos tradicionais (PAVANELLI, 2001). Quando comparado ao sulfato de alumínio, por exemplo, as espécies pré-polimerizadas apresentam a vantagem de serem mais efetivas sobre diferentes condições de qualidade da água a ser tratada, especialmente em temperaturas mais baixas e em uma faixa de pH relativamente maior (YE et al., 2007). Outra peculiaridade do PAC, destacada por Ye et al. (2007), diz respeito à possibilidade deste ser menos influenciado pela alcalinidade da água, principalmente quando o produto apresenta elevada basicidade, considerando-se que a alcalinidade é um parâmetro que pode afetar o processo de hidrólise de muitos coagulantes químicos e apresentar influência significativa sobre a eficiência da coagulação. Além da solubilidade, estudos demonstram ainda, diferenças entre o sulfato de alumínio e o PAC em relação a formação de sólidos a partir da coagulação.

Como principal diferença, destaca-se o fato da estrutura polimérica permanecer intacta no precipitado de PAC e as partículas serem mais positivamente carregadas, além de produzir menor turbidez em comparação aos flocos gerados com o sulfato de alumínio (SHEN; DEMPSEY, 1998; McCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004).

Em relação a suas aplicações, o policloreto de alumínio tem sido desenvolvido e utilizado no tratamento de águas superficiais e águas residuárias em todo o mundo, desde 1980, passando por constantes estudos, visando o conhecimento de seu mecanismo de atuação e o aumento de sua eficiência. O PAC pode ser utilizado para o tratamento de águas residuárias e águas superficiais de diferentes qualidades, sendo, atualmente, bastante estudado quanto a sua eficiência no tratamento de águas oriundas de mananciais em processo de eutrofização.

Aguilar et al. (2002) avaliaram a eficiência dos coagulantes sulfato de alumínio, sulfato férrico e PAC em termos de remoção de nutrientes e produção de lodo no processo de coagulação-floculação aplicado ao tratamento de efluentes oriundos de matadouro e verificaram alta eficiência de remoção em relação ao fósforo total e ortofosfato presente no efluente, e eficiência inferior a 10% na remoção de nitrogênio amoniacal para os três coagulantes avaliados. Embora os resultados em termos de remoção de nutrientes não tenham se mostrado favoráveis quando da utilização do PAC, o mesmo permitiu a geração de menor quantidade de lodo quando aplicado isoladamente no tratamento, sem a utilização de auxiliares de coagulação, o que foi igualmente avaliado pelos autores. Resultados semelhantes em relação à remoção de nutrientes foram obtidos por Schoenhals, Sena e José (2006) visando o tratamento de efluentes de abatedouro de frangos a partir da associação dos processos de coagulação, floculação e flotação. No estudo, o PAC apresentou baixa remoção de nitrato (26,2%) e DQO (59,8%), além de se mostrar menos eficiente na remoção de sólidos suspensos totais e cor do efluente, apresentando, no entanto, resultados satisfatórios e semelhantes aos expostos por Aguilar et al. (2002) quanto a remoção de fósforo total e ortofosfatos.

Leiknes, Odegaard e Myklebust (2004) avaliaram a eficiência de remoção de cor e matéria orgânica natural em águas destinadas ao abastecimento na Noruega, através da associação entre os processos de coagulação e microfiltração com membranas metálicas inorgânicas de microfiltração, utilizando o PAC como coagulante. A dosagem de apenas 5 mg.L⁻¹ de Al, permitiu uma remoção de cor verdadeira superior a 95%, aproximadamente 87% de absorvância e 65 a 75% de matéria orgânica natural, garantindo uma melhor eficiência no

tratamento de ultrafiltração utilizado na seqüência do experimento. Estudo semelhante foi realizado por Kabsch-Korbutowicz (2005), visando analisar a eficiência do PAC em comparação a outros coagulantes ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e NaAlO_2), quanto a remoção de matéria orgânica e a concentração de alumínio residual obtido ao final do processo de tratamento. Os resultados obtidos demonstraram que, além da melhor remoção de matéria orgânica, menores concentrações residuais de alumínio foram obtidas quando da utilização do PAC no tratamento.

Barbosa, Mendes e Baylão (2003) avaliaram a utilização do PAC como substituto ao cloreto férrico em uma estação de tratamento de águas da cidade de Brasília, com o intuito de avaliar a remoção da elevada biomassa algal existente no manancial utilizado para abastecimento. A partir de ensaios em escala de bancada, piloto e real, os autores observaram que, embora o PAC não tenha indicado uma melhoria significativa em relação ao parâmetro turbidez comparado ao cloreto férrico, os percentuais de remoção de fitoplâncton foram superiores com o uso do PAC, mantendo-se na ordem de 90%, não tendo sido constatada a presença de alumínio residual na água tratada, nem mesmo nos testes em escala piloto e real, em que o leito filtrante poderia favorecer a ocorrência deste transpasse. Dalsasso e Sens (2006) também avaliaram a eficiência de remoção de biomassa algal a partir da aplicação do policloreto de alumínio no tratamento de águas na ETA da Lagoa do Peri, localizada no município de Florianópolis-SC, que utiliza a tecnologia de filtração direta descendente. Comparando os resultados obtidos com a aplicação do sulfato de alumínio e do PAC, para ensaios com e sem pré-floculação, os autores verificaram a melhor qualidade da água tratada em termos de cor e turbidez com a utilização do PAC, levemente beneficiado pela pré-floculação. Em relação ao nível de alumínio residual na água filtrada, verificou-se redução média de 41% com a pré-floculação com sulfato de alumínio e valores não detectáveis quando da utilização do PAC, com ou sem pré-floculação. A adoção de leito filtrante de maior granulometria e coagulação com PAC com pré-floculação, favoreceram, neste estudo, a redução do consumo de água para a lavagem dos filtros de 23,8% para 5,5%.

A partir dos dados obtidos nos estudos anteriormente referenciados, pode-se considerar que o policloreto de alumínio apresenta resultados menos satisfatórios quando utilizado para o tratamento de águas residuárias, principalmente quando da presença de elevada concentração de matéria orgânica, se comparado ao tratamento de águas. Estudos realizados por Barkács et al. (2000), Pavanelli e Di Bernardo (2002), Sens, Cardoso e Melo Filho (2003), Nunes et al.

(2003), Yan et al. (2008), entre outros autores, também apresentam resultados satisfatórios quando da utilização do PAC no tratamento de águas.

3.4. FLOTAÇÃO

A flotação pode ser definida como um processo físico de separação de fases (sólido-líquido e líquido-líquido) por meio da introdução de microbolhas de gás, normalmente o ar, no meio líquido. Ao aderirem às partículas, as microbolhas promovem a formação de aglomerados com densidade menor que a do líquido, o que permite o arraste destes para a superfície, onde se acumulam na forma de lodo para posterior remoção. 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; ROSA; RUBIO, 2004; CARÍSSIMI; RUBIO, 2005).

Sua aplicação na área ambiental tem aumentado consideravelmente a partir do grande número de estudos realizados em todo o mundo. Na década de 50, a flotação passou a ser utilizada para o tratamento de águas residuárias (OLIVEIRA, 2005), sendo, no entanto, pouco difundida, com exceção da flotação por ar dissolvido (FAD), como tecnologia para a descontaminação de efluentes mineiros (TESSELE; ROSA; RUBIO, 2004). A partir dos anos 60, iniciaram-se pesquisas relativas à aplicação da flotação para o tratamento de águas destinadas ao abastecimento, tendo-se principiado o estudo desse processo no Brasil somente em meados da década de 80 (OLIVEIRA, 2005). Neste sentido, nos últimos 100 anos, o uso da flotação tem sido estendido para diversos campos (CARÍSSIMI; RUBIO, 2005; RUBIO; CARÍSSIMI; ROSA, 2007). Em relação à área ambiental, mais especificamente, a flotação pode ser empregada como uma operação unitária, como um pré-tratamento, o qual pode estar associado a outros processos como adsorção, tratamento biológico, desinfecção e oxidação, ou como uma tecnologia voltada ao polimento final (TESSELE; ROSA; RUBIO, 2004). O Quadro 2 indica os usos e objetivos mais comuns da flotação como processo unitário ou de pré-tratamento associado a outros métodos.

Usos da flotação	Objetivos
Águas	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abastecimento ▪ Lazer (lagos, rios e barragens) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Remoção de Fe, Mn, cor, SST e turbidez ▪ Remoção de SST, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
Esgotos	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pré-tratamento ▪ Pós-tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel) ▪ Remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez
Efluentes Industriais	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Remoção de gorduras, SST, particulados grosseiros (DBO insolúvel), fibras ▪ Remoção de nutrientes (NH₃ e P), algas, cor, SST e turbidez, metais precipitados, óleos (emulsificados ou não), microrganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas

Quadro 2: Usos e objetivos da flotação como operação unitária ou de pré-tratamento.
Fonte: adaptado de Matiolo; Rubio, 2003.

Embora tenha-se destacado o uso da flotação para remoção de algas de águas destinadas a atividades de lazer (Quadro 2), a remoção destes organismos, atualmente, tem sido amplamente vinculada ao uso da água para abastecimento, uma vez que problemas relacionados à proliferação de algas em mananciais têm sido mais comumente identificados.

No processo de clarificação, estudos destacam o surgimento da flotação como uma alternativa para o tratamento de águas, cujas características desfavoreçam o tratamento pelo processo de sedimentação, como águas com partículas de baixa densidade (tendência natural para flutuação), águas ricas em nutrientes, com elevada concentração algal, cor elevada, baixa turbidez e alcalinidade, e águas turvas com baixo conteúdo orgânico (ASSIS, 2006). Nessas condições, torna-se necessário o emprego de altas dosagens de coagulantes, o que resulta, conseqüentemente, em maiores custos e maior geração de lodo. Em comparação à sedimentação, a flotação apresenta como principal vantagem a possibilidade de remover mais completamente e em menor tempo, partículas muito leves ou pequenas, cuja sedimentação ocorre muito vagarosamente (METCALF; EDDY, 2003).

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. Estes processos utilizam normalmente o ar atmosférico como gerador de bolhas de ar em função de sua disponibilidade, segurança operacional e baixo custo.

Em sistemas de flotação por ar disperso ou induzido, as bolhas de ar são formadas pela introdução de gás diretamente no líquido normalmente por meio de rotores, que irão promover, de forma simultânea, a dispersão e a aeração da massa líquida. Este processo de flotação raramente é utilizado em tratamento de efluentes municipais (METCALF; EDDY, 2003) e não é recomendado para o tratamento de águas, uma vez que o tamanho relativamente grande das bolhas de ar formadas (0,4 a 2,0 mm) e a elevada turbulência gerada no sistema aumentam a possibilidade de quebra dos flocos formados, a produção de lodo com baixa concentração de sólidos e possíveis contaminações referentes à aplicação de agentes químicos no tratamento (OLIVEIRA, 2005; ASSIS, 2006). Sua aplicação é mais normalmente verificada em nível industrial, visando a remoção de óleos emulsificados e sólidos suspensos provenientes de grande volume de resíduos ou águas de processo (METCALF; EDDY, 2003). Ainda de acordo com os mesmos autores, as vantagens apresentadas pela flotação por ar induzido referem-se à compactidade do sistema, ao menor custo capital e a capacidade para remover óleo livre e sólidos suspensos. Como desvantagens, são destacadas 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. Ao contrário da flotação por ar induzido, as bolhas formadas apresentam diâmetros reduzidos, cerca de 30 μm , e o processo de formação provoca baixa turbulência, sendo recomendado para a remoção de flocos frágeis e de baixa densidade (ASSIS, 2006). Oliveira (2005) destaca que, devido as baixas taxas de aplicação superficial deste processo, não excedendo $94 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}$ ($4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}$), o mesmo é recomendado apenas para ETA's de pequeno porte. Em escala industrial, a eletroflotação tem sido utilizada, visando à remoção de sistemas coloidais leves como óleos emulsificados presente em água, íons, pigmentos, tintas e fibras em água (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002). Apresenta como principal vantagem a necessidade de reduzido investimento de capital, uma vez que o uso de bombas e compressores é desnecessário. No entanto, tem como desvantagens o elevado custo operacional, relativo ao alto consumo de energia elétrica

e a reposição ou manutenção dos eletrodos, além da possível contaminação da água por metais devido à dissolução destes (ASSIS, 2006).

Na Flotação por ar dissolvido, as bolhas de ar são geradas por meio da redução da pressão de um fluxo de água previamente saturado com ar, que é injetado no meio líquido permitindo a remoção das partículas (DI BERNARDO; DANTAS, 2006). A FAD tem sido um dos processos de flotação mais estudados para o tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias, sendo considerada não somente uma alternativa às unidades de sedimentação, mas também um método alternativo que possibilita o aumento na eficiência da etapa de filtração. As características deste processo, assim como suas aplicações serão melhor esclarecidas em item posterior.

3.4.1 Fundamentos do Processo de Flotação

Conforme destaca Matiolo e Rubio (2003), a flotação de partículas em suspensão é um fenômeno cinético, constituído por diversas etapas ou micro-fenômenos, tendo-se um modelo probabilístico ou microcinético, em que se relacionam as probabilidades de ocorrência de cada uma dessas etapas. O modelo probabilístico para a ocorrência da flotação é representado pela Equação 2 (TESSELLE; ROSA; RUBIO, 2004), tendo sido inicialmente apresentado relacionando apenas duas variáveis, a probabilidade de colisão e a probabilidade de adesão. Em estudos posteriores, o modelo foi complementado. Por apresentar dependência significativa das características superficiais/interfaciais do sistema partícula-bolha, o emprego de reagentes hidrofobizantes, coagulantes, floculantes e modificadores de carga contribuem para a otimização dos vários microprocessos envolvidos (TESSELLE; ROSA; RUBIO, 2004).

$$P_f = P_c.P_a.P_p.P_r \quad (\text{Eq. 2})$$

em que: P_f é a probabilidade de flotação, P_c a probabilidade de colisão, P_a a probabilidade de adesão, P_p a probabilidade de permanência (resistência) e P_r a probabilidade de remoção ou coleta do produto flotado.

A probabilidade de colisão é controlada, basicamente, pela hidrodinâmica do sistema, sendo, portanto, dada em função do movimento relativo das partículas e bolhas, controlado pelos fatores: força de cisalhamento (F_d), produzido pelo movimento relativo entre o líquido e as partículas; força de atração gravitacional (g), com maior importância para partículas densas, de tamanho intermediário e partículas grossas; inércia e/ou momentum das partículas, referentes as partículas grossas; e difusão ou movimento browniano, relativo as partículas ultrafinas. A probabilidade de adesão está relacionada ao tempo de indução necessário, após a colisão, para que ocorra a adesão propriamente dita, a partir do rompimento do filme ou película líquida existente entre a partícula e a bolha, com o deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio (restauração do equilíbrio), sendo cada uma dessas etapas regida por fatores determinados. Este fenômeno é, portanto, dado em função do tamanho das partículas e bolhas no sistema. Conforme destacam Tesselle, Rosa e Rubio (2004), a “captura” (colisão + adesão) aumenta em função da diminuição do tamanho das bolhas e do aumento do tamanho das partículas, considerando-se fatores como fluxo da área superficial de bolhas disponível (lifting power), parâmetros hidrodinâmicos, fatores termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e fatores cinéticos como a energia mínima de colisão necessária para a destruição da camada líquida de água que antecede a adesão. O fenômeno de “captura” é ilustrado na Figura 3.

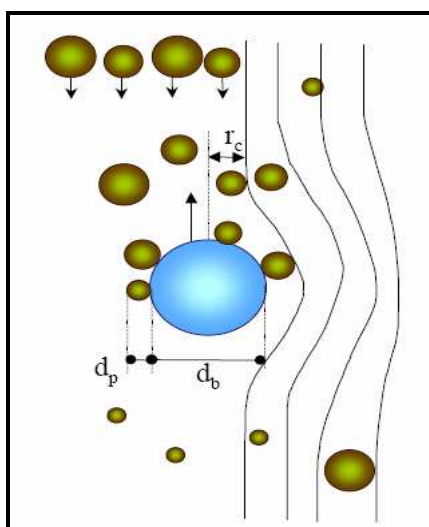


Figura 3: Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico (r_c) (MATIOLO; RUBIO, 2003).

A probabilidade de permanência inclui os processos de ascensão das unidades bolhas-partículas e sua recuperação como lodo ou produto flotado, tendo-se como fatores

determinantes, nesta etapa, a resistência ao cisalhamento na ascensão entre as próprias partículas e o fenômeno de ruptura em função do colapso das unidades bolhas-partículas. Neste processo tem influência o tamanho dos flocos ou coágulos formados (quanto maior, menor a probabilidade de permanência destes no produto flotado), a concentração de sólidos, viscosidade e densidade da polpa, altura da camada flotada, turbulência do sistema, fricção, velocidade de ascensão das bolhas e o tipo de célula empregada (convencional ou coluna). A probabilidade de remoção ou coleta é igualmente controlada por diferentes fatores, como a hidrofobicidade ou ângulo de contato, diâmetros das partículas e bolhas, pelo arraste dos sistemas de coleta do material flotado e por parâmetros físicos como a viscosidade-rigidez do produto flotado (TESSELLE; ROSA; RUBIO, 2004).

Quando se trata da flotação por ar dissolvido com microbolhas (<100 µm), além dos mecanismos mencionados anteriormente, tem-se ainda os mecanismos de nucleação, a oclusão ou aprisionamento das microbolhas no interior dos flocos formados e o arraste mecânico por pequenas bolhas em ascensão, dado em função do empuxo das bolhas em ascensão e da densidade dos flocos suspensos ou em fase de sedimentação (TESSELE; ROSA; RUBIO, 2004). A Equação 3 indica a inclusão destes mecanismos no modelo probabilístico para a FAD.

$$P_f = P_c.P_a.P_p.Pr.P_n.P_o.P_{arr} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que: P_n é a probabilidade de nucleação, P_c a probabilidade de oclusão e P_a a probabilidade de arraste.

Conforme destaca Rubio, Souza e Smith (2002) e Rodrigues e Rubio (2007), na FAD, parte do ar dissolvido na água que não é convertido em bolhas, permanece na solução e promove a nucleação da superfície da partícula. A ocorrência deste mecanismo independe da hidrofobicidade da superfície e permite a flotação de partículas hidrofílicas. O aprisionamento das bolhas de ar dentro dos flocos e coágulos e o arraste dos agregados pela ascensão das bolhas são mecanismos que facilitam a separação, pois reduzem drasticamente a densidade do agregado bolha-partícula. O arraste físico das partículas (agregados) pelas bolhas depende principalmente da hidrodinâmica do sistema e do tamanho e distribuição das bolhas. A Figura 4 representa os fenômenos de colisão, nucleação e captura de partículas e agregado por

microbolhas em um sistema de flotação. Na Figura 5, são apresentadas micrografias dos fenômenos citados.

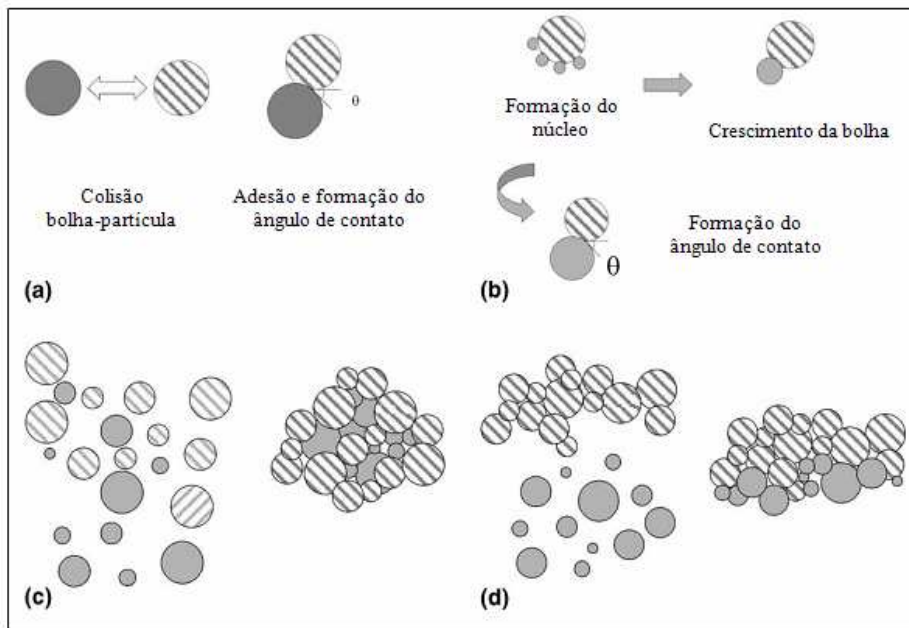


Figura 4: Mecanismos bolha-partícula na flotação por ar dissolvido: (a) colisão e adesão; (b) formação das bolhas na superfície da partícula; (c) aprisionamento das microbolhas em flocos; (d) arraste das partículas pelas bolhas (adaptado de RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002).

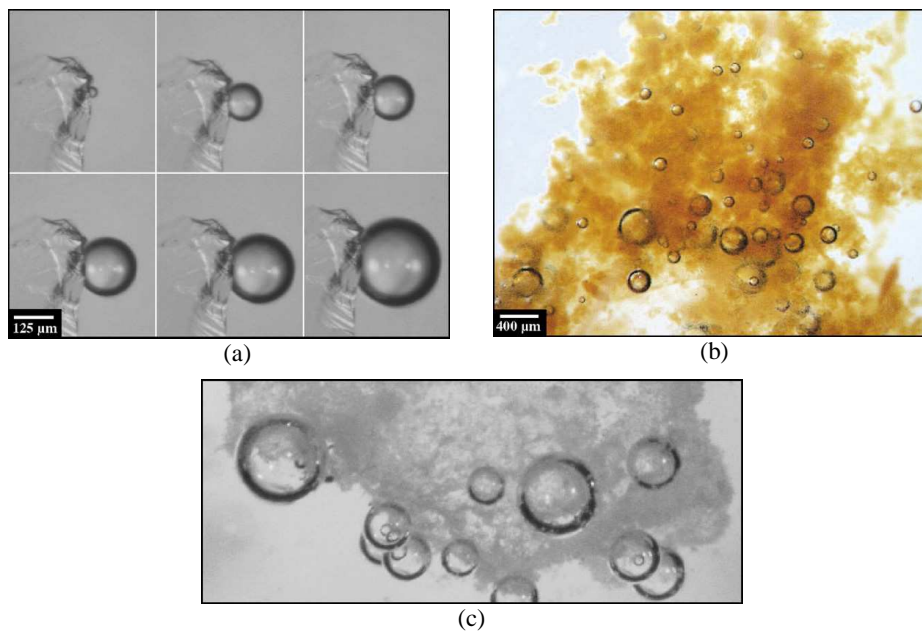


Figura 5: Fotomicrografias dos fenômenos de nucleação, oclusão e arraste mecânico. (a) nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor); (b) aprisionamento das bolhas dentro do floco; (c) arraste do agregado bolha-partícula (RODRIGUES; RUBIO, 2007).

De acordo com Hahn (1982 apud DI BERNARDO; DANTAS, 2005), a aderência ou contato permanente entre partículas e bolhas é dependente das forças resultantes na interface gás/água/sólido, convenientemente expressa pelo ângulo de contato (θ), considerado o parâmetro mais significativo para a determinação do tamanho de bolha mais apropriado para o processo, resultando na formação de um agregado estável. O ângulo de contato pode ser utilizado como uma medida indicativa do grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade do sólido. Conforme destacado por Massi et al. (2008), a hidrofobicidade da superfície da partícula faz com que a tensão superficial da água expulse a partícula do meio líquido, promovendo a adesão desta à superfície da bolha de ar, o que não ocorre com componentes hidrofílicos que apresentem ângulos de contato pequenos. Ainda de acordo com os autores, para que ocorra uma adesão partícula/bolha satisfatória, são necessários ângulos de contato entre 50° e 75° . Ângulos de contato superiores a 90° indicam a maior hidrofobicidade das partículas e permitem uma melhor adesão das bolhas às partículas. Quanto menor for o ângulo de contato, menor deverá ser o diâmetro da bolha para que o complexo bolha-partícula obtido seja estável (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A Figura 6 mostra, esquematicamente, o ângulo de contato entre bolha e partícula e as tensões que atuam sobre as interfaces gás/sólido/líquido. A energia de adesão ($E_{s,g}$) cresce com o aumento da tensão superficial nas superfícies sólido-líquido ($\sigma_{s,l}$) e líquido-gás ($\sigma_{l,g}$) e com o decréscimo da tensão superficial na interface sólido-gás ($\sigma_{s,g}$), como indicado nas Equações 4 e 5 (CENTURIONE FILHO, 2002; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

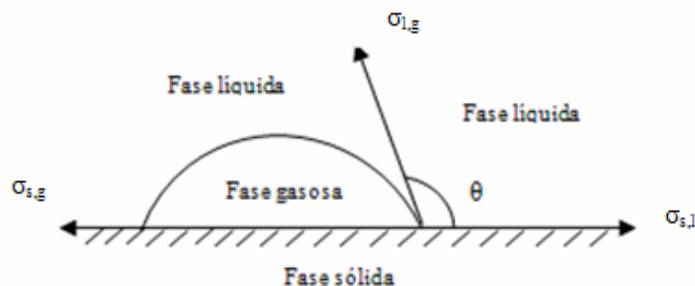


Figura 6: Ângulo de contato e tensões que atuam na interface gás/sólido/líquido (adaptado de CENTURIONE FILHO, 2002).

$$E_{s,g} = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} - \sigma_{s,g} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} \cos \phi \quad (\text{Eq. 5})$$

O ângulo de contato pode ser modificado mediante o uso de substâncias tenso-ativas (*collectors*), que aumentam a afinidade ar-sólido ou de agentes espumantes (*frothers*), os quais permitem a formação de uma mistura partícula/bolha mais estável, além de reduzir o tamanho das bolhas de ar, proporcionando maior ação de adsorção e tempo de contato (DI BERNARDO, 1993).

3.4.2 Flotação por Ar Dissolvido

Dentre os processos de flotação existentes, a flotação por ar dissolvido (FAD) 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. Além de ser considerada uma alternativa de substituição às unidades de sedimentação, a FAD se destaca por possibilitar maior eficiência na etapa de filtração, quando aplicado como um sistema de pré-tratamento, uma vez que permite a redução da carga de material suspenso, aumentando, dessa forma, as carreiras de filtração.

O sistema de flotação por ar dissolvido é baseado na variação de solubilidade do ar na água em diferentes condições de pressão. Neste sistema, a água é inicialmente saturada em uma unidade especial, denominada câmara de saturação ou câmara de pressurização ar-água, com ar sob pressão elevada (normalmente de 4 a 6 atm), relativamente superior a pressão atmosférica. Quando a água saturada é introduzida na câmara de flotação, a redução da pressão para condições de pressão atmosférica permite a liberação das bolhas de ar no meio líquido (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; OLIVEIRA, 2005) e o arraste do material floculado para a superfície do sistema.

A classificação da FAD se dá em função da forma como é realizada a redução da pressão, tendo-se três tipos principais: flotação a vácuo; microflotação e flotação sob pressão. Na flotação a vácuo, o ar dissolvido na água à pressão atmosférica é liberado na forma de microbolhas, devido à redução da pressão em uma unidade denominada câmara de pressão negativa (OLIVEIRA, 2005). Na microflotação, por sua vez, a saturação do ar é obtida pelo aumento da pressão hidrostática. 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. 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).

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. Para o tratamento de águas que requerem a remoção de flocos frágeis, o sistema com pressurização do efluente recirculado tem sido o mais recomendado (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), considerando-se a minimização da ruptura dos flocos formados na etapa de coagulação e floculação, uma vez que estes não são submetidos ao sistema de pressurização, e um menor nível de turbulência na água floculada, além de possibilitar o uso de equipamentos de menor porte para a saturação da 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), parâmetro destacado por Metcalf e Eddy (2005) como o principal fator que determina a eficiência da FAD para que seja alcançado um determinado grau de clarificação da água.

Conforme destaca Moruzzi (2005), a configuração do reator de flotação por ar dissolvido, deve propiciar condições que permitam o contato e a agregação entre as microbolhas de ar e os flocos, assim como condições favoráveis para que os agregados formados possam ser conduzidos até a superfície do reator para posterior remoção. Para que isso seja possível, segundo o autor, a unidade é dividida em duas regiões distintas, tendo-se uma zona de reação, caracterizada como uma região de mistura visando a colisão e agregação entre as microbolhas e os flocos, e uma zona de clarificação, em que as condições de escoamento devem favorecer a manutenção da ligação entre os agregados e propiciar a ascensão destes.

Desde as primeiras instalações de sistemas de flotação por ar dissolvido para o tratamento de águas destinadas ao abastecimento, em 1920, dimensionadas de acordo com critérios de projetos utilizados em indústrias têxteis e de papel, essas unidades sofreram uma série de mudanças e adaptações, sendo atualmente denominadas de 3ª geração (KIURU, 2001; MORUZZI, 2005). De acordo com Moruzzi (2005), o aumento das pesquisas sobre o processo e a experiência adquirida com os sistemas existentes, proporcionou uma série de avanços, dentre eles, o aumento considerável da taxa de aplicação superficial (TAS), de 3

m.h⁻¹ nos primeiros tanques de ADKA e Svenn-Pederson para 40 m.h⁻¹ nas unidades mais modernas. Esse aumento na TAS resultou na construção de unidades mais compactas, na redução na taxa de recirculação de 20% para até 5%, o que permite a redução no consumo energético do sistema, além de um aumento na eficiência de saturação por meio da construção de câmaras de saturação com recheio de PVC. Da mesma forma, as etapas de coagulação e floculação também sofreram modificações, verificando-se a redução das dosagens dos produtos químicos empregados no tratamento, assim como a redução do tempo de floculação e o aumento do gradiente médio de velocidade de floculação.

Assim como para a sedimentação, a adequação dos processos de coagulação e floculação é um fator que exerce influência expressiva na clarificação da água por meio da flotação por ar dissolvido. As condições ótimas de coagulação para este processo envolvem a utilização de dosagens de coagulante inferiores àquelas aplicadas na sedimentação, uma vez que a flotação não necessita de flocos com grandes dimensões para serem removidos, não sendo necessária a adição de polímeros para melhorar a eficiência da floculação (SCHOFIELD, 2001). No entanto, segundo o autor, águas com temperatura muito baixa dificultam a coagulação com sais de alumínio, mesmo para longos tempos de floculação e, nesses casos, auxiliares de coagulação/floculação são necessários. A utilização de dosagens elevadas de coagulante proporciona a formação de flocos pesados, com maior tendência à sedimentação, o que compromete a eficiência do sistema de flotação.

De acordo com Schofield (2001), flocos entre 10 e 100 µm de diâmetro são mais efetivamente separados pelo processo de flotação, sendo, portanto, menores do que o diâmetro médio de floco indicado por Di Bernardo (2003) para a sedimentação, entre 300 e 400 µm. Para que sejam formados flocos pequenos e ideais para remoção por flotação, é necessária a adoção de um grau de agitação superior ao empregado na sedimentação e um tempo de floculação reduzido. Kawamura (2000 apud OLIVEIRA, 2005) indica a adoção de gradientes de floculação entre 30 e 120 s⁻¹ e tempo de floculação entre 15 e 20 minutos. No entanto, de acordo com Schofield (2001), tempos de floculação de 10 minutos ou menos também proporcionam a formação de flocos com diâmetros ideais para a remoção.

O mecanismo de coagulação predominante na flotação por ar dissolvido é alvo de divergências na literatura. Conforme destaca Assis (2006), alguns autores consideram a predominância do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, enquanto outros indicam

a varredura como mecanismo atuante no processo. O mecanismo de adsorção e neutralização de cargas promove a formação de flocos hidrofóbicos, facilitando a adesão das microbolhas de ar, e com cargas neutralizadas, ideal para a remoção por flotação (OLIVEIRA, 2005). Por outro lado, o mecanismo de varredura tende a formar flocos maiores e com estrutura mais aberta, resultando em uma menor densidade do floco e maior área de contato deste com as microbolhas de ar, favorecendo a formação do agregado floco-bolha (ASSIS, 2006). A predominância de um mecanismo de coagulação sobre outro irá depender do pH de coagulação, do coagulante utilizado e dosagem empregada, e da qualidade da água bruta, entre outros fatores. A partir de experimentos em escala de bancada, Lacerda, Marques e Brandão (1997) verificaram elevada remoção de algas e turbidez tanto para pH igual a 7, em que se tem a predominância do mecanismo de varredura, como para pH 5, no qual prevalece o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, considerando-se a faixa ótima de dosagem do coagulante para o respectivo pH de coagulação. Dessa forma, o mecanismo de atuação predominante irá depender, basicamente, da dosagem ótima e do pH de coagulação adotados no processo.

Em comparação aos processos convencionais de clarificação de águas, Tessele et al. (2005) destacam que a flotação por ar dissolvido apresenta uma série de vantagens, como a versatilidade operacional, melhor clarificação da água e maior adensamento do lodo, além da elevada capacidade de tratamento e da necessidade de menores concentrações de coagulantes e floculantes, repercutindo em uma redução dos custos operacionais com produtos químicos e disposição final do lodo gerado.

Embora somente a partir da década de 90, engenheiros e projetistas da área de saneamento no Brasil tenham começado a considerar a FAD em seus projetos, atualmente muitas unidades de tratamento possuem esse sistema. Tessele et al. (2005) destacam algumas empresas de saneamento que adotaram a tecnologia de flotação em seus sistemas de tratamento, como a SANEPAR (Paraná) que viabilizou a construção de ETAs com a unidade de flotação sobre filtros de areia e a SABESP (São Paulo), que desde 1997 vem realizando o tratamento em fluxo de rios e canais, melhorando a qualidade da água de mananciais utilizados como fontes de captação de águas destinadas ao abastecimento público.

3.4.3 Parâmetros de Projeto Aplicados à Flotação por Ar Dissolvido

O funcionamento adequado do processo de flotação por ar dissolvido, embora simples, requer um cuidadoso controle de parâmetros de projeto, determinados em função das características do efluente a ser tratado. A seguir, são detalhados alguns dos parâmetros considerados mais relevantes para a FAD.

3.4.3.1 Pressão na câmara de saturação e geração de bolhas

Como já destacado, a saturação do efluente com ar é realizada em uma unidade especial, conhecida como câmara de saturação ou câmara de pressurização ar-água, em que são introduzidos água de recirculação e ar. Uma vez introduzido na câmara de saturação contendo água a uma pressão absoluta P , o ar se dissolve na água até uma determinada concentração de saturação (C_{sat}) de acordo com parâmetros específicos, como indicado na Equação 6 abaixo (DI BERNARDO; DANTAS, 2005):

$$C_{sat} = E.H.P \quad (\text{Eq. 6})$$

em que: C_{satp} é a concentração de saturação do ar na câmara de saturação na pressão P (mg.L^{-1}), P a pressão absoluta no interior da câmara de pressurização (igual à pressão relativa somada à pressão atmosférica (atm ou kPa), E a eficiência da câmara de saturação e H a constante da Lei de Henry, dada em função da temperatura do ar.

Segundo Richter (2001), a solubilidade do ar na água depende dos fatores pressão e temperatura na câmara de saturação. Um acréscimo na temperatura resulta na redução do volume de ar sendo adsorvido, assim como elevando-se a pressão exercida, tem-se um acréscimo na solubilidade do ar na água. A temperatura também exerce influência sobre a massa específica do ar, que tem seu valor (mg.L^{-1}) reduzido com o aumento da temperatura. A Tabela 4 apresenta valores de solubilidade do ar na água em função da pressão relativa na câmara de pressurização para as temperaturas de 10 e 20 °C.

Tabela 4: Volume de ar dissolvido na água em função da pressão de saturação e das temperaturas de 10 e 20 °C.

Pressão relativa (atm)	Volume de ar dissolvido na água a 10	Volume de ar dissolvido na água a 20
	°C (L ar.m ⁻³ água)	°C (L ar.m ⁻³ água)
0	19,4	16,7
1	44,0	34,7
2	66,6	55,5
3	93,0	77,8
4	113,8	94,4
5	138,9	115,3

Fonte: Di Bernardo; Dantas, 2005.

Como mencionado em item anterior, a formação das microbolhas se dá a partir da queda de pressão quando a água saturada é injetada no tanque de flotação. Conforme destaca Richter (2001), o diâmetro das bolhas formadas após sua coalescência é inversamente proporcional à queda da pressão que, uma vez aplicada, define o seu tamanho (Equação 7).

$$d_{np} = 4 \frac{\sigma}{\Delta P} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que: d_{np} é o diâmetro da bolha, σ a tensão superficial (N.m) e ΔP o diferencial de pressão (Pa = N.m⁻²).

O tamanho das microbolhas de ar presentes no flotor é considerado um dos fatores essenciais para a eficiência do processo, recomendando-se, normalmente, microbolhas com tamanhos entre 10 e 100 μm , sendo desejável que a maioria delas apresente tamanho inferior ou igual a 50 μm (AISSE et al., 2001). O tamanho das microbolhas formadas depende de diferentes fatores como a pressão de saturação (P_{sat}), temperatura (θ), pH, dispositivo de despressurização (D_{dp}), tensão superficial do líquido (ζ) e razão de recirculação (R), além do fenômeno de aglutinação das microbolhas (MORUZZI; REALI, 2007). Considerando o fator pressão, de acordo com Di Bernardo (1993), a pressão na câmara de saturação é normalmente mantida entre 250 e 500 kPa. Segundo Schofield (2001), a pressão mínima de operação a ser aplicada para tratamentos convencionais deve ser de 350 kPa e por essa razão, os saturadores tendem a ser operados entre 400 e 600 kPa com carga hidráulica na faixa de 50 a 80 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Segundo o mesmo autor, maiores pressões aumentam a quantidade de ar dissolvido, mas isto deve ser moderado devido aos custos financeiros associados. Pressões superiores a 500 kPa apresentam efeito desprezível sobre o tamanho das bolhas (CHUNG et al., 2000),

podendo-se obter, segundo Reali (1991 apud COUTINHO, 2007), diminuição da produção de bolhas adequadas quando aplicadas pressões superiores a 550 kPa, reduzindo, dessa forma, a eficiência do processo. A formação de bolhas de maior tamanho, geradas a partir de baixa pressão de saturação, devem ser evitadas. Além de moverem-se mais rapidamente para a superfície, interferindo no movimento ascensional mais lento dos aglomerados flocos-microbolhas e podendo quebrar os flocos, as macrobolhas podem confinar grande parte do volume total de ar disponível, prejudicando o sistema (RICHTER, 2001; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

3.4.3.2 Relação ar/sólidos

A relação ar/sólido (A/S), definida como a quantidade de ar requerida para permitir a flotação de uma massa de sólidos, é um parâmetro determinante no desempenho de um sistema de flotação por ar dissolvido e será variável em função do tipo de suspensão a ser removida (METCALF; EDDY, 2003). Essa relação deve ser primeiramente determinada experimentalmente em unidades de alimentação contínua ou em batelada, em equipamentos de laboratório.

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 8 (METCALF; EDDY, 2003).

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3 \cdot s_{ar} \cdot (f \cdot P - 1)}{S_s} \quad (\text{Eq. 8})$$

em que: A/S é a relação ar-sólido ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$), s_{ar} a solubilidade do ar ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$), f a fração de ar dissolvido a uma dada pressão, P a pressão absoluta (atm) e S_s a concentração de sólidos em suspensão ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Para sistemas com recirculação parcial do efluente, ou seja, em que somente o efluente recirculado é pressurizado, tem-se a seguinte relação (Equação 9):

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3 \cdot s_{ar} \cdot (f \cdot P - 1) \cdot R}{S_s \cdot Q} \quad (\text{Eq. 9})$$

em que: R é a vazão de recirculação ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) e Q a vazão afluyente ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

Conforme destaca Di Bernardo (1993), no tratamento de águas de abastecimento, em que se verifique cor verdadeira elevada em relação à turbidez, ou alta densidade de algas, a relação A/S deverá ser maior, uma vez que a concentração de flocos é relativamente baixa, exigindo maior quantidade de ar para que se obtenha um elevado número de choques entre as partículas e as bolhas de ar. Para águas que contenham alto teor de sólidos, a relação ar/sólido pode influir na eficiência de remoção. Em relação ao tratamento de águas superficiais que contenham teor de sólidos totais inferior a $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a quantidade de ar a ser fornecida será independente da concentração de sólidos, e dependente do volume de água a ser clarificado, utilizando-se a vazão de recirculação, normalmente entre 5 e 15% da vazão de água a ser flotada, como parâmetro (CENTURIONE FILHO, 2002).

3.4.3.3 *Velocidade ascensional*

A velocidade de ascensão da bolha ou do agregado bolha-partícula tem uma dependência direta da relação ar/sólidos estabelecida. De acordo com Hahn (1982 apud DI BERNARDO; DANTAS, 2005), a força resultante da formação de um complexo estável promoverá o seu movimento ascensional, tendo-se uma velocidade constante deste movimento quando as forças de empuxo e arraste tornam-se iguais. Conforme destaca o autor, espera-se que, quanto maior o número de bolhas aderidas à partícula, maior a velocidade ascensional. A relação estabelecida entre bolhas e partículas irá depender da velocidade ascensional terminal das bolhas, que, por sua vez, é proporcional ao quadrado do diâmetro das mesmas (DI BERNARDO, 1993), como indicado na Equação 10. Conforme destaca Rodrigues e Rubio (2007), a velocidade de ascensão é menor em águas frias devido à redução da viscosidade da água.

$$\frac{t_{as1}}{t_{as2}} = \frac{V_{as1}}{V_{as2}} = \frac{d_{b1}^2}{d_{b2}^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

em que: t_{as1} , t_{as2} correspondem ao tempo de ascensão das bolhas 1 e 2, respectivamente (s), V_{as1} , V_{as2} à velocidade ascensional das bolhas 1 e 2, respectivamente ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) e d_{b1} , d_{b2} ao diâmetro das bolhas 1 e 2, respectivamente (m).

Com o ataque das microbolhas pelas partículas ou o aprisionamento dessas dentro dos flocos, a velocidade de ascensão do complexo é aumentada, 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; RUBIO, 2007). Na Tabela 5, são indicados valores comparativos entre bolhas de diferentes tamanhos em termos de quantidade, área superficial e velocidade de ascensão.

Tabela 5: 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^2 em 1 cm^3)	23	12	6,6
Velocidade de ascensão (m.h^{-1})	1	5	20

Fonte: Rodrigues; Rubio (2007).

3.4.3.4 Taxa de recirculação e taxa de aplicação superficial

Como descrito por Richter (2001), 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 11.

$$r = \frac{q}{Q} \quad (\text{Eq. 11})$$

A determinação da taxa de recirculação permite verificar o volume de água saturada com ar a ser inserido no jarro em que se obtenha a melhor clarificação. Para cada tipo de tratamento em que se utilize a FAD e para efluentes de diferentes características, diferentes taxas de recirculação tendem a ser obtidas. Conforme destaca Schofield (2001), em termos práticos de qualidade da água clarificada, a taxa de recirculação é mantida na faixa de 6 a 10% para pressões entre 400 e 500 kPa. Moruzzi e Reali (2008) também obtiveram melhores resultados em termos de remoção a partir da taxa de recirculação de 8% em termos de cor e turbidez. Para a remoção de algas, Centurione Filho (2002) verificou melhores remoções para taxa de aplicação de 20% para velocidade ascensional de 15 cm.min^{-1} . A determinação deste parâmetro deve ser associada à pressão de saturação adotada.

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). Quanto maior a velocidade ascensional, maior tende a ser a taxa de aplicação superficial e, conseqüentemente, menor o tempo de detenção necessário para o tratamento da água. Di Bernardo (1993) obteve resultados satisfatórios para o tratamento de água empregando TAS entre 100 e 300 m³.m⁻².dia. Oliveira (2005) e Assis (2006), por sua vez, em estudos para a remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa*, respectivamente, verificaram maiores porcentagens de remoção para taxa de aplicação de 72 m³.m⁻².dia, correspondendo a velocidade ascensional de 5 cm.min⁻¹.

3.4.4 Aplicação da Flotação por Ar Dissolvido na Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas

Conforme descrito por Brasil (2006), quando a água a ser tratada contém algas em quantidade significativa, é necessário que seja realizada uma avaliação do desempenho dos processos e das seqüências de tratamento, devendo ser dada atenção quando da presença de cianobactérias na água, não somente pelas dificuldades operacionais resultantes da presença destes organismos, mas ao fato destes serem potenciais produtores de toxinas.

Estudos com relação à remoção de células e subprodutos de cianobactérias, de uma forma geral, abordam as mais variadas tecnologias, desde as mais simplificadas, como a filtração lenta e a coagulação/floculação, até a adoção de etapas de pré e pós-oxidação utilizando cloro, ozônio e outros oxidantes (SÁ et al., 2002; MONDARDO, 2004; SENS et al., 2005; MELO FILHO, 2006; MIAO; TAO, 2008). Estudos relacionando a adoção de etapas de oxidação têm demonstrado resultados satisfatórios quanto à remoção de cianobactérias, mas apresentam problemas pela facilidade em promover a lise celular desses organismos, permitindo a liberação das cianotoxinas para o meio. Além disso, como destaca Henderson, Parsons e Jefferson (2008), células algais e materiais algogênicos associados, são precursores de trihalometanos (TAM's) e, portanto, o uso de cloro e outros oxidantes deve ser evitado. Em relação aos sistemas de filtração em areia, lenta ou direta, embora diversos estudos na literatura indiquem sua elevada eficiência quanto a remoção de cianobactérias e mesmo de cianotoxinas, altas concentrações de algas e cianobactérias na água bruta podem resultar em uma rápida colmatação dos filtros, repercutindo em maiores paradas para limpeza ou remoção da camada biológica superficial, o que reduz temporariamente a retenção de substâncias

orgânicas dissolvidas, incluindo as cianotoxinas. Neste contexto, a adoção de sistemas de pré-tratamento torna-se necessária, com o intuito de impedir a sobrecarga do sistema de filtração.

A flotação por ar dissolvido se destaca por permitir a remoção de um maior número de células intactas, evitando, dessa forma, que ocorra a liberação de cianotoxinas para a água. Muitos estudos têm demonstrado a eficiência da FAD na remoção de algas e cianobactérias em águas de abastecimento (CENTURIONE FILHO, 2002; CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003; OLIVEIRA, 2005; ASSIS, 2006; TEIXEIRA; ROSA, 2006c; TEIXEIRA; ROSA, 2007). De acordo com Janssens e Buekens (1993 apud ASSIS, 2006), para águas que apresentam baixa turbidez e concentração de clorofila-a elevada, características que indicam a existência de elevada biomassa algal, a flotação por ar dissolvido é considerada o tratamento mais indicado. Schofield (2001) destaca como vantagem da FAD, o fato da aeração poder auxiliar na remoção de certos compostos orgânicos voláteis promovendo uma melhoria no sabor da água tratada.

Na FAD, assim como verificado para a sedimentação, a eficiência do processo na remoção de cianobactérias irá depender de alguns fatores como a qualidade da água bruta, a espécie de cianobactéria e de suas características morfológicas e fisiológicas, do tipo de coagulante e da dosagem utilizada, do pH de coagulação, do tempo e velocidade de gradiente de floculação adotados, entre outros. Como destaca Oliveira (2005), é importante considerar que as diversas espécies de cianobactérias podem se comportar de formas diferentes, dependendo de suas características. Drikas e Hudrey (1994 apud OLIVEIRA, 2005), empregando a FAD como processo de tratamento, obtiveram remoções entre 40 e 80% para *Mycrocystis*, entre 90 e 100% para *Anabaena* e somente 30% para *Oscillatoria*, demonstrando a importância das características dos organismos presentes na água para a eficiência do processo.

Em relação as cianotoxinas, ainda poucos estudos têm avaliado diretamente a remoção destas por meio da FAD. Como descrito em diversos estudos, a FAD apresenta elevada eficiência de remoção de células intactas, permitindo, dessa forma, a remoção de toxinas intracelulares. No entanto, para a toxina extracelular, eficiência satisfatória de remoção parece não ser obtida. Assis (2006), em estudo visando a remoção de *Mycrocystis aeruginosa* e microcistinas por FAD, a partir da adição de microcistina dissolvida à água de estudo, obteve valores de remoção da toxina extracelular relativamente baixa, entre 30 e 50%, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante e remoção praticamente desprezível quando da utilização do

cloreto férrico. Teixeira e Rosa (2006) obtiveram remoções ainda menores de microcistina extracelular, aproximadamente 4,7% com a utilização da FAD, não tendo sido observado, no entanto, liberação de toxinas para o meio em função do processo. O mesmo comportamento foi observado pelos autores em estudos prévios (TEIXEIRA; ROSA, 2006c).

Considerando a reduzida eficiência da FAD para a remoção de toxina extracelular e a possibilidade de liberação destas para o meio, quando da ocorrência de florações de elevada densidade, estudos que possibilitem a adoção de outros processos de tratamento após a FAD tornam-se necessários e relevantes do ponto de vista da qualidade da água tratada e destinada ao abastecimento. Estudos na literatura mencionam os processos de separação com membranas como uma tecnologia promissora na obtenção de elevadas eficiências de remoção, tanto de cianobactérias como de cianotoxinas (CHORUS; BARTRAM, 1999; HITZFELD; HOGER; DIETRICH, 2000), sendo a configuração escolhida de acordo com a necessidade e o objetivo do tratamento.

3.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Membranas filtrantes constituem a principal inovação tecnológica nos processos de tratamento de água e de esgoto, sendo a primeira grande inovação, desde o desenvolvimento das tecnologias convencionais de tratamento de água no início no século passado (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que seletivamente transfere massa entre essas fases, tendo, dessa forma, a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente e reter outros que fazem parte da mistura de alimentação (NOBREGA, 1995; TEIXEIRA, 2001). Os processos de separação por membranas são caracterizados pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes distintas, uma que atravessa a membrana e é chamada de permeado e outra que fica retida na membrana, denominada concentrado. Dependendo do objetivo, uma das correntes será determinada como o produto de interesse.

Os processos de separação com membranas podem ser classificados quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, ao princípio de operação e fenômenos envolvidos, ou pela força motriz que atua na separação (NOBREGA, 1995). Na literatura, os termos

Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR) são freqüentemente utilizados para descrever os vários processos com membranas. Outros processos, como a diálise (D), eletrodiálise (ED), permeação de gases (PG) e a pervaporação (PV) são igualmente relacionados ao princípio da separação por membranas. O tamanho das espécies a serem separadas, os mecanismos de rejeição ou de reflexão, a estrutura química, a composição das membranas, a geometria de construção e as forças motrizes que regem o processo são variáveis que interferem e classificam os processos de filtração (GONÇALVES, 2003).

A Figura 7 apresenta, esquematicamente, as características dos processos de separação por membranas. A pressão, força motriz atuante nos processos descritos, pode variar de acordo com diferentes autores. Habert, Borges e Nobrega (1997), destacam pressões entre 0,5 e 200 kPa para a microfiltração, de 100 a 700 kPa para ultrafiltração, 500 a 25.000 kPa para a nanofiltração, e de 1.500 a 80.000 kPa para a osmose reversa. Independente dos valores indicados nos diversos estudos encontrados na literatura, a pressão tende a aumentar em função do processo utilizado (OR>NF>UF>MF) e com a redução do tamanho dos poros da membrana.

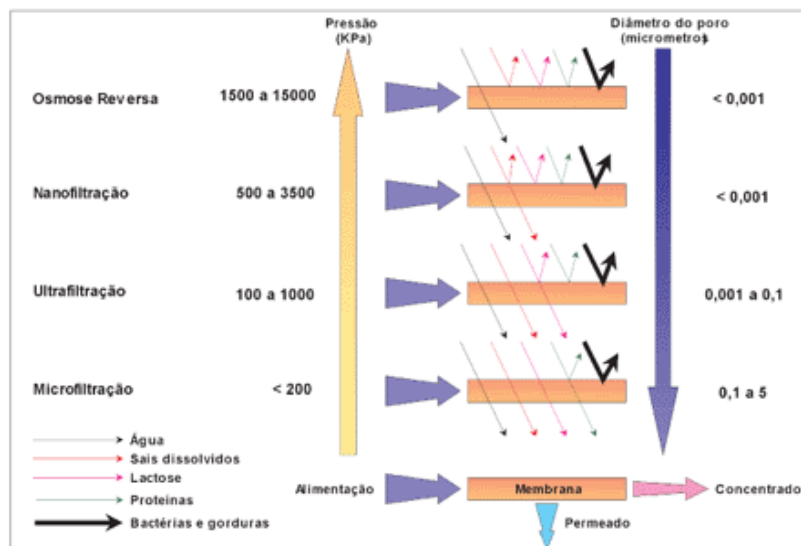


Figura 7: Principais características dos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz (MIERZWA et al., 2008).

3.5.1 Morfologia, Configuração e Transporte

Conforme destaca Nascimento (2004), dependendo das aplicações a que são destinadas, as membranas apresentam diferentes estruturas, podendo ser produzidas a partir de qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada. As membranas mais utilizadas mundialmente, como citado por Bassetti (2002), são produzidas a partir de polímeros sintéticos, como as poliamidas, polisulfonas, poliacrilonitrilas, policarbonatos, polieterimidas e o poli(fluoreto de vinilideno). Essas membranas apresentam maior resistência à ação de ácidos e bases fortes e temperaturas próximas ou superiores a 100 °C.

Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas ou porosas, o que é definido em função do volume de espaços vazios na matriz polimérica. Tanto as membranas porosas como as membranas densas podem ser ainda classificadas em isotrópicas ou simétricas e anisotrópicas ou assimétricas. As membranas isotrópicas apresentam características morfológicas uniformes ao longo de toda a sua estrutura, com densidade constante, podendo ser porosas ou não. Membranas assimétricas, no entanto, apresentam gradiente de porosidade perpendicular à superfície, sendo as propriedades de separação determinadas principalmente pela região mais densa da membrana (BASSETTI, 2002; NASCIMENTO, 2004). As membranas podem ser classificadas ainda, como homogêneas, quando são constituídas por um único material, e compostas, quando possuem mais de um material. De acordo com Schneider e Tsutiya (2001), em sistemas compostos a camada filtrante é depositada na forma de um filme fino sobre a estrutura suporte, normalmente uma membrana assimétrica de material diferente do filme. A sua espessura varia entre 0,1 e 0,5µm e corresponde a cerca de 1% da espessura do suporte poroso. De acordo com os autores, a utilização destas membranas reduz de forma expressiva os custos operacionais em sistemas de nanofiltração e osmose reversa. Na Figura 8 estão representados, estruturalmente, os tipos mais comuns de membranas porosas isotrópicas e anisotrópicas, densas e compostas.

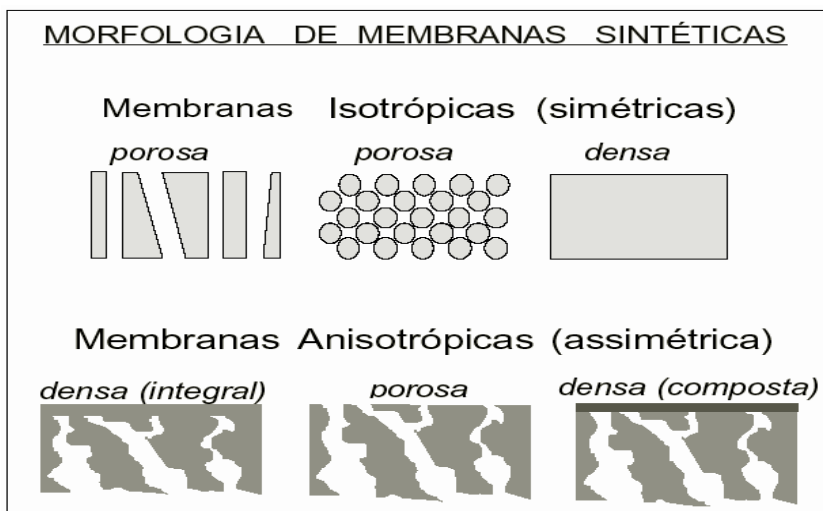


Figura 8: Classificação das membranas em relação a sua morfologia (NASCIMENTO, 2004).

Quanto à configuração das membranas, estas podem ser classificadas basicamente como planas, muito utilizadas em sistemas de microfiltração e osmose reversa, fibras ocas e capilares, diferenciadas em função do diâmetro (diâmetro inferior a 0,5mm – fibra oca; diâmetro entre 0,5 e 3 mm – capilar), e tubulares, formadas por tubos de material polimérico, cerâmico ou de carbono, com diâmetro variando entre 0,5 a 1 cm (BASSETTI, 2002).

A seletividade da membrana é dada em função da diferença de tamanho entre as moléculas que compõem a mistura de alimentação e os poros da membrana. Na maioria dos processos de separação por membranas porosas, as espécies presentes na alimentação devem ser, quando possível, inertes em relação ao material constituinte da membrana, embora, em algumas ocasiões, interações físico-químicas entre o polímero e os permeantes sejam de interesse (NASCIMENTO, 2004). O fluxo de água na membrana, como destaca Schneider e Tsutiya (2001), é inversamente proporcional à espessura da membrana e a tortuosidade de seus poros e diretamente proporcional à sua porosidade. Membranas com elevada porosidade (grande quantidade de poros por unidade de área) resultam em maiores fluxos. Em geral, poros de maior tamanho resultam em fluxo inicial mais alto do que membranas com tamanho de poros menores, mas, freqüentemente, apresenta redução de fluxo após longo tempo de filtração. De acordo com Choi (2003), se os poros são muito menores do que as partículas, estas não irão ficar aprisionadas no interior dos poros, mas irão se acumular na superfície da membrana, podendo resultar em resistência hidráulica severa.

Os sistemas de separação por membranas podem ser operados de duas formas distintas, frontal ou perpendicular (“dead end filtration”) ou tangencial, também chamado filtração de fluxo cruzado (cross flow filtration), como pode ser observado na Figura 9. Na filtração frontal, a alimentação ocorre perpendicularmente a superfície da membrana. O soluto ou material suspenso contido na corrente de alimentação será retido na superfície da membrana, formando, com o decorrer do processo, um depósito sobre a membrana, aumentando a resistência à transferência de massa, o que caracteriza o fenômeno de polarização por concentração. Na filtração tangencial, por sua vez, o fluxo escoar de forma paralela à superfície da membrana, sendo o acúmulo de material suspenso sobre a mesma minimizado. Como destaca Bassetti (2002), quando maior a velocidade de escoamento tangencial da solução, menor tende a ser a intensidade da polarização por concentração, para uma mesma pressão operacional.

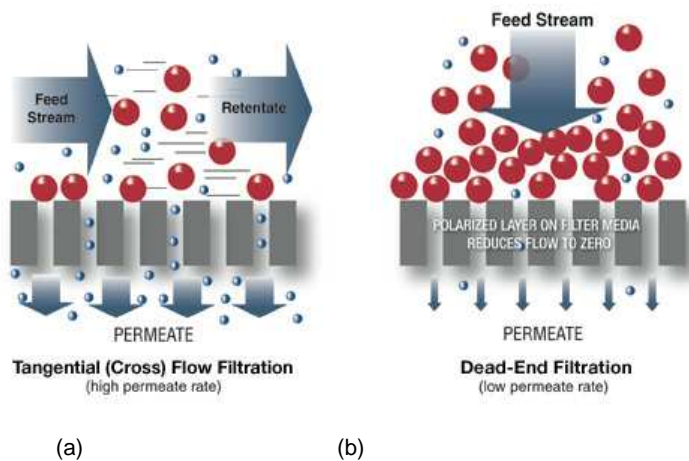


Figura 9: Modelo esquemático das formas de operação dos processos de separação por membrana. (a) fluxo tangencial; (b) fluxo perpendicular ou frontal. (Fonte: Web)

O fenômeno de polarização por concentração, citado anteriormente, pode ser caracterizado como o primeiro efeito do acúmulo de partículas, macromoléculas e íons na superfície da membrana, provocando uma queda acentuada no fluxo permeado. Outro fenômeno importante no processo de separação por membranas é o *fouling*, caracterizado pela formação de uma camada adicional sobre a superfície da membrana, desde o início da filtração, conhecida como “bolo” ou “torta”, formada pela rejeição de moléculas maiores pela membrana (BASSETTI, 2002). Ao contrário da polarização por concentração, o *fouling* é caracterizado como um declínio de fluxo irreversível, devido à ocorrência de interações entre a membrana e o soluto, e uma possível deposição de material no interior dos poros da membrana, podendo bloqueá-lo

parcial ou totalmente. Na Figura 10 ilustra-se o efeito da polarização por concentração e do fouling da membrana em relação ao fluxo permeado com o tempo de filtração. Como pode ser observado, tem-se inicialmente uma redução acentuada no fluxo permeado com uma conseqüente tendência à estabilidade.

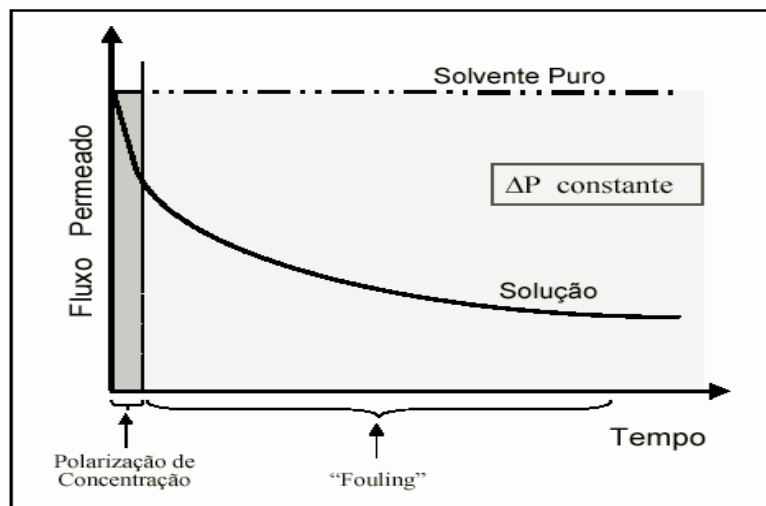


Figura 10: Redução do fluxo permeado em função dos fenômenos de polarização por concentração e *fouling* (NASCIMENTO, 2004).

Considerando os mecanismos de remoção para o processo de separação por membranas, como descrito por Amorim (2007), existem basicamente três tipos de mecanismos: separação baseada na diferença de tamanhos das partículas, sendo que a membrana exerce um efeito de peneiramento; separação baseada nas diferenças de solubilidade, difusão e adsorção dos materiais pela membrana (mecanismo de difusão); e separação baseada nas diferenças de cargas elétricas entre o soluto e a membrana (efeito eletroquímico), como ocorre nos processos de eletrodialise. Na avaliação da eficiência do processo de remoção, deve-se considerar, além dos mecanismos de remoção, a existência de fatores externos como a qualidade da água de alimentação, podendo-se relacionar pH, temperatura, presença de matéria orgânica e outros contaminantes, além de fatores operacionais, como pressão, velocidade tangencial e a concentração de contaminantes na água de alimentação. A influência do pH, da concentração de sais e da temperatura sobre o desempenho de membranas de nanofiltração foi avaliada por Nilsson, Trägårdh e Östergren (2007).

3.5.2 Nanofiltração

A nanofiltração pode ser considerada um processo relativamente novo, com características intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose reversa. Se comparado a membranas de ultrafiltração, a nanofiltração possibilita a obtenção de um maior fluxo permeado para moléculas com massas moleculares menores, como açúcares, matéria orgânica natural e alguns íons (PETRINIĆ et al., 2007). Comparada à osmose reversa, menor retenção de íons monovalentes é possível (SCHAEP et al., 1998). Conforme descrito por Labbez et al. (2003) uma grande vantagem das membranas de NF em relação a OR diz respeito a pressão de operação, a qual pode ser muito menor, mantendo-se um fluxo relativamente elevado. Membranas de nanofiltração permitem a retenção de compostos orgânicos com peso molecular maior que 200 Da, o que possibilita a rejeição completa de macromoléculas, incluindo vírus e bactérias (ORECKI et al., 2004). Uma característica importante das membranas de nanofiltração é a carga elétrica negativa localizada sobre ou no interior das membranas, o que lhes proporciona seletividade iônica (ORECKI et al., 2004; PETRINIĆ et al., 2007).

Os mecanismos atuantes no processo de separação das membranas de nanofiltração não estão totalmente estabelecidos, mas considera-se que o efeito de peneiramento e o efeito de carga sejam os mecanismos mais importantes. Segundo Boussu, Vandecasteele e Van der Bruggen (2007), o peneiramento físico pelos poros é um dos principais fatores na retenção de compostos orgânicos que apresentam massa molecular superior ao peso molecular de corte da membrana (MWCO), normalmente solutos menores e neutros. Compostos menores e hidrofóbicos são menos retidos pelas membranas de nanofiltração, o que se deve ao fato destes compostos possuírem menos grupos polares que os compostos hidrofílicos, o que facilita sua aproximação com a membrana, e por serem capazes de penetrar nos poros da membrana e permear por esta devido ao seu menor tamanho. Para compostos carregados, interação eletrostática é verificada entre o soluto e a membrana, uma vez que a maioria das membranas de nanofiltração é carregada, e em sua maioria, negativamente (SCHAEP et al., 1998). O efeito da carga da membrana sobre o transporte do soluto carregado é explicado pelo mecanismo de exclusão de Donnan. Como destacado por Orecki et al. (2004), íons multivalentes tendem a ser separados pelas membranas de NF enquanto a maioria dos íons monovalentes passa livremente através da membrana. De acordo com Boussu, Vandecasteele

e Van der Bruggen (2007), para componentes carregados, tanto a exclusão por tamanho como as interações eletrostáticas são responsáveis pela separação no processo.

Um dos principais problemas associados à utilização da nanofiltração é a ocorrência de *fouling* na superfície da membrana, dado em função da precipitação de sólidos, causando declínio no fluxo permeado (ORECKI et al., 2004). Conforme descrito por Lee e Lee (2007), a matéria orgânica natural é considerada o maior fator causador do *fouling* em membranas de nanofiltração, embora partículas coloidais (argila, algas e lodo) também sejam responsáveis por sérios entupimentos na membrana. Ainda segundo os autores, membranas hidrofílicas apresentam uma menor interação com a MON ou partículas hidrofóbicas, o que reduz a influência destes compostos sobre a membrana, resultando em um maior fluxo permeado e menor possibilidade de *fouling*. De acordo com Mierzwa (2006), os processos de nanofiltração não são desenvolvidos para separação de sólidos em suspensão, inclusive coloidal e, em função da pressão de operação, a presença de sólidos pode ocasionar a formação de depósitos irreversíveis, exigindo a substituição das membranas. Considerando os aspectos relacionados, a adoção de um pré-tratamento torna-se viável do ponto de vista da eficiência e manutenção do sistema e da vida útil da membrana.

Diversos estudos têm indicado a possibilidade de aplicação da nanofiltração no tratamento de diferentes efluentes. Labbez et al. (2003) destacam que a nanofiltração pode ser utilizada na remoção de sais na água, no fracionamento de sais e moléculas pequenas em águas residuárias industriais, e na produção de água potável e de processo. Lopes, Petrus e Riella (2005) consideram ainda, a aplicação deste processo na remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular, pesticidas, no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose e na remoção de cor em efluentes da indústria têxtil. A partir dos anos 80, a nanofiltração tornou-se de interesse para fins de redução de dureza em águas e pela remoção de precursores de trihalometanos, e em termos de produção de água potável, sendo considerada a segunda tecnologia de membranas mais importante (TAMAS, 2004). De acordo com o autor, além da remoção de partículas e macromoléculas, como obtido na UF, as membranas de NF são projetadas para garantir uma remoção eficaz de íons multivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), o que torna este processo uma opção interessante para o tratamento de águas subterrâneas. Além disso, a NF pode repelir a MON e assim, reduzir significativamente a concentração de carbono orgânico total (COT).

Em relação ao tratamento de águas superficiais, uma série de estudos tem sido realizados e com resultados satisfatórios. Orecki et al. (2004), obtiveram remoção completa de ácidos húmicos, determinados em função da absorbância em UV₂₅₄, e elevada remoção de cor, turbidez e COT, com valores iguais a 93,3, 85,5 e 93,5%, respectivamente. Lee e Lee (2007), avaliando o efeito das propriedades de diferentes membranas de nanofiltração para o tratamento de água superficial, assim como o pré-tratamento empregado, obtiveram rejeição de COT entre 20 e 82% e de UV₂₅₄ entre 25 e 87%, dependendo das características das membranas de NF utilizadas. Os autores observaram ainda que, na operação da NF em fluxo tangencial, o principal mecanismo de *fouling* para membranas hidrofílicas e carregadas negativamente foi a formação da “torta de filtro”, enquanto *fouling* interno foi verificado para membranas hidrofóbicas e carregadas positivamente. Além disso, o pré-tratamento com carvão ativado particulado (CAP) e UF foram efetivos no controle do declínio de fluxo permeado, uma vez que promoveram a remoção das partículas coloidais. Outros estudos na literatura podem ser encontrados relacionando a eficiência da nanofiltração no tratamento de água e suas características quanto à remoção de compostos orgânicos e subprodutos, assim como seu comportamento quanto a ocorrência de *fouling* (YOON; LUEPTOW, 2005; JARUSUTTHIRAK; MATTARAJ; JIRARATANANON, 2007; UYAK et al., 2008; CHELLAM et al., 2008; ATEES et al., 2009).

Considerando o aumento na ocorrência de florações de algas e cianobactérias em mananciais de abastecimento, e sendo estas e seus subprodutos contaminantes que afetam em elevado grau a qualidade da água destinada ao abastecimento, a aplicação de processos de separação por membranas para este fim, torna-se de grande interesse. Ainda, poucos estudos são identificados na literatura, mesmo em nível internacional, relacionados a utilização desta tecnologia na remoção cianobactérias e cianotoxinas, o que leva a compreensão da necessidade de maior investimento em estudos que abordem este princípio.

Para fins de remoção de cianobactérias e cianotoxinas, tem-se verificado a utilização de membranas de ultrafiltração e nanofiltração, respectivamente. Membranas de ultrafiltração são consideradas eficazes na remoção de células de cianobactérias, mas não apresentam resultados satisfatórios quanto à remoção de cianotoxinas, devido a sua menor capacidade de retenção de compostos de baixo peso molecular. Membranas de nanofiltração, por sua vez, têm sido amplamente estudadas por apresentarem porosidade muito inferior às membranas de ultrafiltração, sendo capazes, desta forma, de reter compostos moleculares de 200 a 1.000

Dalton (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001), valores em que são incluídas grande número de cianotoxinas, como a microcistina-LR, que apresenta peso molecular médio de 980 Da e a dc-STX com peso molecular igual a 258 Da. Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006), avaliando a remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela UF e NF, obtiveram remoção de células de *Microcystis* acima de 98% a partir da ultrafiltração, com lise celular inferior a 2%. No entanto, a concentração de toxinas no permeado foi igual ou levemente inferior a concentração de microcistina na água de alimentação. Considerando o processo de nanofiltração, não se verificou a presença de microcistinas no permeado, inicialmente em concentração entre 0,5 e 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$, tendo sido detectada somente pequena concentração de Anatoxina-a, com remoções de 99% para Microcistina-RR e Microcistina-LR e 96% para Anatoxina-a. O método de detecção empregado foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com limite de detecção de 0,08 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Teixeira e Rosa (2006), empregando a nanofiltração como processo de tratamento, obtiveram elevada remoção de cianotoxinas, anatoxina-a e microcistina, acima de 94%. Em estudo anterior, Teixeira e Rosa (2005) também verificaram remoção acima de 97% para as variantes microcistina-LR, microcistina-LY e microcistina-LF a partir da nanofiltração. Amorim (2007), estudando a remoção de variantes da saxitoxina por nanofiltração com diferentes membranas, obteve valores baixos de remoção, 10% para membrana composta e 33% para membrana de acetato de celulose, o que demonstra que as características da membrana podem ser fatores determinantes na eficiência do processo. Chorus e Bartram (1999) citam outros estudos realizados visando à remoção de cianobactérias e cianotoxinas a partir de processos de separação com membranas, tendo-se obtido, em todos os estudos, resultados bastante satisfatórios.

Como previamente destacado, a associação de processos que permitam a remoção de células de cianobactérias previamente as unidades de filtração, torna-se interessante. Em relação aos processos de separação por membranas, Teixeira e Rosa (2006b) conduziram um estudo visando avaliar a associação do sistema de flotação por ar dissolvido e nanofiltração para a remoção de microcistinas. Para tanto, os autores procederam às etapas de coagulação, empregando como coagulante o polihidroxiclorsulfato de alumínio, floculação, flotação (por meio de ar dissolvido ou pela relação CO_2/ar) e a nanofiltração. Ao final do experimento, verificou-se remoção total das cianobactérias, para ambos os processos de flotação, e remoção

entre 99,4 e 99,7% de Microcistina-LR, utilizando-se a nanofiltração como meio de separação.

No Brasil, o Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), em parceria com Universidades de vários Estados brasileiros, tem realizado estudos sobre o tratamento de águas por meio do processo de filtração em membranas, abrangendo dentre seus objetivos, a remoção de cianotoxinas. Os trabalhos realizados até o momento indicam a eficiência da tecnologia quanto a remoção dos contaminantes considerados, embora as baixas concentrações da cianotoxina (microcistina) encontrada nas amostras de água não tenham permitido uma avaliação mais quantitativa da eficiência do processo. Nesse sentido, a realização de um maior número de estudos torna-se relevante.

4. METODOLOGIA

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Reúso de Águas (LaRA) associado ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para atingir os objetivos inicialmente propostos, foram realizados estudos em escala de bancada, em regime de batelada. Inicialmente, avaliou-se a remoção de células de cianobactérias por meio de ensaios de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido a partir de amostra de água coletada em manancial de abastecimento (Lagoa do Peri), considerando suas características e os fatores relevantes ao processo de tratamento avaliado. O comportamento da FAD foi igualmente avaliado em condições de qualidade da água menos favoráveis, em que se procurou atribuir características de floração à água de estudo. Estudos em escala de bancada foram também realizados visando avaliar a eficiência da nanofiltração na remoção de cianotoxinas.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Considerando os objetivos propostos, quatro materiais foram identificados de maior relevância neste estudo, como destacado na seqüência.

4.1.1 Água de Estudo – Bacia Hidrográfica da Lagoa do Peri

A bacia hidrográfica da Lagoa do Peri, localizada na parte sudeste da Ilha de Santa Catarina e com uma área superficial de 20,1 km², está inserida no Parque Municipal da Lagoa do Peri, estabelecido como patrimônio natural desde 1976. A Lagoa do Peri apresenta uma área superficial igual a 5,2 km² e volume de 21,2x10⁶ m³, com profundidade média de 4,2 metros e máxima de 11,0 metros, constituindo-se como o maior manancial de água doce da Ilha de Santa Catarina (GRELLMANN, 2006).

A partir de setembro de 2000, a Lagoa do Peri passou a ser utilizada como manancial de abastecimento de água para as regiões sul e leste da Ilha de Santa Catarina, em projeto concebido pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) (MONDARDO, 2004). Alimentada principalmente pelos rios Cachoeira Grande e Ribeirão Grande, a Lagoa é considerada um ponto de recreação bastante atrativo. Conforme indicado por Grellmann (2006), a Lagoa do Peri vem sendo estudada desde 1996, tendo-se observado elevada densidade de microalgas e cianobactérias potencialmente tóxicas. Considerando a filtração direta descendente como processo empregado para o tratamento da água na ETA da Lagoa do Peri, essa elevada densidade de fitoplâncton pode ser considerada a causa das dificuldades operacionais verificadas no tratamento, devido à rápida colmatação dos filtros e as variações das características da água bruta (MONDARDO, 2004).

4.1.2 Cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii*

Devido a característica de baixa concentração de células de cianobactérias na água coletada na Lagoa do Peri no período de estudo, considerando uma concentração de interesse de 10^6 cel.mL⁻¹, e a avaliação da eficiência da flotação por ar dissolvido em condições menos favoráveis de qualidade da água, adotou-se o cultivo laboratorial da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*. O procedimento referente ao desenvolvimento do cultivo deste organismo em laboratório será melhor explicitado em item posterior.

4.2.3 Policloreto de Alumínio

Como coagulante, optou-se pelo policloreto de alumínio, coagulante inorgânico pré-polimerizado. Embora o sulfato de alumínio seja o coagulante normalmente utilizado para o tratamento de águas, estudos têm indicado resultados bastante satisfatórios do policloreto de alumínio para esta aplicação, considerando-se, dentre outros fatores, a menor interferência sobre o pH da água tratada e o menor volume de lodo gerado. O produto utilizado no presente estudo foi cedido pela Empresa CSM Produtos Químicos Ltda., apresentando teor de Al₂O₃ igual a 16,98% e basicidade de 43,65%.

4.1.4 Membranas de Nanofiltração

Foram utilizadas membranas planas de nanofiltração de poliamida, NF-270 e NF-90, cedidas pela Empresa Dow Chemical Company[®], utilizadas nas dimensões correspondentes ao aparelho disponível no laboratório. As membranas apresentam as mesmas configurações básicas, sendo diferenciadas basicamente pela porosidade e taxa de fluxo permeado. López-Muñoz et al. (2008) indicam como peso molecular de corte das membranas, valores de 300 Da e 200 Da para as membranas NF-270 e NF-90, respectivamente.

Diferentes estudos na literatura têm avaliado as características e comportamento destas membranas em relação a sua eficiência de remoção de diferentes contaminantes, características de *fouling* e influência sofrida por diferentes fatores, como pH, temperatura e carga da membrana (MÄNTTÄRI; PEKURI; NYSTRÖM, 2004; MÄNTTÄRI; PIHLAJAMÄKI; NYSTRÖM, 2006; KOŠUTIĆ; DOLAR; KUNST, 2006; ARTU; HAPKE, 2006; NILSSON; TRÄGÅRDH; ÖSTERGREN, 2008b; CONTRERAS; KIM; LI, 2009; NGHIEM; HAWKES, 2009).

Conforme descrito López-Muñoz et al. (2008), ambas as membranas são compostas por um fino filme de poliamida com camada suporte microporosa de polisulfona. A diferença entre as duas membranas é relacionada à composição da camada superior. A camada ativa da membrana NF-270 é uma camada muito fina de poliamida com base de piperazina semi-aromática, enquanto a membrana NF-90 possui uma camada ativa de poliamida totalmente aromática. A membrana NF-270 é descrita como uma membrana hidrofílica, com ângulo de contato entre 25° (NUNES; PEINEMANN, 2006) e 30° (NYSTRÖM et al., 2003; MÄNTTÄRI; PIHLAJAMÄKI; NYSTRÖM, 2006) e negativamente carregada em pH acima de 4. A superfície carregada negativamente permite a repulsão de solutos também carregados negativamente. De acordo com Artu e Hapke (2006), a membrana NF-90 apresenta ângulo de contato maior que a membrana NF-270, sendo, portanto, mais hidrofóbica. Conforme destacam os autores, a medida de hidrofobicidade da membrana explica as diferenças de permeabilidade e dá uma noção da tendência ao *fouling* pela membrana.

Hilal et al. (2005) e Hilal et al. (2005 b) avaliaram as características das membranas NF-270 e NF-90 a partir de ensaios de microscopia de força atômica e verificaram que as membranas apresentam poros de pequenas dimensões, não sendo observada estrutura superficial, de forma

geral, similar para as duas membranas. Em relação a distribuição dos tamanhos de poros, de acordo com Hilal et al. (2005), foi observada uma distribuição não uniforme dos poros sobre a área avaliada, tendo a membrana NF-90, tamanho de poro médio de 0,55 nm e a membrana NF-270 valor médio igual a 0,71 nm, com variações entre 0,47 e 0,99 nm. López-Muñoz et al. (2008) em seus estudos, estimaram o raio médio de poro igual a 0,44 nm para a membrana NF-270 e 0,38 nm para a membrana NF-90, de acordo com sua respectiva habilidade de retenção de compostos orgânicos neutros. Considerando-se esses resultados, os autores concluíram que a membrana NF-90 é mais “fechada” que a membrana NF-270. Nhiem e Hawkes (2009) reportam tamanhos médios de poro de 0.68 nm para a membrana NF-90 e 0,84 para a NF-270.

4.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A fase experimental foi realizada no período de Abril a Dezembro de 2008. Os resultados apresentados no capítulo 5 referem-se ao período de Setembro a Dezembro de 2008, tendo sido executada uma série de ensaios no período precedente, considerados preliminares e importantes para a adaptação das condições de trabalho e entendimento dos processos.

O desenvolvimento experimental foi realizado em quatro etapas principais, a saber: avaliação da eficiência do processo de flotação por ar dissolvido (FAD) para a remoção de células intactas de cianobactérias presentes na água da Lagoa do Peri; aplicação deste processo para o tratamento de água contendo maior concentração de cianobactérias, obtida a partir da inoculação de células de *C. raciborskii* cultivadas em laboratório; avaliação da eficiência de remoção de cianotoxinas pelo processo de nanofiltração; e a associação da FAD e da nanofiltração visando a remoção de cianobactérias e cianotoxinas, como uma seqüência de tratamento. Em todas as fases do experimento, a avaliação da eficiência do tratamento empregado baseou-se no monitoramento da qualidade da água, tendo sido avaliados parâmetros como pH, cor, turbidez, alcalinidade, condutividade elétrica, absorvância, COT, alumínio residual e contagem de células, empregados de acordo com a necessidade e o intuito do experimento.

Na Figura 11, tem-se representado o fluxograma das atividades realizadas durante o período de estudo, considerando a seqüência proposta. Os procedimentos relativos a cada etapa da fase experimental são descritos na seqüência de forma mais específica.

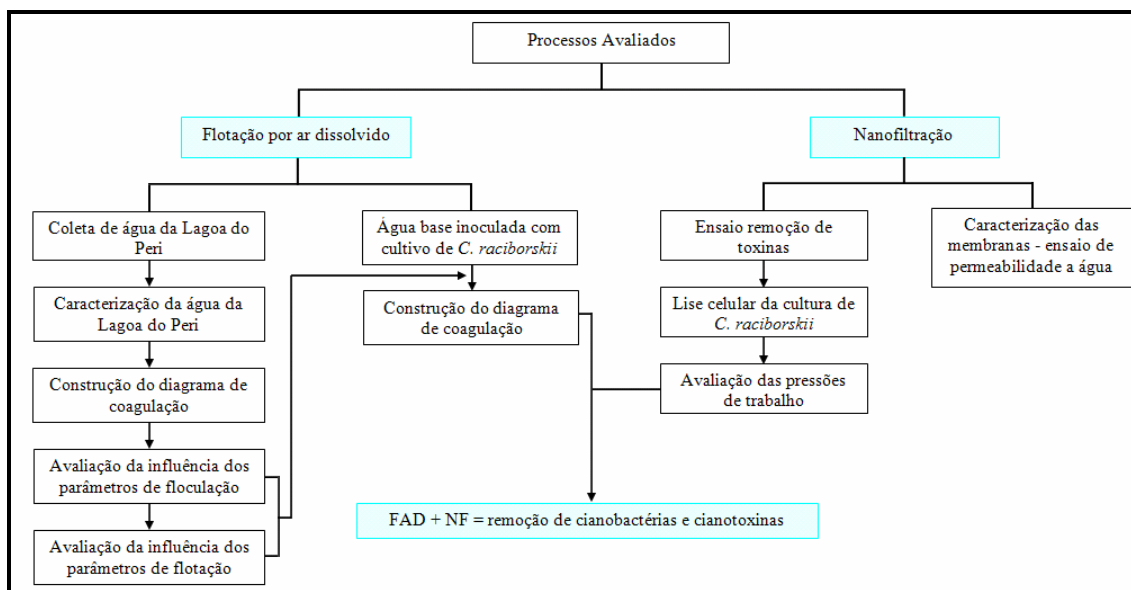


Figura 11: Fluxograma da seqüência de atividades realizadas durante o estudo, considerando a avaliação individual e conjunta dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.

4.3.1 Estudo da Remoção de Cianobactérias pela Flotação por Ar Dissolvido para a Água da Lagoa do Peri

Esta fase do estudo teve como objetivo principal, avaliar a eficiência da remoção de células de cianobactérias, em particular, da *C. raciborskii*, pelo processo de flotação por ar dissolvido, considerando-se o tratamento de água proveniente de manancial de abastecimento com presença de cianobactérias, assim como a avaliação de alguns parâmetros relativos ao processo. Inicialmente, procedeu-se a construção de um diagrama de coagulação, que possibilitaria a identificação da melhor dosagem e pH de coagulação, capaz de promover a maior remoção de células. A partir da dosagem ótima estabelecida, avaliou-se a influência dos parâmetros de flocculação, gradiente e tempo de flocculação, e de flotação, pressão e tempo de saturação, fração de recirculação e velocidade de flotação, na eficiência do processo.

Os ensaios foram realizados em equipamento “floteste”, constituído por uma câmara de pressurização e jarros para coagulação/flocculação/flotação em acrílico transparente, os quais podem ser igualmente utilizados para ensaios de sedimentação. A base de cada jarro é

composta por duas placas em acrílico espaçadas em 5 cm, tendo-se na placa inferior canais que permitem a condução e distribuição da água previamente saturada com maior rapidez, preenchendo o espaço situado abaixo da placa superior, que contém 121 orifícios de 2 mm de diâmetro cada e espaçados em 10 mm, e que proporcionam perda de carga suficiente para que ocorra a distribuição da água saturada. O ponto de coleta da amostra situa-se a 12 cm de altura acima da base do jarro. A câmara de pressurização apresenta capacidade útil para 2 litros de água, sendo a saturação da mesma resultante da inserção de ar proveniente de um compressor de ar externo ao laboratório. A parte superior da câmara é dotada de válvula reguladora de pressão com filtro, registro de agulha para ajuste fino da pressão na câmara e manômetro, dentre outros itens. A base da câmara possui três registros de esfera com funções específicas: regular a entrada de água clarificada na câmara, a entrada de ar e a saída da água saturada para os jarros. Na Figura 12 pode-se visualizar o equipamento floteste utilizado nos ensaios de flotação por ar dissolvido.



Figura 12: Equipamento floteste utilizado nos ensaios de flotação por ar dissolvido.

Os valores de gradiente de velocidade e tempo, referentes aos processos de coagulação e floculação, são atribuídos ao equipamento no início do ensaio e acionados a cada novo procedimento. O gradiente de velocidade escolhido é convertido em rotações por minuto (rpm) a partir de relação estabelecida para o equipamento, conforme indicado na Figura 13. O valor de gradiente atribuído deve considerar, ainda, a temperatura da água de estudo, sendo necessário, portanto, que o valor seja multiplicado por fator correspondente à temperatura observada.

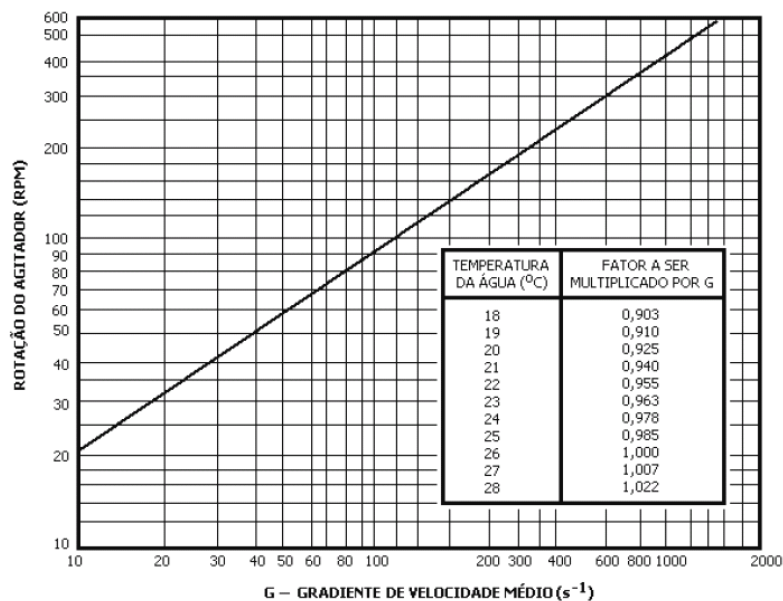


Figura 13: Relação entre o gradiente de velocidade de mistura e rotação do equipamento (CENTURIONE FILHO, 2002).

O procedimento operacional do equipamento para os ensaios de flotação foi realizado conforme descrito por Centurione Filho (2002) e Centurione Filho e Di Bernardo (2003). As fases correspondentes a esta etapa do experimento são melhor descritas na seqüência.

4.3.1.1 Caracterização da água da Lagoa do Peri

As coletas de água, proveniente da Lagoa do Peri, foram realizadas no ponto de captação da ETA da CASAN, semanal ou quinzenalmente, conforme o desenvolvimento do estudo. Como destacado por Grellmann (2006), este ponto é caracterizado como um ambiente raso, com influência da margem antrópica, devido à proximidade com a sede do Parque Municipal da Lagoa do Peri, em que se verifica um elevado fluxo de pessoas, por este ser um ambiente recreativo, e maior taxa de renovação da água, uma vez que corresponde ao ponto de deságüe da Lagoa. As coletas foram realizadas neste local considerando-se a exigência do monitoramento da água bruta nos sistemas de tratamento de água no ponto de captação. Quando da coleta, eram realizadas em campo, medidas de temperatura da água e oxigênio dissolvido. Os demais parâmetros, pH, cor, turbidez, condutividade, alcalinidade, absorvância, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT), eram realizadas imediatamente após a chegada da amostra no laboratório. Para as determinações de COT e clorofila-a, as amostras eram preparadas e congeladas para posterior análise. As amostras

destinadas a avaliação quantitativa de cianobactérias, eram fixadas em formol 2% e mantidas sob refrigeração até o momento da análise. O formol foi utilizado por promover menor ação deletéria dos aerótopos presentes na estrutura dos organismos, relacionando-se, principalmente, a *C. raciborskii*.

4.3.1.2 Construção do diagrama de coagulação para a água da Lagoa do Peri

Nesta fase, promoveu-se a avaliação do conjunto dosagem x pH de coagulação que apresentasse os melhores resultados em função dos parâmetros cor, turbidez e número de células. Outras determinações analíticas foram igualmente realizadas, mas não foram incluídas como fator de escolha. Os parâmetros operacionais do equipamento foram inicialmente adotados a partir de trabalhos realizados por Centurione Filho (2002) e Centurione Filho e Di Bernardo (2003), sendo parte destes parâmetros avaliados em ensaios posteriores. Os parâmetros adotados foram:

- Coagulação:
 - Gradiente de mistura rápida (G_{mr}): 1000 s^{-1} ;
 - Tempo de mistura rápida (T_{mr}): 10 s;
- Flocculação:
 - Gradiente de flocculação (G_f) = 25 s^{-1} ;
 - Tempo de flocculação (T_f) = 10 min;
- Flotação:
 - Tempo de saturação (T_{sat}) = 8 min;
 - Pressão de saturação (P_{sat}) = 400 kPa;
 - Fração de recirculação (R): 10%;
 - Velocidades de flotação (V_f): 10 e 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (TAS = 144 e 72 $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}$).

Foram estabelecidas, inicialmente, dosagens de coagulante entre 0 e 70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em intervalos de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, aplicadas a partir de uma solução 1% do produto coagulante. A cada seqüência de ensaios, nova solução de PAC era preparada, considerando-se perda da eficiência de coagulação do produto após uma semana de armazenamento, como indicado por Di Bernardo, Di Bernardo e Centurione Filho (2002).

Após a introdução da água nos jarros, realizava-se a correção do pH a partir de soluções de ácido clorídrico (HCl) contendo aproximadamente 3,64 mg do produto para cada mL da solução e hidróxido de sódio (NaOH) contendo 10 mg do produto sólido para cada mL da solução. Foram adotados volumes de 0 a 2 mL de cada solução, acidificante ou alcalinizante, em variações de 0,5 mL, sendo estes volumes limitados em função da avaliação visual da formação ou não de flocos para as dosagens subseqüentes de coagulante.

Os volumes correspondentes às concentrações desejadas de coagulante e produto químico (HCl ou NaOH), eram dosados em recipientes apropriados e individuais para cada jarro, de forma a garantir introdução simultânea do produto. Inicialmente, de acordo com a necessidade, adicionava-se à água o produto químico, tendo sido estabelecido tempo de contato de um minuto para a homogeneização. Com os valores de gradiente de velocidade e tempo ajustados, o equipamento era acionado e o coagulante adicionado à água. Após decorridos os tempos programados de coagulação e floculação, a agitação era cessada e as hastes dos agitadores suspensas, abrindo-se os registros dos jarros de flotação para a introdução da água saturada. O volume de entrada de água no jarro era controlado em função da fração de recirculação determinada, neste caso correspondente a 200 mL (R = 10%). Os tempos de coleta foram calculados em função das velocidades de flotação adotadas (10 e 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) e da altura do ponto de coleta, situado a 12 cm da base do jarro, conforme indicado na Equação 12 (CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003). Em cada tempo, coletava-se volume de amostra suficiente para as análises necessárias, sendo descartada inicialmente, por 2 segundos, parte da amostra para a limpeza e ambientação do coletor.

$$Tc(\text{min}) = \frac{12(\text{cm})}{V_f(\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})} \quad (\text{Eq. 12})$$

Foram avaliados como parâmetros de qualidade da água após o tratamento: pH, cor, turbidez, alcalinidade, condutividade, absorvância, COT, alumínio residual e densidade de cianobactérias.

4.3.1.3 Influência dos parâmetros de floculação sobre a eficiência da flotação por ar dissolvido

A partir da escolha do conjunto dosagem x pH de coagulação, iniciou-se a avaliação dos parâmetros gradiente de floculação e tempo de floculação, de forma a adotar os melhores resultados para a água nas condições estudadas. Para tanto, foram avaliados os gradientes de velocidade de 15, 20, 25 e 30 s⁻¹ e tempos de floculação de 5, 10, 15 e 20 minutos. Os demais parâmetros foram mantidos iguais aos determinados para a construção do diagrama de coagulação, adotando-se apenas a velocidade de flotação de 5 cm.min⁻¹, a qual apresentou melhores resultados em termos de qualidade da água tratada. Os ensaios foram realizados em triplicata, visando verificar a reprodutibilidade dos resultados.

O procedimento experimental foi realizado igualmente ao descrito para a construção do diagrama de coagulação, utilizando-se as dosagens de coagulante e produto químico anteriormente determinados. Nesta fase, foram avaliados analiticamente os parâmetros cor, turbidez, absorvância, COT e número de células.

4.3.1.4 Influência dos parâmetros de flotação sobre a eficiência da flotação por ar dissolvido

Nesta fase, procurou-se avaliar, de forma inter-relacionada, os parâmetros pressão e tempo de saturação, fração de recirculação e velocidade de flotação, objetivando-se verificar a influência destes sobre os resultados do processo de flotação. Foram atribuídos os seguintes valores a serem avaliados: pressão de saturação: 300, 400 e 500 kPa; tempo de saturação: 5, 8 e 12 minutos; fração de recirculação: 5, 10 e 15%; e velocidades de flotação: 10, 7,5, 5 e 2,5 cm.min⁻¹ (TAS = 144, 108, 72 e 36 m³.m⁻².dia).

Os parâmetros de mistura rápida foram mantidos iguais aos utilizados para a construção do diagrama de coagulação, aplicando-se os melhores resultados de gradiente de floculação e tempo de floculação encontrados no ensaio anterior. Todos os ensaios foram igualmente realizados em triplicata e o procedimento realizado como indicado em item anterior.

4.3.2 Ensaio de Flotação com Água Inoculada com Cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii*

Esta fase consistiu na inoculação do cultivo de *C. raciborskii* à água bruta coletada na Lagoa do Peri, simulando a ocorrência de uma floração, uma vez que a água não apresentou, no período estudado, concentração de células muito elevada, ao ponto de ser considerada uma floração, normalmente da ordem de 10^6 cel.mL⁻¹. Este organismo foi escolhido para o estudo em virtude de ser a espécie de cianobactéria predominante na água da Lagoa do Peri. Neste ponto, foram utilizados os resultados obtidos nos ensaios anteriores, referentes aos parâmetros operacionais de floculação e flotação, para a construção do diagrama de coagulação para a água na condição proposta.

4.3.2.1 Cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii*

As células de *C. raciborskii*, cepa T3, produtora de toxinas paralisantes, foram cultivadas em estrutura construída no Laboratório Integrado de Meio Ambiente. Esta cepa foi inicialmente adquirida no Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade do Rio de Janeiro (UFRJ) e fornecida pelo Laboratório de Ficologia e Laboratório de Potabilização de Águas da UFSC, de forma a permitir a realização do presente estudo.

Em função da ausência de um recinto apropriado para o cultivo da cepa no local do estudo, como necessário e verificado nos estudos de Oliveira (2005) e Melo (2006), variáveis como temperatura e luminosidade não puderam ser totalmente controladas. No entanto, procurou-se fornecer condições próximas àquelas mencionadas, mantendo-se o máximo de assepsia possível, não tendo sido verificado a contaminação do cultivo durante o período de estudo. A cepa T3 foi mantida em meio de cultivo ASM-1, composto apenas por substâncias inorgânicas, preparado no dia anterior a cada repicagem, considerando a esterilização da vidraria antes da preparação do meio de cultura e do próprio meio, como medida de controle. Para os ensaios em maior escala, adotou-se o uso de recipientes plásticos de 5 litros, previamente esterilizados em radiação UV durante 20 minutos.

A estrutura utilizada para o cultivo constituía-se de três lâmpadas fluorescentes de 15 wats cada, localizadas a uma altura de 45 cm da base. Durante todo o período de cultivo, a

temperatura foi monitorada, tendo-se verificado variação entre 22 e 27°C. A intensidade luminosa, medida com o auxílio de um quantômetro, apresentou valor médio de $50,53 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, considerando-se a medição em toda a extensão da estrutura, tendo-se mantido o cultivo em regime de foto-período de 12 horas. Devido aos grandes volumes de cultivo, manteve-se aeração contínua, visando à conservação das células em suspensão e o fornecimento de CO_2 em quantidade suficiente para a manutenção das condições ideais de crescimento. A estrutura utilizada para o cultivo das células de *C. raciborskii* é apresentada na Figura 14.



Figura 14: Visão geral da estrutura construída para o cultivo das células de *C. raciborskii*.

A manutenção e aumento dos volumes de cultivo foram obtidos a partir de repicagens realizadas a cada 13 dias, considerando-se que a partir desse período verificou-se uma condição estacionária no crescimento da cepa. A proporção utilizada na repicagem correspondeu a uma parte de células para nove partes de meio de cultura novo (OLIVEIRA, 2005; MELO, 2006). O mesmo procedimento foi adotado para menores quantidades de meio, em tubos de ensaio, visando à manutenção da cepa.

Os resíduos de cultivo restantes após as repicagens eram submetidos à oxidação por meio da aplicação de cloro livre, de modo a promover a lise das células de *C. raciborskii* e posterior

oxidação das cianotoxinas, após tempo de detenção superior a 24 horas, como indicado por Melo (2006). Nos ensaios em que houve a inserção do cultivo juntamente à água bruta, promoveu-se igualmente a oxidação com cloro livre, não sendo possível, no entanto, a permanência do conteúdo por longos períodos devido à elevada quantidade de resíduo. Não é possível afirmar que houve realmente a oxidação das cianotoxinas, uma vez que não foram realizadas corridas cromatográficas de amostras oxidadas. No entanto, considerando alguns estudos na literatura, como reportado por Brasil (2003), que admitem a eficiência do cloro como oxidante de diferentes cianotoxinas, acredita-se que a oxidação tenha sido, ao menos em parte, efetiva. Considerando-se os problemas vinculados à utilização do cloro como agente oxidante, como a formação de subprodutos clorados, em que se pode incluir os trihalometanos (TAMs), compostos considerados carcinogênicos, outros métodos de degradação poderiam ter sido utilizados, como a degradação fotoquímica ou térmica. No entanto, tendo em vista a quantidade de resíduo gerado e o tempo de detenção necessário para a degradação ser relativamente longo, acima de 90 dias para a saxitoxina e congêneres (BRASIL, 2003), por exemplo, a utilização do cloro livre tornou-se a opção mais adequada.

4.3.2.2 Construção do diagrama de coagulação para a água inoculada com cultivo de *C. raciborskii*

Inicialmente, procedeu-se a contagem do número de células na cultura. Considerando o valor encontrado de $765.000 \text{ ind.mL}^{-1}$, o que corresponde a aproximadamente $11 \times 10^6 \text{ cel.mL}^{-1}$, foram colocados para cada jarro volume proporcional de 200 mL de cultivo e 1800 mL de água bruta, resultando em uma concentração final aproximada de 10^6 cel.mL^{-1} . Uma fração correspondente ao volume de oito jarros era preparada em recipiente separado, de forma a evitar erros em caso de preparação de cada jarro individualmente. A cada nova fração preparada, uma alíquota da água era recolhida para análise, de forma que os resultados de eficiência fossem avaliados em função da fração correspondente. Considerando-se resultados pouco satisfatórios em ensaios anteriores com a cultura, principalmente em relação à remoção de células, optou-se por adicionar neste experimento caulim em dosagem igual a 5 mg.L^{-1} . Este procedimento foi adotado visando conferir maior turbidez e alcalinidade à água de estudo, o que possibilitaria a obtenção de melhores resultados em relação aos parâmetros avaliados.

Considerando o maior número de organismos, optou-se por aumentar a faixa de dosagem do coagulante, de 0 a 100 mg.L⁻¹, em intervalos de 10 mg.L⁻¹. Inicialmente, os volumes dos produtos químicos deveriam ser mantidos iguais ao primeiro ensaio. Entretanto, outros valores para o acidificante foram testados, conforme o entendimento da necessidade. Assim, o diagrama foi estabelecido em função de volumes de 0 a 1,5 mL para o acidificante e 0 a 2 mL para o alcalinizante.

O diagrama de coagulação foi determinado em função dos parâmetros cor, turbidez e número de células. Outras determinações analíticas como pH, alcalinidade, condutividade, absorvância, COT e alumínio residual, foram igualmente realizadas, mas não inclusas na construção dos diagramas.

4.3.3 Caracterização das Membranas de Nanofiltração e Avaliação da Eficiência de Remoção de Cianotoxinas

Esta etapa do estudo englobou a avaliação da nanofiltração como processo de tratamento capaz de promover a remoção das cianotoxinas possivelmente presentes em águas destinadas ao abastecimento humano. Considerando a existência de baixa concentração de cianotoxina extracelular na água da Lagoa do Peri, como indicado em estudo realizado por Melo Filho (2006) e Grellmann (2006), optou-se por utilizar cianotoxina proveniente do cultivo laboratorial de *C. raciborskii*.

O dispositivo de filtração utilizado é confeccionado em aço inoxidável, com capacidade volumétrica igual a 450 mL, operando em fluxo perpendicular e sob pressão constante. A pressão exercida é obtida a partir de um cilindro de nitrogênio líquido pressurizado ligado ao equipamento. Na Figura 15, tem-se a representação esquemática do dispositivo de filtração utilizado. No equipamento a membrana é disposta entre duas telas metálicas e comprimida. A tela superior encontra-se na parte interna do corpo do dispositivo e serve como suporte para a barra metálica, que tem como função evitar a deposição de materiais suspensos sobre a membrana, o que pode reduzir o fluxo permeado e o tempo de vida útil da membrana. A área de filtração da membrana é calculada em função do número de orifícios existentes na tela metálica inferior e da área individual de cada orifício (Figura 16 b). O equipamento de nanofiltração utilizado nos experimentos pode ser visualizado na Figura 16 a.

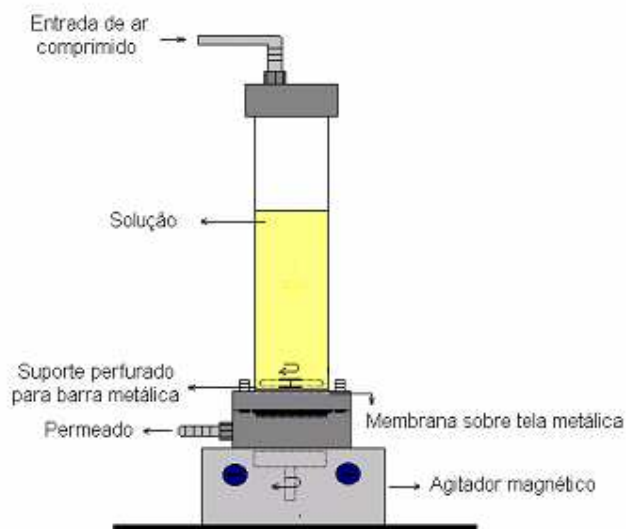


Figura 15: Representação esquemática de um dispositivo de filtração perpendicular (adaptado de BASSETTI, 2002).

Antes de ser iniciada a avaliação da remoção de cianotoxinas pelas membranas, realizou-se ensaios de permeabilidade à água em diferentes pressões, visando verificar o comportamento das membranas quanto ao fluxo permeado.



(a)



(b)

Figura 16: Dispositivo de filtração utilizado nos experimentos de nanofiltração (a); base do dispositivo para disposição da membrana (b).

4.3.3.1 Ensaio de permeabilidade à água

O ensaio de permeabilidade à água consiste em determinar o fluxo permeado da membrana de acordo com a pressão exercida, sendo uma determinação simples, não destrutiva e que fornece informações importantes, como porosidade e caráter hidrofílico-hidrofóbico da membrana.

Nesta primeira fase foram avaliadas pressões de 400 a 1500 kPa, aplicadas a uma mesma membrana de forma crescente. Após a preparação do sistema, o reservatório do dispositivo de filtração foi preenchido com água Mili-Q (ultra-pura) e a membrana comprimida por uma hora para cada uma das pressões estudadas. A avaliação do fluxo permeado neste período foi possível a partir de coletas realizadas a cada 10 minutos, considerando-se o tempo inicial, em que se tem a liberação da primeira gota de água do aparelho, com tempo de coleta igual a 2 minutos. O volume coletado era pesado em balança analítica e convertido como valor equivalente em litros. Para a membrana NF-90, não foi verificado fluxo permeado para as pressões 400 e 500 kPa e, por esse motivo, para a referida membrana, o fluxo permeado foi avaliado somente nas pressões de 600 a 1500 kPa. O cálculo do fluxo permeado é indicado na Equação 13.

$$J_0 = \frac{V}{A.t} \quad (\text{Eq. 13})$$

em que: J_0 é o fluxo permeado ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), V é o volume coletado (L), inicialmente determinado em termos de massa, A é a área efetiva da membrana (m^2) e t o tempo de coleta determinado.

4.3.3.2 Remoção de cianotoxinas

Nesta fase, objetivou-se avaliar a eficiência das duas membranas de nanofiltração em relação à retenção de cianotoxinas em determinadas pressões. Para tanto, foram escolhidas as pressões 500, 1000 e 1500 kPa para os ensaios com a membrana NF-270 e 600, 1000 e 1500 kPa para os ensaios com a membrana NF-90. Para cada pressão, uma nova membrana era utilizada.

A amostra contendo as cianotoxinas foi obtida a partir da lise das células de *C. raciborskii* proveniente do cultivo realizado no laboratório. As células da cianobactéria foram submetidas ao processo de gelo/degelo por três vezes consecutivas, provocando o rompimento completo da célula e a liberação da toxina intracelular e de outras substâncias. Após o processo de lise, o concentrado era filtrado em membrana de fibra de vidro 0,45 μm para a remoção do material particulado. Neste estudo avaliou-se a remoção das toxinas totais, sem a separação por toxinas intra e extracelulares. Na Figura 17 pode-se observar o aspecto do cultivo antes e após a lise celular.

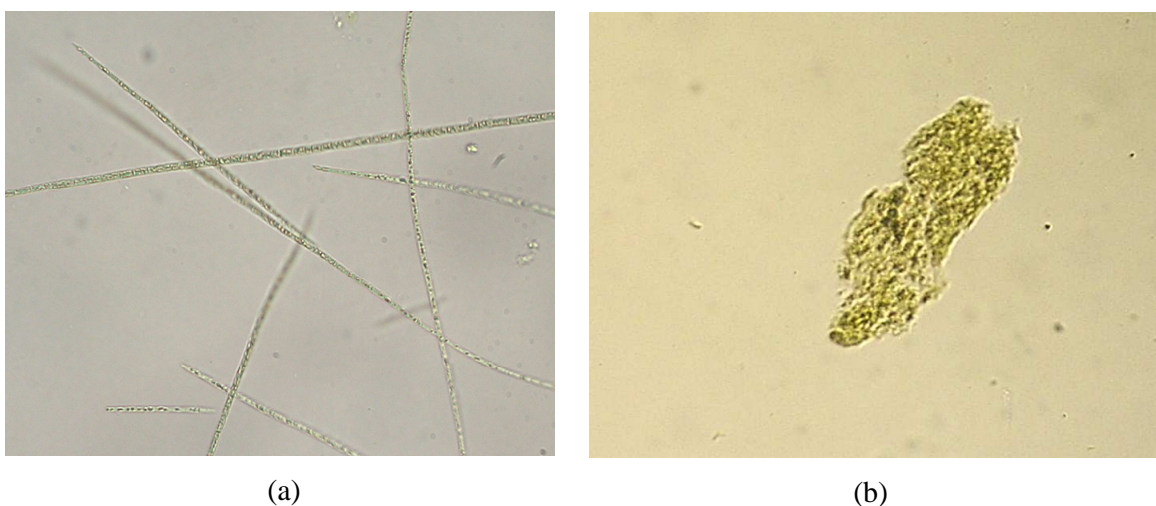


Figura 17: Cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* antes (a) e após a lise pelo processo de gelo/degelo (microscópio óptico com aumento de 400 vezes).

A amostra a ser submetida à nanofiltração não sofreu qualquer tipo de diluição, tendo-se como objetivo avaliar a eficiência da membrana em concentrações elevadas de toxina. Antes de cada ensaio com as cianotoxinas, promovia-se a compactação da membrana durante uma hora com água Mili-Q. Da mesma forma, o tempo de filtração da amostra foi igual a uma hora, sendo recolhidas amostras para análise de toxinas nos tempos zero e 30 minutos de filtração. Nas duas etapas, amostras foram coletadas para a avaliação do fluxo permeado. Com o objetivo de avaliar o comportamento do fluxo permeado após a passagem da solução de toxinas pela membrana, promoveu-se nova passagem de água Mili-Q pela mesma em igual período. A interpretação do comportamento da membrana em termos de fluxo permeado nas três situações poderia indicar ocorrência de *fouling* na membrana.

A identificação e medida de concentração das toxinas nas amostras estudadas foram realizadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance Liquid Chromatography). Após cada ensaio, as amostras a serem analisadas eram mantidas sob refrigeração até o momento da análise, realizada no menor tempo possível, visando minimizar a influência de possíveis degradações.

4.3.4 Associação dos Processos de Flotação por Ar Dissolvido e Nanofiltração

Esta etapa do estudo teve como objetivo avaliar o comportamento da remoção de células e de cianotoxinas de forma seqüencial pelos dois processos de tratamento estudados.

Como indicado em item anterior, a água base de estudo, proveniente da Lagoa do Peri, apresenta baixas concentrações de cianotoxinas e, por este motivo, inviabilizaria a avaliação da eficiência dos processos. Assim, optou-se pela promoção da lise das células de *C. raciborskii* cultivadas, novamente pelo processo de gelo/degelo, sem, no entanto, remover o material particulado, pois este poderia favorecer a eficiência da flotação, sendo considerada desnecessária a utilização do caulim. Adotou-se igual proporção de água base e cultura após lise celular e dosagem e pH de coagulação referentes ao ensaio para a construção do diagrama de coagulação da água inoculada com o cultivo. Procurou-se simular, nesta etapa, situação referente à liberação de toxinas pela espécie estudada em caso de uma floração. Nesta etapa foram recolhidas amostras da água bruta e após a flotação para a quantificação das cianotoxinas. Visando avaliar a remoção de toxinas pelo processo, o flotado produzido foi recolhido e filtrado em membrana de fibra de vidro 0,45 µm, sendo levado para a estufa por 20 minutos em temperatura igual a 50 °C para secagem. A extração das toxinas do flotado foi realizada por sonicação. Neste procedimento, os filtros eram colocados em tubos de ensaio cônico, adicionando-se 1,5 mL de HCl 6 mM e 1,5 mL de água Mili-Q. Os tubos de ensaio eram levados para um banho de ultra-som por 20 minutos e em seguida promovia-se a maceração do filtro e filtração da fração líquida em membrana de fibra de vidro com porosidade igual a 0,6 µm. Posteriormente as amostras eram preparadas para detecção no HPLC.

Após a etapa de flotação, amostra em volume suficiente era recolhida e transferida para a célula de filtração. Considerando-se os resultados obtidos nos ensaios de nanofiltração para a remoção de cianotoxinas, conforme será discutido em item posterior, foram escolhidas as

pressões de 500 e 800 kPa para serem aplicadas na membrana NF-270 e 800 kPa para a membrana NF-90. Neste ensaio, optou-se por aumentar o tempo de filtração da amostra para três horas, de forma a verificar o comportamento da membrana em termos de retenção em um maior período de tempo. Durante o ensaio, foram coletadas amostras para análise de toxinas nos tempos zero (início da filtração), 30, 60 e 180 minutos. Visando quantificar a cianotoxina retida pela membrana, ao final do período de filtração da amostra, retirou-se o restante desta do equipamento, adicionando-se 5 mL de HCl 0,1 N (este volume era suficiente para cobrir a membrana em sua totalidade), promovendo-se a filtração na pressão correspondente. Este procedimento possibilitaria a solubilização das toxinas e a passagem destas pela membrana.

Assim como nos ensaios anteriores, promoveu-se inicialmente a compactação da membrana e a passagem de água Mili-Q ao final do processo para a avaliação do *fouling*, sendo realizadas, em todo o período do experimento, coletas de amostra a cada 10 minutos de filtração. Nesta fase, foram avaliados ainda, os parâmetros cor, turbidez, absorvância, COT e número de células, após as etapas de flotação e nanofiltração, com o objetivo de verificar a qualidade da água após cada tratamento. Para todas as pressões avaliadas, os ensaios foram realizados em triplicata.

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Conforme descrito nos itens anteriores, diversos métodos analíticos foram avaliados e determinados em função do experimento. Os parâmetros de qualidade da água avaliados e os métodos e equipamentos utilizados para cada procedimento, estão resumidamente descritos no Quadro 3.

A determinação dos parâmetros pH, cor, turbidez, condutividade, alcalinidade, clorofila-a, sólidos suspensos totais, sólidos dissolvidos totais e contagem de células foi realizada empregando-se procedimentos recomendados pelo Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 2005). A absorvância ao ultravioleta específico foi medida diretamente em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 254 nm.

A determinação de alumínio residual foi realizada a partir de kits da marca Alfakit, em que são adicionados reagentes específicos à amostra a ser determinada. A quantificação do alumínio é obtida a partir da combinação do Eriocromo Cianina R (ECR) com o alumínio presente na amostra, produzindo uma coloração laranja-avermelhado, sendo a intensidade da cor proporcional à concentração de alumínio na amostra.

Parâmetro	Método de análise	Equipamento
Absorbância ao ultravioleta específico (AUVE)	Absorbância ($\lambda=254$ nm)	Espectrofotômetro UV-Vis/Varian
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico (H ₂ SO ₄ – 0,02 N)	-
Alumínio residual (mg.L ⁻¹)	Colorimétrico – método ECR (kit)	Espectrofotômetro/Hach 2010
Carbono orgânico total (mg.L ⁻¹)	Combustão a 680 °C e detecção de CO ₂ em infravermelho	Analizador TOC/Shimadzu-5000A
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	Extração com acetona 90% e medição de absorbância em $\lambda= 750$ e $\lambda= 665$	Espectrofotômetro/Hach 4000
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	Condutância entre dois eletrodos inertes	Condutivímetro digital/Instrutherm CDR-870
Contagem de células de cianobactérias (cel.mL ⁻¹)	Contagem microscópica utilizando câmara de Sedgewich Rafter	Microscópio óptico/Olympus BX40
Cor (uH)	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra	Espectrofotômetro/Hach 2010
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	Quantidade de oxigênio na água	Oxímetro/AT130
pH	Potenciométrico	pHmetro/Orion 210A
Saxitoxina e congêneres (µg.L ⁻¹)	Cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pós-coluna e detecção de fluorescência	Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC)/Shimadzu LC-10AD e espectrofluorímetro
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	-
Sólidos dissolvidos totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	-
Temperatura (°C)	-	Termômetro de mercúrio
Turbidez (uT)	Nefelométrico	Turbidímetro/Hach 2100P

Quadro 3: Parâmetros analíticos avaliados e seus respectivos métodos de análise e equipamentos.

Nos itens a seguir são detalhadas as metodologias utilizadas para a quantificação do COT, contagem de células e de cianotoxinas.

4.4.1 Carbono Orgânico Total

Para a realização da análise, aproximadamente 30 mL de cada amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm. Devido à disponibilidade do equipamento, as amostras foram congeladas para posterior avaliação. Quando da realização das análises, as amostras foram descongeladas até temperatura ambiente e acidificadas com HCl 2N até pH próximo a 2. Em seguida, a amostra era borbulhada com ar sintético, promovendo a eliminação do CO₂ de origem inorgânica e outros compostos orgânicos voláteis. Para cada amostra, determinou-se a realização de três a quatro injeções, de forma que a concentração final de COT fosse igual ao valor médio de concentração das frações injetadas.

4.4.2 Contagem de Células de Cianobactérias

Para a realização da contagem de células de cianobactérias, as amostras foram inicialmente fixadas em formol a 2% e mantidas sob refrigeração. Quando da análise, inseria-se na amostra uma pequena fração de lugol para permitir a sedimentação dos organismos mais rapidamente na câmara de contagem. Amostras que apresentavam elevada concentração de células, particularmente provenientes do cultivo puro, eram diluídas em água destilada em até 10 vezes, de forma a facilitar o procedimento de contagem.

Anteriormente a contagem, procedeu-se a identificação do número de células por organismo. Este procedimento foi realizado somente para a cianobactéria *C. raciborskii*, por ser a cianobactéria de maior interesse no estudo. O número de células por filamento foi determinado a partir da medida micrométrica de 30 indivíduos, o que foi igualmente realizado para filamentos longos e filamentos mais curtos, de até cinco células. Em seguida procedeu-se a medida de 30 células em tricomas aleatórios. A partir dos valores médios obtidos, dividiu-se o valor médio dos tricomas pelo valor médio das células, tendo-se, portanto, o número médio de células por indivíduo. Este procedimento foi realizado para o cultivo e para a água da lagoa, tendo-se um valor médio de 14 células para filamentos longos e 5 células para filamentos curtos para a *C. raciborskii* da Lagoa do Peri e de 20 células para filamentos mais longos e 8 células para filamentos mais curtos para os organismos cultivados.

Utilizou-se para a contagem a câmara de Sedgwick-Rafter, com capacidade para 1 mL de amostra. Após a preparação da amostra, uma alíquota da mesma era transferida para a câmara de contagem, de acordo com o procedimento descrito pelo Standard Methods (APHA,

AWWA, WPCF, 2005), permanecendo em repouso por alguns minutos para a sedimentação dos organismos. Em seguida procedia-se a contagem das cianobactérias presentes nas amostras, tendo-se o resultado final em número de indivíduos por mL, a partir da Equação 14 (APHA, AWWA, WPCF).

$$N_0 = \frac{Cx1000mm^3}{AxDxF} \quad (\text{Eq. 14})$$

em que: N_0 é o número de indivíduos por mL, C é o número de organismos contados, A é a área do campo (mm^2), D é a profundidade de cada quadrado ou da câmara (mm), e F é o número de campos contados.

4.4.3 Análise de Cianotoxinas

A determinação das cianotoxinas nas amostras, nomeadamente, neosaxitoxina (Neo-STX), dc-saxitoxina (dc-STX), saxitoxina (STX) e variantes das goniautoxinas (GTXs), foi realizada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pós-coluna e detecção fluorimétrica, com base em Oshima, com algumas modificações realizadas por Schramm (2008).

Conforme descrito por Schramm (2008), o sistema cromatográfico é constituído por uma bomba HPLC (LC-10AD), um auto-injetor (SIL-10AF) com *loop* de 500 μ L, coluna de fase reversa Phenomenex C8 (Luna 5 μ m 250 x 4,6 mm) mantida sob aquecimento a 30°C em forno seco (CTO-10A). O suplemento dos reativos para derivatização pós-coluna em forno seco (CRB-6A) a 85 °C era realizado por meio de uma bomba de dois pistões (LC-10AD) e a detecção obtida por meio de espectrofluorímetro (RF-551).

Neste estudo, foi possível realizar a identificação e quantificação de dois grupos de toxinas, saxitoxina e congêneres (STX) e as goniautoxinas (GTX). De acordo com os padrões disponíveis no laboratório, poder-se-ia identificar, as cianotoxinas Neo-STX, a dc-STX e a STX. Para o grupo GTX, os padrões injetados permitiriam a identificação das toxinas GTX-1, 2, 3 e 4, dc-GTX-2 e dc-GTX-3. Cada corrida cromatográfica necessitou de fases móveis distintas, de forma a promover a separação dos diferentes grupos. Para o grupo das STX a fase móvel era constituída de 2 mM de ácido 1-heptanosulfônico em fosfato de amônio 30

mM (pH 7,1) contendo acetonitrila (100:5). Para as GTX, a fase móvel constituía-se de 2 mM de ácido 1-heptanosulfônico em fosfato de amônio 10 mM (pH 7,1). A solução oxidante era composta por 7,0 mM de ácido periódico em 10 mM de tampão fosfato de potássio e pH 9,0 e a solução acidificante constituída por 50 mM de ácido acético. O fluxo cromatográfico foi de 0,6 mL.min⁻¹.

Após preparadas as soluções da corrida cromatográfica determinada, uma alíquota do padrão com concentração conhecida era injetada no equipamento para avaliar a estabilidade do sistema. As amostras a serem analisadas eram transferidas para frascos apropriados em volume igual a 1,5 mL e introduzidas no equipamento junto ao injetor automático. Para amostras brutas e provenientes do cultivo, determinou-se a injeção de 50 µL da amostra e para amostras mais diluídas, 100 µL.

A interpretação do cromatograma e a quantificação da toxina na amostra foram possíveis comparando-se os tempos de retenção e as áreas dos picos de cada uma das toxinas com as áreas dos padrões correspondentes, sendo necessária a construção prévia de uma curva de calibração a partir de padrões com concentrações conhecidas. Para cada nova corrida cromatográfica, procedia-se a construção de uma nova curva de calibração para a interpretação dos resultados. No Apêndice A podem ser observadas as curvas de calibração construídas para as toxinas identificadas nos experimentos (grupamentos STX e GTX), considerando os ensaios de remoção para as membranas NF-270 e NF-90 e para o estudo conjunto dos processos de FAD e NF. Os valores finais de concentração, dados em unidade de µg.L⁻¹, foram obtidos a partir da transformação do valor resultante da equação da reta da respectiva toxina, em µg, para volume de um litro, considerando-se o volume de amostra injetado (µL). Na Tabela A.1 (Apêndice A) tem-se um exemplo do procedimento de cálculo utilizado.

Nos ensaios prévios para caracterização das membranas de nanofiltração, foram realizadas as duas corridas cromatográficas, de forma a identificar a produção das toxinas dos grupos STX e GTX e o comportamento de cada membrana quanto à retenção destas. Para o ensaio relativo à associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, optou-se por avaliar e quantificar somente a saxitoxina e congêneres, por terem sido encontradas em maior quantidade em relação à GTX.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos no trabalho experimental desenvolvido no presente estudo. Em uma primeira etapa serão discutidos os resultados referentes à remoção de células intactas pelo processo de flotação por ar dissolvido nas condições avaliadas. Em seguida, serão abordados os resultados obtidos em relação à nanofiltração, em que se avaliou a eficiência do processo e das membranas utilizadas na remoção de cianotoxinas.

5.1 ESTUDO DA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS PELA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Embora neste capítulo sejam abordados somente os resultados referentes ao período de Setembro a Dezembro de 2008, os estudos preliminares para adaptação do sistema realizados a partir de Abril de 2008, permitiram a produção de publicações sobre o assunto, assim como a produção de um trabalho de conclusão de curso.

5.1.1 Caracterização da Água da Lagoa do Peri

A Tabela 6 apresenta os valores referentes à caracterização da água bruta, proveniente da Lagoa do Peri, no período de estudo, considerando-se somente as coletas relativas aos resultados efetivos e apresentados neste capítulo. As três primeiras datas de coleta referem-se aos ensaios de flotação com a água da Lagoa do Peri, em que se procurou realizar as coletas em datas próximas para evitar grande variação nas características da água, uma vez que os ensaios eram seqüenciais. A coleta do dia 27 de Novembro é referente à construção do diagrama de coagulação da água base inoculada com o cultivo de *C. raciborskii*. No período que antecede esta data, foram realizados outros ensaios com as mesmas características, não tendo-se obtido, no entanto, resultados satisfatórios. A última coleta corresponde aos ensaios conjuntos de FAD e nanofiltração.

Tabela 6: Caracterização da água base coletada na Lagoa no Peri durante o período de estudo.

Parâmetros	Data da coleta				
	25/09/2008	02/10/2008	09/10/2008	27/11/2008	12/12/2008
Temperatura (°C)	21	22	22	24	25
pH	7,10	7,36	7,00	7,68	6,79
OD (mg.L ⁻¹)	7,6	7,3	7,1	7,2	7,6
Cor aparente (uH)	50	52	50	70	65
Cor verdadeira (uH)	17	15	6	19	12
Turbidez (uT)	4,17	4,06	4,00	7,41	5,72
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	8,0	7,0	8,0	9,0	8,0
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	50,7	51,8	50,8	47,4	49,6
Absorbância	0,1075	0,1063	0,1040	0,1421	0,1347
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	1,335	0	0	0	0*
COT (mg.L ⁻¹)	4,77	4,17	3,87	4,74	4,70
SST (mg.L ⁻¹)	3,5	2,5	3,5	10,5	3,0
SDT (mg.L ⁻¹)	58	56	62	62	80
Densidade de cianobactérias (ind.mL ⁻¹)	49.200	34.067	26.450	46.733	45.900
Densidade de <i>C. raciborskii</i> (cel.mL ⁻¹)	436.221	238.381	201.688	388.161	520.069

* não identificado

Como pode ser visto nos dados da Tabela 6, em relação aos parâmetros físico-químicos, não foi observada variação expressiva nos resultados de caracterização, exceto para a coleta do dia 27 de Novembro, em que se verificou a ocorrência de elevada precipitação nos dias antecedentes a coleta, resultando no aumento dos valores de cor, turbidez, absorbância e teor de SST, principalmente. De acordo com os dados de caracterização, pode-se assumir que a água da Lagoa do Peri apresenta cor aparente moderada, baixa turbidez e alcalinidade, possibilitando seu tratamento pelo sistema de filtração direta, como realizado atualmente. No entanto, a elevada densidade de fitoplâncton tem provocado problemas operacionais no sistema de tratamento. Somente para a primeira coleta foi possível a quantificação de clorofila-a, tendo-se ainda valor baixo, o que pode estar associado a uma possível redução da comunidade fitoplanctônica na água da Lagoa do Peri no período de amostragem, devido às mudanças climatológicas, mesmo com o aumento da densidade de cianobactérias nas últimas coletas realizadas, ou mesmo a problemas relacionados ao método empregado. Os valores de

concentração de COT nas amostras são semelhantes aos verificados por Mondardo (2004) em monitoramento realizado entre Março de 2001 e Março de 2003, podendo-se considerar que o manancial seja rico em matéria orgânica, como indicado pelo referido autor. Na coleta do dia 09 de Outubro, em que se verificou uma expressiva redução do número de cianobactérias, pode-se verificar também redução no valor de COT e cor verdadeira, o que permite estabelecer uma tendência à correlação entre estes parâmetros.

Em relação ao fitoplâncton, embora a água da Lagoa do Peri apresente diferentes espécies, realizou-se apenas a avaliação qualitativa e quantitativa de cianobactérias, considerando o interesse do presente estudo. Como indicado nos estudos de Mondardo (2004) e Grellmann (2006), maior densidade fitoplanctônica tende a ser encontrada nos meses de maior temperatura, normalmente de Outubro a Junho, tendo-se as cianobactérias como organismos mais influentes neste comportamento. Os mesmos autores indicam a cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* como espécie dominante no ambiente durante o período de monitoramento. Mondardo (2004) verificou uma contribuição de 20 a 97% e Grellmann (2006) de 45 a 85% da *C. raciborskii* em relação à densidade fitoplanctônica total.

Como mencionado anteriormente, no presente estudo avaliou-se somente a presença de cianobactérias na água a ser tratada. Nesta avaliação, identificou-se a presença das cianobactérias *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Limnothrix planctonica* e *Planktolyngbya sp.* Quantitativamente, a *C. raciborskii* apresentou maior densidade em relação às demais, entre 55,87 e 90,77% (Tabela 7). Nas coletas iniciais, utilizadas para a etapa de estudo da FAD, verificou-se que, embora a *C. raciborskii* se apresentasse em maior número, a cianobactéria *Limnothrix planctonica* mostrou-se competitiva, com percentuais próximos em algumas avaliações. Este fato pode estar relacionado a mudanças ambientais, como queda brusca de temperatura em alguns dias e a ocorrência de chuvas constantes durante o período de estudo, contribuindo para a alteração das condições ideais de crescimento da *C. raciborskii* neste ambiente e favorecendo o crescimento da *Limnothrix planctonica*. A cianobactéria *Planktolyngbya sp.* foi encontrada em menor número, com densidades bem inferiores às demais na água da lagoa. Na Tabela 7, tem-se a diferenciação em termos quantitativos das cianobactérias identificadas neste período. Em função da primeira coleta realizada, verificou-se uma redução da densidade de cianobactérias na 2ª e 3ª coletas, com aumento expressivo da densidade de *Limnothrix planctonica* até a 4ª coleta, maior responsável pelo aumento da densidade de cianobactérias neste ponto. Nestas coletas, especificamente, foi observada a

presença de filamentos muito pequenos e fragmentos de tricomas. Essa condição pode ser atribuída ao período em que se realizou o estudo ter apresentado condições climáticas bastante desfavoráveis, como mencionado anteriormente, o que pode ter prejudicado a manutenção da estrutura destas cianobactérias, em especial da *C. raciborskii* e da *Limnothrix planctonica*. Quando do procedimento de contagem, fragmentos muito pequenos foram ignorados. Na última coleta, verificou-se novamente a elevada dominância da *C. raciborskii*, com menor quantidade de tricomas pequenos e menor densidade de *Limnothrix planctonica* e *Planktolyngbya sp.*, fator que pode ser associado a uma estabilização no ambiente, principalmente pela elevação da temperatura, condição favorável ao crescimento da *C. raciborskii*.

Tabela 7: Dados quantitativos e percentuais das cianobactérias identificadas na água da Lagoa do Peri.

Data da coleta	Densidade total (ind.mL ⁻¹)	<i>C. raciborskii</i>		<i>Limnothrix planctonica</i>		<i>Planktolyngbya sp.</i>	
		Densidade (ind.mL ⁻¹)	(%)	Densidade (ind.mL ⁻¹)	(%)	Densidade (ind.mL ⁻¹)	(%)
25/09/2008	49.200	35.120	71,68	11.520	23,41	2.560	5,20
02/10/2008	34.067	19.033	55,87	12.933	37,96	2.100	6,16
09/10/2008	26.450	16.350	61,81	8.650	32,70	1.450	5,48
27/11/2008	46.733	29.233	62,55	16.000	34,24	900	1,92
12/12/2008	45.900	41.434	90,27	3.633	7,91	833	1,81

Como mencionado, a *C. raciborskii* mostra-se dominante em relação às demais cianobactérias no ambiente de estudo. A presença deste organismo em grandes quantidades em mananciais utilizados para fins de captação deve ser avaliada como um problema de saúde pública, considerando-se a sua potencialidade em produzir cianotoxinas. Além disso, características como morfologia, resistência química e flutuabilidade possibilitam que a *C. raciborskii* passe através dos filtros empregados no sistema de tratamento, e seja encontrada na água a priori tratada (YUNES, 2003). No Caso da Lagoa do Peri, a elevada densidade das cianobactérias e outros organismos da comunidade fitoplanctônica local, resultam ainda, na colmatação dos filtros da estação de tratamento, repercutindo no aumento do consumo de água para a lavagem dos mesmos e na redução das carreiras de filtração.

Considerando-se somente a quantificação da *C. raciborskii* encontrada na lagoa e o estabelecido pela Portaria N°. 518/2004 em relação ao monitoramento quantitativo de

cianobactérias no ponto de captação do manancial pode-se constatar a permanência de valores superiores aos exigidos pela legislação ($20.000 \text{ cel.mL}^{-1}$), no período de coleta, indicando a necessidade de realização de análise semanal de cianotoxinas na água na saída do sistema de tratamento, como preconizado pela legislação. O número de células por mL encontrado para a *C. raciborskii*, conforme indicado na Tabela 8, variou entre 201.688 e 520.069, muito superior ao indicado pela legislação vigente, devendo-se considerar valores ainda maiores para condições mais favoráveis de crescimento.

Na Figura 18 pode-se visualizar a característica morfológica das espécies de cianobactérias identificadas. Como observado por Laudares-Silva (1999), em estudos na Lagoa do Peri, a *C. raciborskii* pode apresentar diferentes morfologias, mas na maioria das vezes se apresenta como filamentos retos ou ligeiramente ondulados. Os filamentos podem apresentar uma leve constrição nos septos, normalmente pouco visível, com células na extremidade geralmente arredondadas ou levemente afiladas (GRELLMANN, 2006).

No período de coleta, em algumas ocasiões foi observada a presença de heterocito nos tricomas da *C. raciborskii* (Figura 18 b), o que corresponde a uma modificação da célula vegetativa que permite ao organismo a fixação de nitrogênio atmosférico quando da ausência deste no meio. A presença ou ausência do heterocito é considerada um fator indicativo da condição do ambiente. A presença de aerótopos em seu conteúdo celular, que lhe proporciona condições de flutuabilidade positiva, e sua adaptação a condições de baixa luminosidade na coluna d'água, favorece a adaptação desta espécie na Lagoa do Peri, que é uma lagoa profunda e com zona eufótica relativamente pequena (LAUDARES-SILVA, 1999).

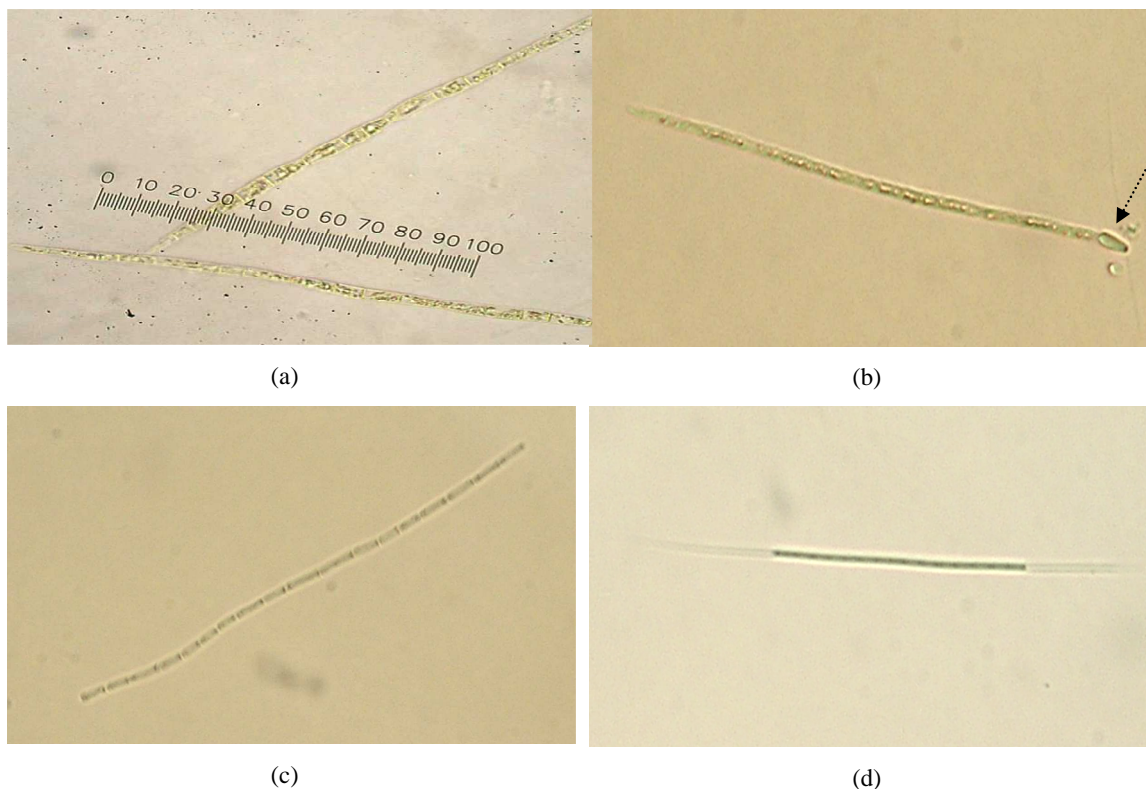


Figura 18: Aspecto geral das cianobactérias encontradas na Lagoa do Peri e avaliadas no estudo (aumento 400 vezes). (a) *C. raciborskii* da Lagoa do Peri, aspecto geral; (b) *C. raciborskii* com presença de heterocisto (indicado pela seta); (c) *Limnothrix planctonica*; (d) *Planktolyngbya sp.*

5.1.2 Construção do Diagrama de Coagulação para a Água da Lagoa do Peri

Nesta primeira etapa do experimento, foram realizados 42 ensaios de coagulação, floculação e flotação, visando identificar a melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, considerando-se os parâmetros cor, turbidez e número de cianobactérias. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam, respectivamente, os diagramas de coagulação referentes à porcentagem de remoção de cor, turbidez e cianobactérias para a velocidade de flotação de $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a maioria dos ensaios, verificou-se que esta velocidade, correspondente a taxa de aplicação de $72 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}$, proporcionou eficiências de remoção levemente superiores para os parâmetros avaliados se comparado a velocidade de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, como também verificado por Oliveira (2005), considerando-se valores de pH de coagulação de 5,5 e 7,0. Os diagramas de coagulação referentes à velocidade de flotação de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{TAS} = 144 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}$) são apresentados no Apêndice B (Figuras B.1, B.2 e B.3).

Considerando-se os três parâmetros avaliados, a melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação” encontrada foi igual a $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH de 6,36. A escolha dessa relação foi influenciada em maior grau pela porcentagem de remoção de cianobactérias. Em relação à cor

aparente, os melhores valores de remoção estão compreendidos entre as dosagens de 30 e 60 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 5,2 a 6,9, com remoções entre 74 e 88%. Remoções satisfatórias foram também observadas em outros pontos do diagrama, mas de forma isolada. Para a relação escolhida, obteve-se remoção de cor igual a 78% (Figura 19). Valores superiores foram encontrados, mas desconsiderados em função da porcentagem de remoção de cianobactérias.

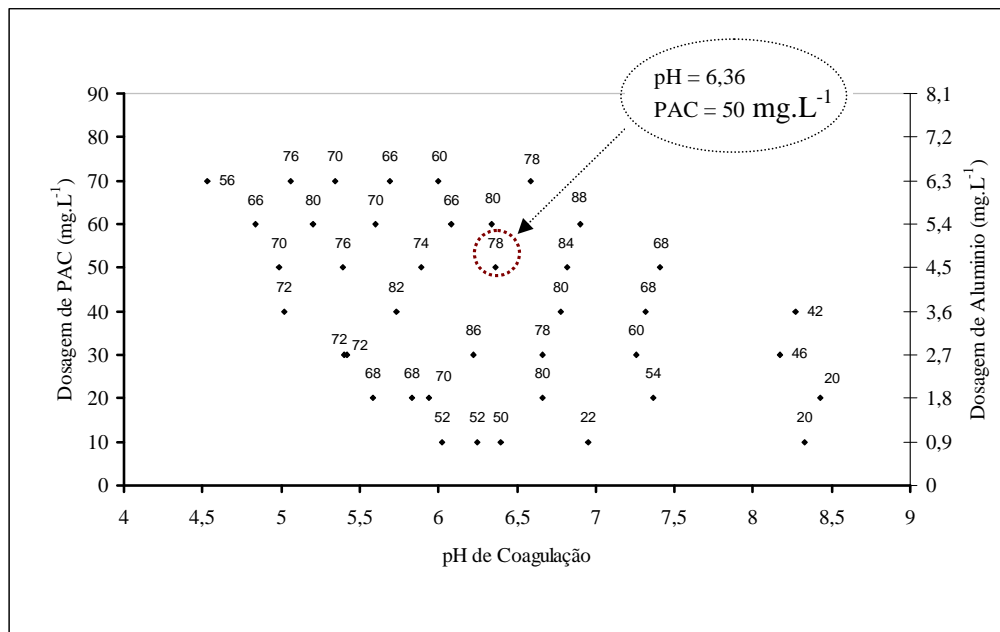


Figura 19: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cor aparente em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm.min}^{-1}$).

Assim como para o parâmetro cor, os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos nas dosagens 30 a 60 mg.L^{-1} , sendo abrangida, no entanto, uma menor faixa de pH, entre 6,22 e 6,9. Considerando-se estes dois parâmetros, não se verifica uma relação direta em termos de remoção para todas as relações de dosagem e pH de coagulação avaliadas. Para a relação escolhida, obteve-se remoção de turbidez igual a 74% (Figura 20).

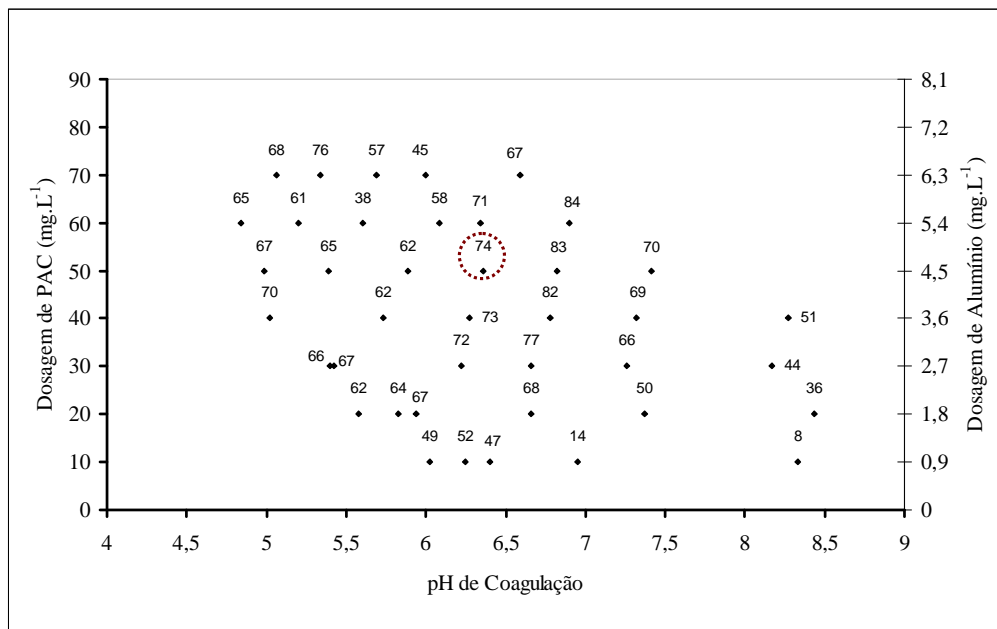


Figura 20: Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

Em relação à remoção de cianobactérias, as maiores porcentagens foram obtidas entre dosagens de PAC de 30 e 70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH de coagulação entre 5,6 e 6,9, considerando-se remoções acima de 90%. Para a dosagem de 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH de coagulação de 6,36, obteve-se remoção igual a 97,5% (Figura 21). Assim como para a cor, valores levemente superiores foram igualmente encontrados para outras relações, mas desconsiderados em função de ser necessário um maior volume de alcalinizante e dosagem de PAC, resultando em um aumento no custo do tratamento.

Em relação as demais determinações analíticas nas condições ótimas identificadas, foram obtidos valores de 6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 61,9 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 0,0471 e 2,56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para alcalinidade, condutividade, absorvância e COT, respectivamente.

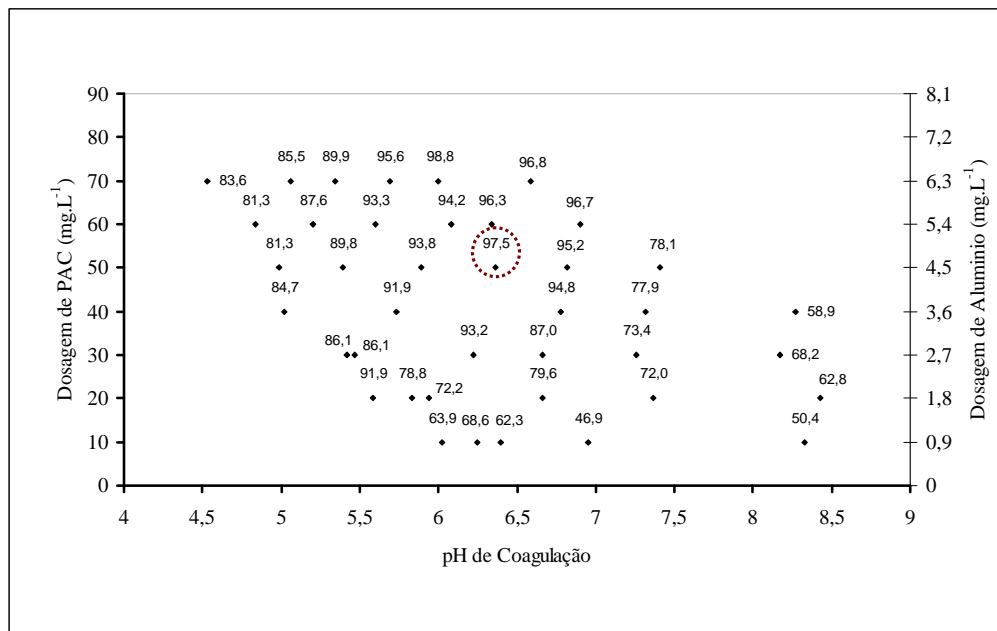


Figura 21: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cianobactérias em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

Considerando ser elevada a dosagem de coagulante e o pH de coagulação, pode-se assumir que os melhores resultados foram obtidos a partir do mecanismo de varredura. Os flocos formados neste mecanismo são, normalmente, maiores e tendem a sedimentar ou flotar com maior facilidade, comparado ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), o qual necessita de uma menor dosagem de coagulante e atua em pH mais baixo. No entanto, principalmente em relação à remoção de cianobactérias, resultados bastante satisfatórios foram igualmente obtidos em faixa de pH menores, com dosagens de 20 e até $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ao contrário, para valores de pH muito elevados, acima de 8, os resultados obtidos foram desfavoráveis para todos os parâmetros, tendo-se verificado que, assim como para valores de pH muito baixos, o aumento da dosagem tende a reduzir a eficiência de remoção, por não favorecer a formação do floco. Principalmente em relação à cor e a remoção de cianobactérias, percebeu-se ainda, que uma maior remoção pode ser obtida aumentando-se o volume de alcalinizante na água, desde que a dosagem de coagulante seja igualmente aumentada, estabelecendo uma equivalência entre os dois produtos.

Na Figura 22 tem-se a representação gráfica do comportamento mencionado anteriormente em função da dosagem aplicada para a água *in natura* (sem correção prévia do pH) para os parâmetros cor e turbidez. Como pode ser observado, ocorre inicialmente uma expressiva redução dos valores até certa dosagem, neste caso $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para a cor e $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para a

turbidez, verificando-se em seguida uma estabilidade nos valores e um sequencial aumento destes com o aumento da dosagem do coagulante. Este comportamento tem relação direta com o pH de coagulação, reduzido em função da dosagem do produto, tendo-se uma menor eficiência de remoção para valores de pH inferiores a 5. 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 freqüentemente insolúveis, permitindo melhor sedimentação ou flotação. O mesmo comportamento foi observado em relação a remoção de cianobactérias e com a adição de acidificante e alcalinizante para a correção do pH nos demais ensaios.

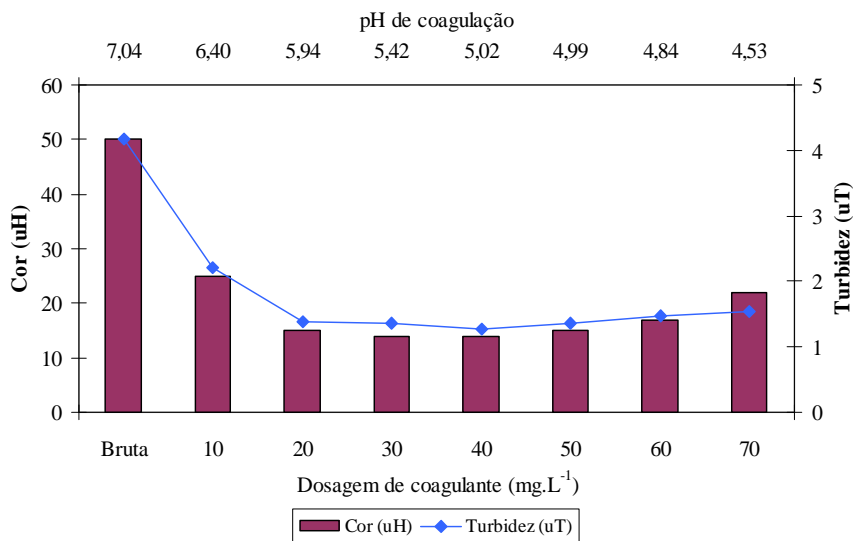


Figura 22: Representação gráfica da redução dos valores de cor e turbidez para a água *in natura* em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação.

De forma individual para cada dosagem, pode-se verificar que, com a redução de pH por meio do acidificante, utilizado somente para as dosagens de 10 a 30 mg.L⁻¹, ocorre um pequeno aumento e estabilização da remoção. A adição deste produto não foi realizada nas demais dosagens e nem mesmo em volumes maiores a 1,0 mL, por não se verificar formação de floco

nestas condições. Quando da adição de alcalinizante, nota-se que o aumento na remoção é obtido em função de uma proporcionalidade entre o volume de alcalinizante e a dosagem de coagulante. Por exemplo, para a dosagem de 20 mg.L^{-1} , volume de NaOH igual a $0,5 \text{ mL}$ resulta em uma maior remoção, seguida pela redução desta para volumes superiores de NaOH. Para dosagens maiores, como 60 mg.L^{-1} , a remoção foi maior quanto maior o volume de alcalinizante empregado, até a estabilização ou queda deste valor. Quanto maior o número de cargas negativas no meio, maior número de cargas positivas é requerido para promover a neutralização, o que é obtido aumentando-se a dosagem do coagulante.

Ainda considerando o comportamento do PAC no tratamento da água de estudo, pode-se verificar que o mesmo não exerceu intensa influência sobre o pH da água em relação ao pH inicial, tendo-se verificado uma tendência a elevação deste após o tratamento. Esse comportamento pode ser atribuído a basicidade do produto, dada em função da razão OH/Al. Em geral, quanto maior a basicidade do produto, menor o consumo da alcalinidade no processo e, conseqüentemente, menor o impacto sobre o pH da água (GEBBIE, 2001). Conforme destacado por McCurdy, Carlson e Gregory (2004), no tratamento de água por filtração direta, a elevada basicidade do PAC resulta em reduzidas taxas de acumulação de perda de carga, melhoria na turbidez efluente ao filtro e aumento na remoção de matéria orgânica natural quando comparado aos resultados obtidos com a aplicação do sulfato de alumínio.

Em relação à alcalinidade, como esperado, o aumento da dosagem de coagulante promove a redução da alcalinidade do meio, até valor mínimo igual a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a partir da dosagem de 40 mg.L^{-1} de PAC. O mesmo comportamento é observado quando da adição de acidificante ou alcalinizante no meio. Em relação à condutividade, verificou-se elevação de valores conforme o aumento da dosagem de coagulante e dos produtos utilizados para a correção do pH, indicando a evolução das espécies iônicas no meio.

Em relação ao COT, grande oscilação nos valores obtidos para o diagrama de coagulação foi observada. Quando dos ensaios com a água bruta, sem a aplicação de alcalinizante ou acidificante, verificou-se uma tendência à redução inicial dos valores até a concentração de 40 mg.L^{-1} com aumento a partir das concentrações seguintes (Figura 23). Para esta dosagem, a redução de COT foi igual a 69% ($1,49 \text{ mg.L}^{-1}$). Para os demais ensaios, tendo-se realizado a correção do pH da amostra, os resultados mostraram-se variáveis, tendendo a valores maiores

de COT com o aumento do volume de alcalinizante ou acidificante na amostra. O menor valor de COT encontrado foi igual a $1,26 \text{ mg.L}^{-1}$ para a dosagem de 40 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 5,73 (0,5 mL de NaOH). Para a relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação” adotada, o percentual de remoção foi de apenas 46%. Cheng e Chi (2003), avaliando a influência da eutrofização sobre a coagulação em termos de remoção de COT, verificaram uma correlação positiva entre a concentração de COT e a densidade fitoplanctônica medida em termos de clorofila-a, mas não em relação aos valores de absorvância a 254 nm e intensidade de fluorescência. De acordo com os autores, na eutrofização, contaminantes estranhos de pequenas moléculas e produtos extracelulares produzidos pelas algas, podem promover um aumento na concentração de COT e um decréscimo na proporção de moléculas orgânicas maiores, como os ácidos húmicos, removidos mais facilmente pelo processo de coagulação. Ao término do experimento os autores constataram que a porcentagem de remoção de COT pela coagulação decresce conforme a porcentagem de carbono orgânico com peso molecular abaixo de 5000 Da aumenta. Dessa forma, para ambiente que apresentem grau de eutrofização elevado, a concentração de COT tende a ser igualmente elevada em função destas pequenas moléculas e substâncias extracelulares, o que poderá reduzir a eficiência do processo de coagulação e, conseqüentemente, do processo empregado no tratamento de água. Esse comportamento foi observado quando da caracterização da água nas coletas realizadas (Tabela 8), em que maiores valores de COT foram observados para maiores densidades de cianobactérias.

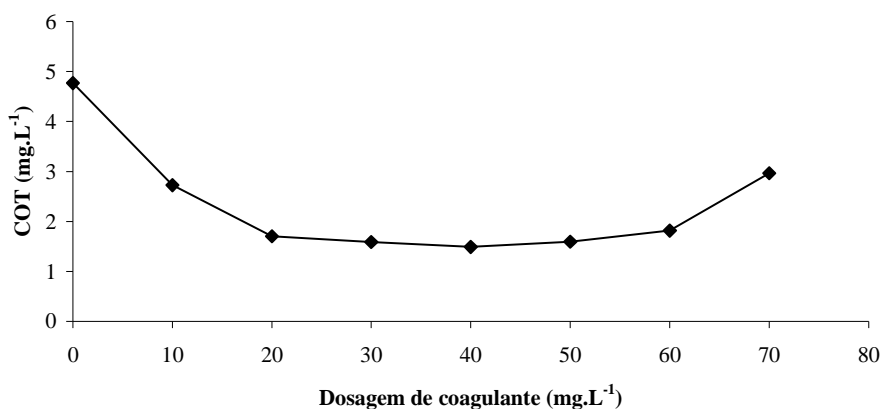


Figura 23: Comportamento da curva de valores do COT em função das dosagens aplicadas para o tratamento da água *in natura*.

Para o teor de alumínio residual avaliado, como esperado, verificou-se um aumento na concentração final conforme o aumento da dosagem de coagulante, como ilustrado na Figura 24 para o tratamento da água *in natura*. O aumento da dosagem promove a redução do pH da amostra e conseqüente aumento da quantidade de alumínio dissolvido no meio, considerando-se a ausência de cargas aniônicas a serem neutralizadas. Estatisticamente, considerando-se todos os ensaios, tem-se uma correlação positiva (0,60 para $p < 0,05$) entre as variáveis dosagem de coagulante e concentração de alumínio residual, indicando que quanto maior a dosagem de coagulante, maior a concentração de Al^{3+} no meio. Em função dos resultados obtidos, observou-se ainda, uma tendência a menores concentrações de alumínio residual quanto menor a turbidez remanescente, considerando-se as dosagens de 10 a 50 mg.L^{-1} , o que se deve a neutralização das cargas aniônicas presentes no meio por estes íons e a incorporação destes nos flocos formados. Nas demais concentrações, independente do pH ser mais elevado, a concentração de alumínio foi superior a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, inclusive para a dosagem para escolhida. Embora os valores obtidos tenham sido superiores ao valor exigido pela Portaria 518/2004 ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), deve-se considerar que esta fase do estudo não contemplou um sistema de tratamento completo, em que se tem, normalmente, um sistema seqüencial de filtração em areia ou outro processo, o que permitiria o polimento da água tratada pela FAD.

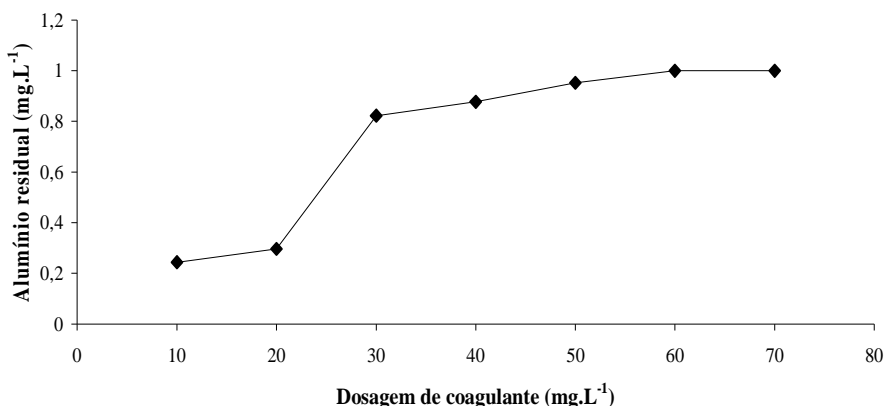


Figura 24: Comportamento da concentração de alumínio residual em função da dosagem de coagulante aplicada para água bruta (sem correção prévia do pH).

Considerando uma avaliação estatística, em relação à remoção de cianobactérias, objetivo maior deste estudo, para o tratamento da água *in natura*, sem correção prévia do pH, observou-se uma correlação positiva entre as variáveis cor e turbidez e o número de organismos quantificados, da ordem de 0,93 para a cor e 0,97 para a turbidez, podendo-se

considerar que a cor e a turbidez remanescente tem relação direta com a densidade de cianobactérias também remanescentes. Estas correlações são relativas à velocidade de flotação de $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Avaliando-se todos os resultados obtidos no diagrama, tem-se ainda uma correlação positiva, embora menor que a primeira avaliação, cujos valores são iguais a 0,88 para a cor e 0,76 para a turbidez. Na Figura 25 são expostos os resultados de correlação dos parâmetros cor e turbidez em função da densidade de cianobactérias, relativos aos ensaios do diagrama de coagulação. De acordo com os gráficos, pode-se verificar uma menor dispersão dos dados na avaliação da cor remanescente quando comparado à turbidez, o que pode indicar uma maior relação entre compostos que dão cor à água e número de cianobactérias, conforme a correlação atribuída a cada parâmetro, tendo a turbidez, portanto, uma menor relação com a densidade de cianobactérias no meio. Mondardo (2004) verificou a mesma tendência em relação à turbidez durante o período de monitoramento na água da Lagoa do Peri, em que não se observou a correlação esperada entre a turbidez e o fitoplâncton total durante as coletas, ou seja, para um mesmo valor de turbidez, diferentes densidades de organismos foram quantificadas.

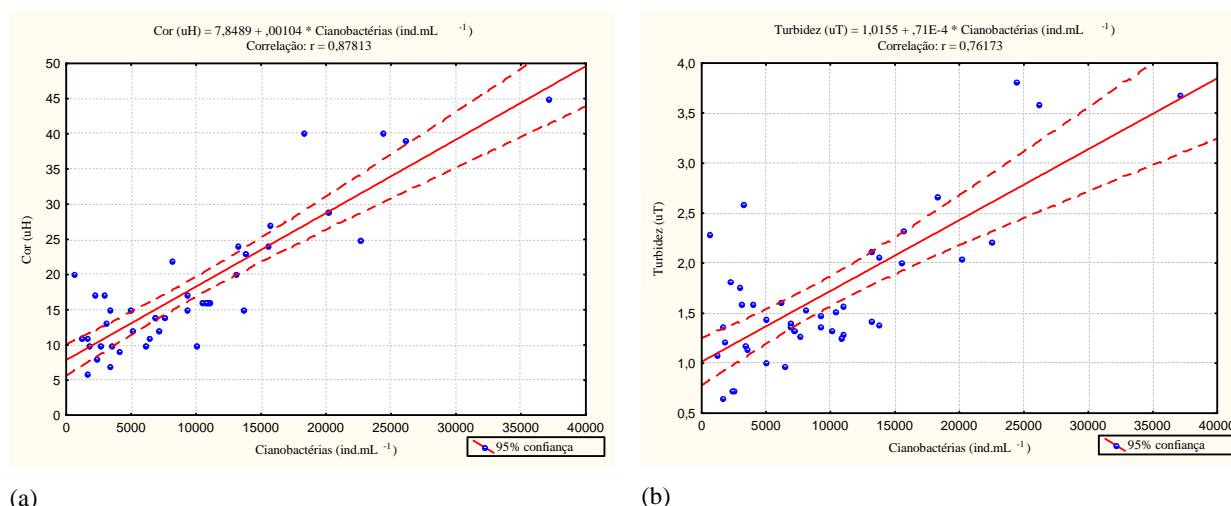


Figura 25: Representação gráfica da relação entre os parâmetros cor (a) e turbidez (b), e o número de cianobactérias remanescentes na água para os diferentes pontos do diagrama de coagulação para a água da Lagoa do Peri.

A remoção das cianobactérias nesta fase do estudo foi avaliada em termos de porcentagem de remoção para cada espécie, considerando a quantificação na água bruta e após os ensaios realizados para construção do diagrama de coagulação. Para a *C. raciborskii*, maiores porcentagens de remoção foram obtidas para os filamentos menores, com até 5 células, indicando serem estes removidos com maior facilidade. Avaliando-se de forma geral, pode-se

observar que as espécies *Limnothrix planctonica* e *Planktolyngbya sp.* apresentaram maiores porcentagens de remoção se comparado a *C. raciborskii.*, o que pode ser atribuído à menor quantidade destas espécies no meio ou por estas apresentarem maior afinidade com o coagulante em função de sua estrutura celular.

A eficiência da coagulação na remoção de cianobactérias e microalgas pode ser influenciada por diversos fatores, como o tamanho e a forma do microrganismo, a composição da parede celular e a presença ou ausência de bainha de mucilagem, entre outros. Conforme Benhardt e Clasen (1991 apud BRASIL, 2003), a remoção de cianobactérias e microalgas por coagulação, floculação e filtração é governada pelos mesmos princípios aplicados a remoção de partículas coloidais e em suspensão. Entretanto, a estrutura destes organismos pode influenciar no tipo de mecanismo adotado. Cianobactérias que apresentam estruturas mais ou menos esféricas e com superfícies suaves podem ser desestabilizadas pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, enquanto a remoção de organismos não esféricos, grandes ou filamentosos, como é o caso das cianobactérias tratadas neste estudo, tem como predominância o mecanismo de varredura, em que são necessárias maiores dosagens de coagulante. Este princípio deve ser adotado para qualquer processo de tratamento que utilize a coagulação química, como é o caso da flotação. Drikas e Hrudey (1994 apud OLIVEIRA, 2005), em estudos para remoção de cianobactérias empregando a FAD, obtiveram diferentes resultados para as espécies avaliadas, com remoções entre 40 e 80% para *Microcystis*, 90 e 100% para *Anabaena* e somente 30% para *Oscillatoria*. Ma, Lei e Fang (2007), avaliaram a eficiência de remoção de diferentes espécies de algas e cianobactérias, como a *Microcystis*, a partir de processo convencional de coagulação, sedimentação e filtração, em função das características destes organismos. Os autores verificaram que a eficiência de remoção tem relação direta com o tamanho e a forma da célula, sendo a eficiência do tratamento reduzida quando da presença de células algais muito pequenas e com formas elipsoidal, baciliforme ou que se apresentem como pedaços de célula. Da mesma forma, a estrutura da superfície celular e a diversidade de espécies também exercem influência na remoção. A presença de espinhos, pólos e flagelos pode gerar impacto negativo, seja em função de uma aumento da distância entre as células (espinhos e pólos) ou pela libertação do organismo dos flocos, como é o caso de fitoflagelados fototáticos, que tendem a escapar dos flocos e nadar ativamente em direção a luz, permanecendo na água após o tratamento. Em relação à diversidade, quanto maior a diversidade de espécies ou maior a porcentagem de espécies de maior tamanho, maior a eficiência do processo (MA; LEI; FANG, 2007).

5.1.3 Influência dos Parâmetros de Floculação sobre a Eficiência da Flotação por Ar Dissolvido

Nesta etapa do estudo, procurou-se avaliar a influência dos parâmetros de floculação, gradiente e tempo de floculação, sobre a eficiência de remoção. O tempo de floculação, em particular, foi considerado neste estudo por exercer influência sobre o tamanho e a densidade do floco formado e, conseqüentemente, sobre a eficiência do tratamento. Na Tabela 8 são indicados os valores médios obtidos para os gradientes de floculação, 15, 20, 25 e 30 s⁻¹, e tempos de floculação avaliados, 5, 10, 15 e 20 min. Nas relações avaliadas, o parâmetro cor tendeu a ser mais influenciado que a turbidez e a densidade de cianobactérias em relação as diferentes avaliações, como pode ser observado nas Figuras 26, 27 e 28.

Tabela 8: Valores médios e percentuais de remoção obtidos para diferentes gradientes e tempos de floculação.

Gf (s ⁻¹)	Tf (min)	Cor (uH)	Remoção (%)	Turbidez (uT)	Remoção (%)	Absorbância	COT (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Densidade de cianobactérias (ind.mL ⁻¹)	Remoção (%)
15	5	12	76	1,47	63,8	0,0518	1,98	52,6	1.700	95,0
	10	12	77	1,13	72,1	0,0461	1,83	56,2	1.800	94,7
	15	9	83	0,97	76,0	0,0408	1,67	60,0	1.625	95,2
	20	8	85	0,92	77,4	0,0391	2,09	49,8	1.800	94,7
20	5	12	76	1,39	65,8	0,0495	1,99	52,3	1.725	94,9
	10	8	85	1,19	70,7	0,0444	2,61	37,3	1.850	94,6
	15	7	87	1,04	74,4	0,0432	1,91	54,2	1.575	95,4
	20	6	88	0,94	76,8	0,0418	1,98	52,5	1.825	94,6
25	5	9	83	1,39	65,8	0,0534	1,94	53,5	2.250	93,4
	10	7	87	1,10	73,0	0,0474	1,58	62,1	1.825	94,6
	15	6	89	1,03	74,7	0,0446	1,75	58,0	1.650	95,2
	20	7	87	0,91	77,5	0,0419	1,48	64,5	1.675	95,1
30	5	11	79	1,29	68,3	0,0456	1,94	53,5	1.850	94,6
	10	10	81	1,09	73,2	0,0404	2,33	44,1	2.325	93,2
	15	10	81	0,97	76,2	0,0384	1,64	60,6	2.300	93,2
	20	10	80	0,96	76,3	0,0350	1,73	58,5	2.250	93,4

Considerando-se a cor como parâmetro mais influenciado, mesmo tendo-se verificado pouca variabilidade de valores, adotou-se o gradiente de velocidade de 25 s⁻¹ e tempo de floculação de 15 minutos para serem empregados nos ensaios seguintes de flotação. Resultados semelhantes foram igualmente obtidos para o gradiente de 20 s⁻¹, com menor cor remanescente para tempo de floculação igual a 20 minutos (Figura 26).

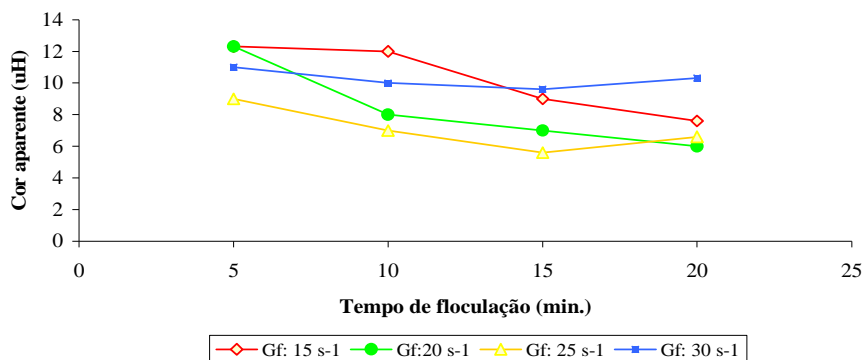


Figura 26: Valores remanescentes de cor aparente em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.

Em relação à turbidez, verifica-se decréscimo nos valores quanto maior o tempo de floculação empregado, tendo-se uma tendência à estabilidade para o gradiente de 30 s⁻¹ a partir do tempo de 15 minutos. Em relação aos gradientes, considerando os mesmos tempos de floculação, não se verifica diferença nas respostas em função dos valores de G_f estudados, ou seja, para qualquer gradiente adotado, o valor de turbidez resultante seria similar, sendo a escolha realizada em função do tempo de floculação. Neste sentido, julgou-se que o parâmetro turbidez exerceria menor influência sobre a escolha dos valores de G_f e T_f a serem adotados.

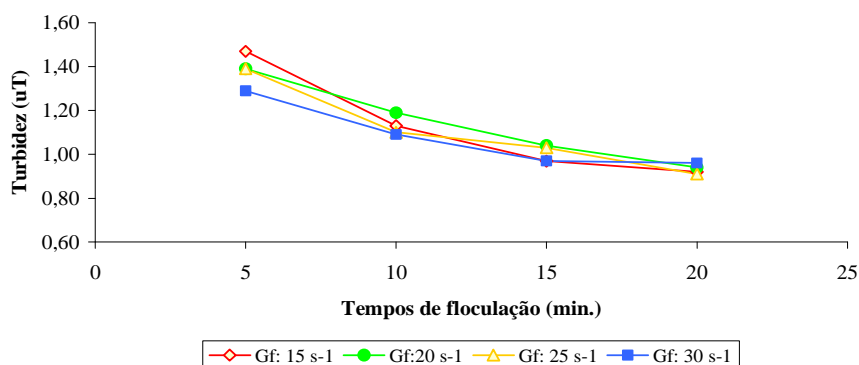


Figura 27: Valores remanescentes de turbidez em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.

A partir dos resultados obtidos de contagem de cianobactérias, pode-se verificar que, exceto para o gradiente de floculação de 30 s⁻¹, em que se observa um aumento e estabilidade no número de organismos em função do tempo de floculação, os demais gradientes apresentaram resultados muito próximos, com maior redução dos valores para tempo de floculação de 15 minutos. A elevação no número de organismos remanescentes para G_f igual a 30 s⁻¹, pode estar associada a maior intensidade de agitação, influenciando negativamente na estabilidade do floco.

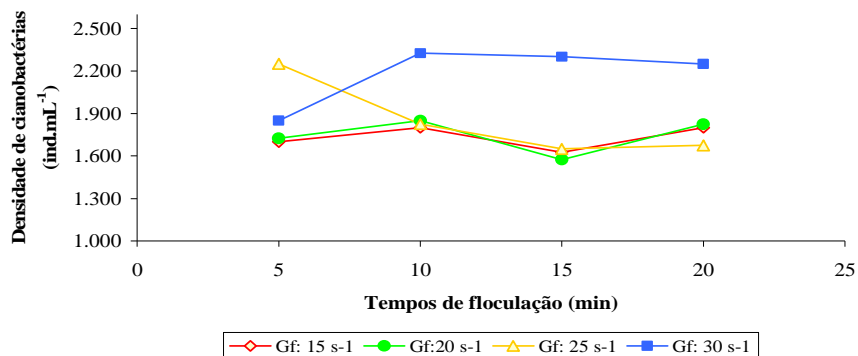


Figura 28: Valores remanescentes de cianobactérias em função do gradiente de floculação e tempo de floculação.

Em relação à remoção de COT na água, os resultados mostraram-se bastante variáveis, tendo-se maior porcentagem de remoção, 64,5%, para o gradiente de 25 s^{-1} e tempo de floculação de 20 minutos. Para o parâmetro absorvância, verificou-se uma redução nos valores obtidos com o aumento do tempo de floculação, para todos os gradientes de velocidade de flotação avaliados. No entanto, não é possível estabelecer relação direta entre estes valores e os resultados obtidos para cor e COT, uma vez que a absorvância pode ser utilizada como um valor de comparação para estes parâmetros (Tabela 8).

Procurou-se avaliar estatisticamente a influência de G_f e T_f sobre os parâmetros analíticos, considerando α igual a 5%. Verificou-se que os dados apresentaram distribuição normal e os resultados obtidos com a aplicação do ANOVA são indicados na Tabela 9. Como pode ser observado, em relação ao gradiente de floculação, apenas para a densidade de cianobactérias foi obtido valor p inferior a 0,05, indicando que G_f exerce influência sobre esta resposta, devendo-se considerar o resultado desfavorável de $G_f 30 \text{ s}^{-1}$ na remoção dos organismos. O tempo de floculação, no entanto, apresentou valores inferiores a p para os parâmetros turbidez e absorvância, indicando que o valor de T_f utilizado pode influenciar na resposta destes parâmetros, principalmente em relação à turbidez.

Tabela 9: Valores de p para os parâmetros avaliados em função dos gradientes e tempos de floculação avaliados (ANOVA).

	Cor (uH)	Turbidez (uT)	Absorbância	COT (mg.L ⁻¹)	Densidade de cianobactérias (ind.mL ⁻¹)
G_f (s ⁻¹)	0,112449	0,907881	0,364962	0,685999	0,021327
T_f (min)	0,088138	0,000005	0,000940	0,278590	0,871549

Centurione Filho (2002), avaliando parâmetros de projeto para a remoção de algas por flotação por ar dissolvido, obteve melhores valores de remoção para gradiente de floculação de 25 s⁻¹ e tempo de floculação de 10 minutos. Lacerda, Marques e Brandão (1997) avaliaram a influência do pH e do tempo de floculação sobre a FAD para o tratamento de águas com baixa turbidez e presença de algas e obtiveram diferentes valores ótimos de G_f e T_f , dados em função do pH testado, em que o aumento do pH induziu a um aumento no tempo de floculação. Moruzzi e Reali (2008), visando obter as melhores condições de coagulação e floculação para a FAD no tratamento de água contendo cor moderada e baixa turbidez, sem presença de algas, obtiveram como condições adequadas de floculação, gradiente médio de 50 e 90 s⁻¹ e tempo de floculação de 8 minutos. Valade et al. (1996) concluíram em seus estudos que as condições de operação adotadas para a floculação (G_f de 30 e 70 s⁻¹ e T_f de 5 e 20 minutos) tiveram apenas um leve efeito sobre o desempenho da FAD, e que menores valores de turbidez e contagem de partículas podem ser obtidas para tempos de floculação tão baixos quanto 5 minutos e gradientes de velocidade elevados. No entanto, como citado por Teixeira e Rosa (2006 c), alguns autores discordam sobre a eficiência de remoção de flocos muito pequenos no processo de coagulação/floculação/FAD. A obtenção de diferentes valores de G_f e T_f nos estudos mencionados e em outros encontrados na literatura, leva em consideração, como fator de determinante, a eficiência da unidade de mistura rápida, influenciada por uma série de fatores como a qualidade da água bruta, tipo e concentração de coagulante utilizado, pH de coagulação, gradiente e tempo de mistura rápida adotados, entre outros fatores.

5.1.4 Influência dos Parâmetros de Flotação sobre a Eficiência da Flotação por Ar Dissolvido

Muitos estudos têm demonstrado a eficiência da FAD no tratamento de águas com concentrações elevadas de algas e cianobactérias (LACERDA; MARQUES; BRANDÃO, 1997; CENTURIONE FILHO, 2002; OLIVEIRA, 2005; TEIXEIRA; ROSA, 2006), com resultados superiores aos obtidos pelo tratamento convencional, envolvendo a sedimentação.

No entanto, assim como para a etapa de floculação, parâmetros operacionais de flotação podem determinar uma maior ou menor eficiência do processo. Nesta etapa do trabalho, foram avaliados, de forma inter-relacionada, os parâmetros operacionais pressão (P_{sat}) e tempo de saturação (T_{sat}) da água, taxa de recirculação (R) e velocidade de flotação (V_f).

Estatisticamente, os dados tenderam à normalidade e as correlações relativas aos parâmetros analíticos e os parâmetros de flotação avaliados são indicados na Tabela 10. Os valores negativos indicados em vermelho correspondem às correlações negativas significativas, ou seja, o aumento no valor de um parâmetro de projeto tende a reduzir significativamente os valores do parâmetro de qualidade analisado. Embora as correlações referentes ao tempo de saturação sejam negativas, estas não foram consideradas significativas, podendo-se ponderar, dessa forma, que o tempo de saturação não exerce influência significativa sobre a resposta dos parâmetros analíticos. Apenas a velocidade de flotação adotada apresentou correlação positiva com os parâmetros analíticos, exceto para o COT e absorvância, tendo-se que a redução da velocidade de flotação tende a influenciar na redução dos valores referentes à cor, turbidez e densidade de cianobactérias na água após o tratamento. Como nos ensaios anteriores, os dados referentes ao COT mostraram-se bastante variáveis, com correlação negativa significativa em relação à taxa de recirculação e a velocidade de flotação empregada. Não foi verificada uma relação direta entre COT e os valores de absorvância obtidos.

Tabela 10: Correlações entre os valores obtidos para cor, turbidez, absorvância, COT e densidade de cianobactérias e os parâmetros de flotação avaliados.

Variáveis	P_{sat} (kPa)	T_{sat} (min)	R (%)	V_f (cm.min ⁻¹)
Cor (uH)	-0,46	-0,15	-0,39	0,32
Turbidez (uT)	-0,38	-0,16	-0,61	0,35
Absorvância	-0,59	-0,06	-0,48	0,18
COT (mg.L ⁻¹)	-0,011	-0,07	-0,30	-0,39
Densidade de cianobactérias (ind.mL ⁻¹)	-0,37	-0,18	-0,46	0,31

Considerando-se os dados obtidos, em relação à pressão, maior variabilidade dos dados foi verificada em relação à cor aparente, que tendeu a reduzir em função do aumento da pressão para um tempo de saturação de 8 minutos. Nas demais pressões, essa relação não foi tão evidente. A turbidez e a densidade de organismos remanescentes pareceram ser menos influenciadas por este parâmetro de projeto. Em função do tempo de saturação, as pressões de 300 e 500 kPa tenderam a ser mais influenciadas, principalmente em relação à cor aparente

remanescente. Para a pressão de 300 kPa, o tempo de saturação de 12 minutos resultou em maior redução da cor para as três taxas de recirculação avaliadas. Já para a pressão de 500 kPa, o tempo de saturação de 8 minutos foi o que resultou em uma maior redução nos valores de cor, para taxas de recirculação de 5 e 10%.

Em relação às taxas de recirculação avaliadas, a maior influência foi verificada para a pressão de 300 kPa em todos os tempos de saturação, em que a taxa de recirculação de 5% mostrou-se insuficiente para a remoção de cor, turbidez e cianobactérias, tendo-se redução dos valores quanto menor a velocidade de flotação. As taxas de recirculação de 10 e 15% apresentaram resultados semelhantes, com tendência à estabilidade para todas as velocidades de flotação. O aumento da pressão promoveu uma melhoria nos resultados para a taxa de recirculação de 5%, mas ainda inferior as taxas de 10 e 15%, principalmente em relação à turbidez. Teixeira e Rosa (2006 c), avaliando a remoção 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. De acordo com Schofield (2001), em termos práticos, a qualidade da água clarificada é mantida para taxas de recirculação entre 6 e 10%, e pressões entre 400 e 500 kPa, para a produção de uma densidade de bolhas que equivale a um requerimento de ar de 5 a 8 g.m⁻³ de água, a uma dada temperatura. A aplicação de taxas superiores a 10%, neste estudo, não indicaria melhoria expressiva nos resultados de remoção, podendo até mesmo reduzir a eficiência. Valores intermediários, entre 5 e 10% poderiam apresentar resultados igualmente satisfatórios. Edzwald et al. (1992, apud TEIXEIRA; ROSA, 2006), obtiveram elevada eficiência de remoção de partículas, ácidos fúlvicos e algas para uma taxa de recirculação de 8%. Kempeneers, Menxel e Gille (2001), utilizando taxa de recirculação de 6% obtiveram remoções de até 80% de turbidez e 74% de algas.

A injeção de ar no sistema de flotação tem como objetivo, promover a formação de uma espécie de “rede” 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, não se verificava a formação dessa “rede suporte”, fazendo com que os flocos permanecessem dispersos no meio líquido, sendo necessário, dessa forma, um maior tempo de residência (velocidade de flotação menor) para a remoção do material floculado. Ao contrário, quando a pressão foi muito elevada, assim como a taxa de recirculação, verificou-se

uma estabilidade neste “suporte”, tendo-se, no entanto, a presença de bolhas visíveis na manta de flotado. Neste último caso, um maior tempo de saturação da água também tende a promover a formação de bolhas maiores, o que pode resultar em uma maior turbulência no meio líquido. Nas Figuras 29 e 30, podem ser visualizadas a manta de flotado formada após o processo e a característica do floco, respectivamente, sendo possível, neste último caso, observar a aglutinação dos organismos. A Figura 30 b refere-se ao material flotado, podendo-se visualizar as bolhas de ar aprisionando os flocos.

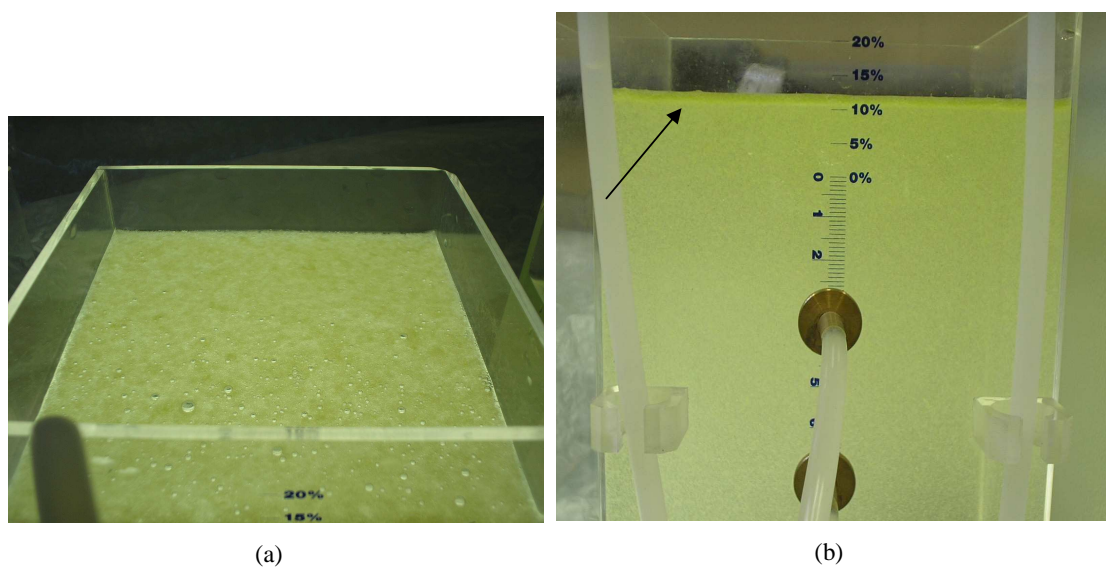


Figura 29: Visão geral do material flotado. (a) visão da superfície do jarro; (b) indicação da formação da manta de material flotado.

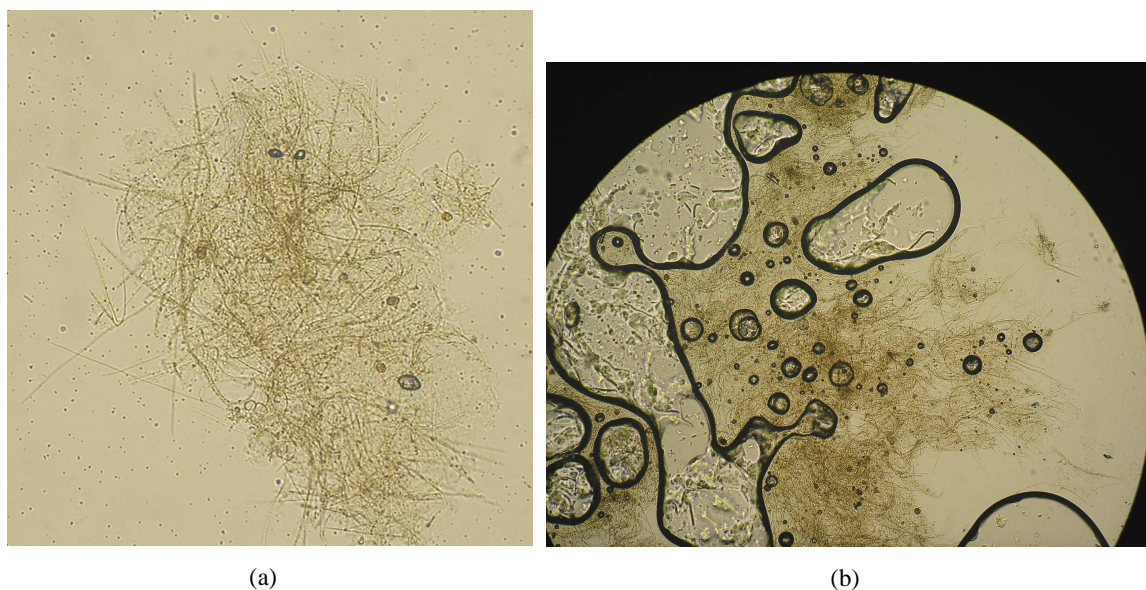


Figura 30: Visão do floco formado, indicando a agregação dos organismos presentes na água. (a) floco formado durante o processo de floculação; (b) material recolhido após a flotação.

Em função dos resultados obtidos nesta etapa do experimento, adotou-se como parâmetros de trabalho, pressão de saturação de 400 kPa, tempo de saturação de 8 minutos, taxa de recirculação igual a 10% e velocidade de flotação de 5 cm.min⁻¹. 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 500 kPa. Entretanto, devido à proximidade dos percentuais de remoção, a adoção de uma pressão inferior, influiria em menor consumo de energia.

Em relação às velocidades de flotação, da mesma forma, em parte dos casos, verificou-se que a velocidade de flotação de 7,5 cm.min⁻¹, correspondente a taxa de aplicação superficial de 108 m³.m⁻².dia, resultou em valores remanescentes próximos aos obtidos para a velocidade de 5 cm.min⁻¹ (TAS = 72 m³.m⁻².dia). A adoção de uma maior velocidade de flotação permitira a aplicação de uma maior TAS, aumentando a eficiência do processo em termos volumétricos de água tratada. No entanto, preferiu-se adotar a velocidade de flotação de 5 cm.min⁻¹, visando garantir a eficiência do processo para as condições estudadas. A menor velocidade de flotação aplicada (2,5 cm.min⁻¹) resultando em maior tempo de detenção do efluente, não influenciou no aumento das remoções, tendo sido verificado, na maioria das vezes, um aumento nos valores em função deste maior período de detenção, o que pode ser associado a uma desestabilização do floco e o retorno do material para a massa líquida. Na Figura 31 são representados graficamente os resultados obtidos referentes à cor aparente, turbidez, percentual de indivíduos remanescentes e COT para os parâmetros de projeto adotados.

Assim como exposto para a floculação, a escolha dos melhores parâmetros de flotação está igualmente vinculada à eficiência obtida na etapa de coagulação, a qual é influenciada por diferentes parâmetros, entre eles, a qualidade da água bruta. Outros fatores, como a configuração do sistema de tratamento, podem exercer influência relevante na determinação dos parâmetros adequados de flotação.

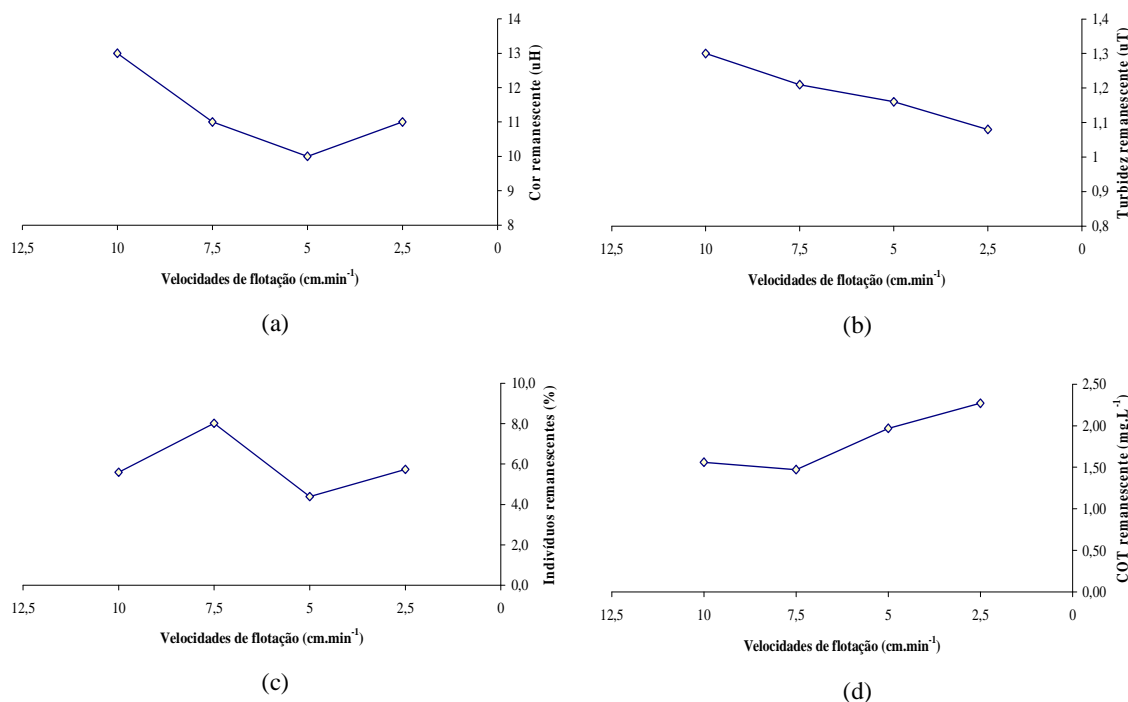


Figura 31: Representação gráfica dos resultados obtidos para os parâmetros de flotação escolhidos: P_{sat} : 400 kPa; T_{sat} : 8 min; R: 10%; V_f : 5 cm.min⁻¹.

5.1.5 Construção do Diagrama de Coagulação para a Água Inoculada com Cultivo de *C. raciborskii*

A inoculação do cultivo de *C. raciborskii* na água da Lagoa do Peri, como descrito no capítulo metodologia, foi realizada em função da baixa concentração de cianobactérias na água bruta, o que dificultaria a avaliação do processo de FAD para condições menos favoráveis de qualidade da água. Adotando-se os melhores parâmetros de floculação e flotação encontrados nos ensaios anteriores, procedeu-se a construção do diagrama de coagulação para a água inoculada com células de *C. raciborskii* proveniente de cultura em laboratório. Assim como no ensaio para a água base, foram avaliados os parâmetros cor, turbidez e densidade de cianobactérias para a determinação da melhor dosagem de coagulante e pH de coagulação. As dosagens neste ensaio variaram de 0 a 100 mg.L⁻¹.

Após a inoculação das células de *C. raciborskii*, obtiveram-se como valores médios de caracterização da água, os seguintes dados: pH: 6,75; cor aparente: 167 uH; turbidez: 21,70 uT; alcalinidade: 9 mg.L⁻¹; condutividade: 74,6 $\mu\text{S.cm}^{-1}$; absorvância: 0,2031; COT: 3,05 mg.L⁻¹; densidade de *C. raciborskii*: 1.386.816 cel.mL⁻¹. Como pode-se observar, a adição da

cultura à água bruta, aumentou significativamente todos os parâmetros físico-químicos iniciais da água se comparado a caracterização realizada após a coleta da água na Lagoa do Peri (Tabela 6). Somente para o parâmetro COT, verificou-se redução nos valores, o que se deve a diluição deste constituinte na amostra após a inserção da cultura. Como determinado inicialmente, o número de células de *C. raciborskii* na água de estudo atingiu valores acima de 10^6 cel.mL⁻¹.

Nas Figuras 32, 33 e 34 podem ser observados os diagramas de coagulação construídos em função dos parâmetros cor, turbidez e remoção de cianobactérias, respectivamente. A melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação” encontrada foi igual a 60 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,49. Embora a densidade de organismos fosse maior para este experimento, os valores de dosagem e pH ótimos ficaram muito próximos aos observados no ensaio com a água base. Entretanto, os valores de remoção obtidos para os parâmetros avaliados foram consideravelmente inferiores. Em relação à cor aparente, a maior remoção foi igual a 58%. Não se verificou variação expressiva entre os valores de remoção, podendo-se mensurar melhores resultados para as dosagens de 40 a 70 mg.L⁻¹ e pH de coagulação entre 5,76 e 6,67, e de 50 a 100 mg.L⁻¹ e pH de coagulação entre 4,10 e 4,68. Valores de pH de coagulação acima de 6,5 e entre 4,76 e 6,17, dependendo da dosagem de coagulante, resultaram em remoções de cor muito baixas. Dessa forma, é possível considerar que tanto o mecanismo de varredura quanto o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, foram responsáveis pela remoção de cor no tratamento.

Para o parâmetro turbidez, não foi verificado o mesmo comportamento em relação aos valores de dosagem e pH de coagulação indicados anteriormente para a cor (Figura 33). As melhores remoções situaram-se entre as dosagens de 50 e 70 mg.L⁻¹ e pH de coagulação entre 5,92 e 6,77, e dosagem igual a 100 mg.L⁻¹ e pH entre 4,62 e 4,96. A faixa de pH de coagulação abrangida foi consideravelmente menor àquela verificada para a remoção de cor, indicando não haver uma relação direta entre os parâmetros cor e turbidez. Em função da relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação” adotada, a porcentagem de remoção de turbidez obtida foi igual a 66%.

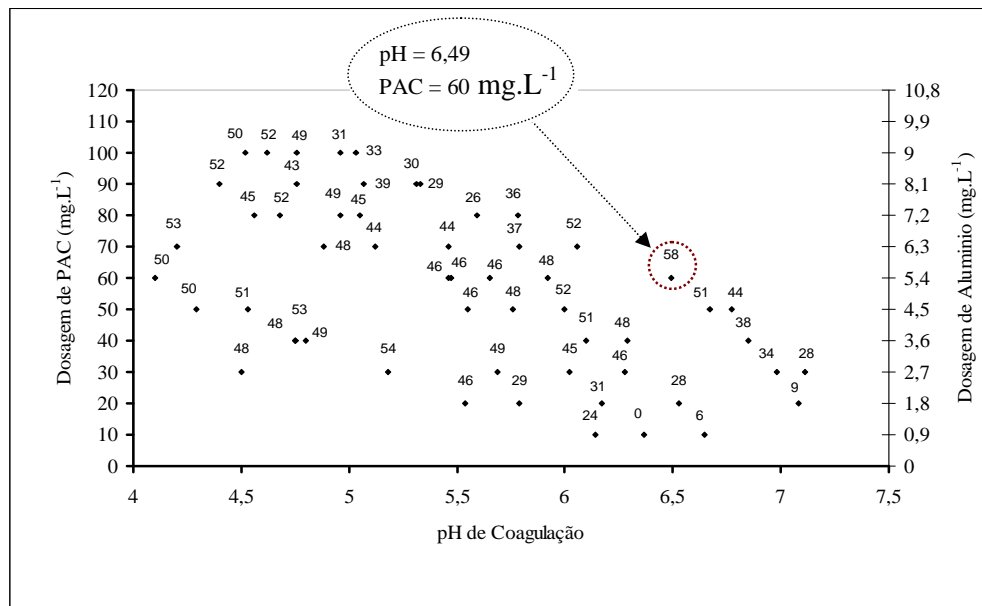


Figura 32: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cor aparente em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de *C. raciborskii* ($\sim 10^6$ cel.mL⁻¹) ($V_f = 5$ cm.min⁻¹).

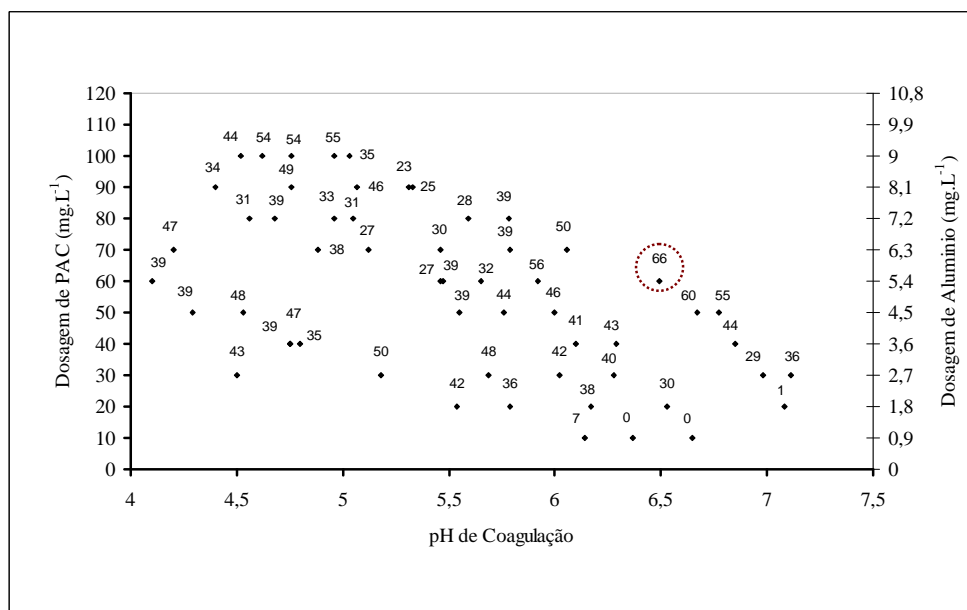


Figura 33: Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de *C. raciborskii* ($\sim 10^6$ cel.mL⁻¹) ($V_f = 5$ cm.min⁻¹).

Em relação à remoção de cianobactérias, verificou-se uma maior distribuição dos pontos de melhor remoção, o que pode ser atribuído ao fato da água utilizada para cada ensaio não ter sido proveniente de uma única inoculação. A melhor remoção obtida em função da relação adotada foi igual a 69,4% (Figura 34).

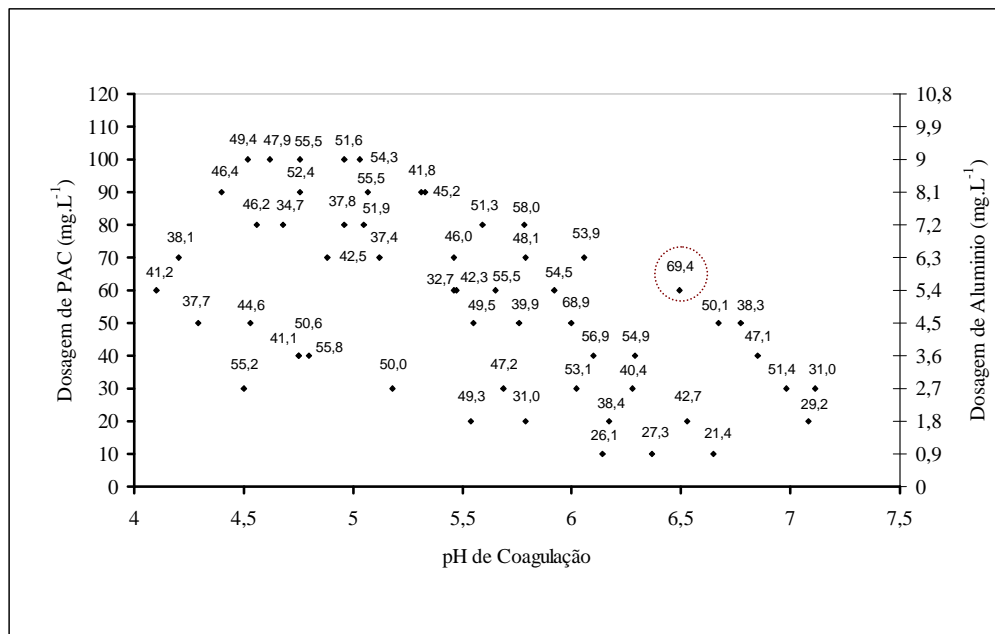


Figura 34: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cianobactérias em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação para a água inoculada com a cultura de *C. raciborskii* ($\sim 10^6$ cel.mL⁻¹) ($V_f = 5$ cm.min⁻¹).

Em relação as demais determinações analíticas nas condições ótimas identificadas, foram obtidos valores de 6 mg.L⁻¹ para alcalinidade, 88,2 μ S.cm⁻¹ para condutividade e absorvância de 0,0692. Na relação adotada, não se verificou remoção de COT.

A presença em maior quantidade de algas e cianobactérias nos corpos d'água tendem a causar significativas mudanças no sistema de tratamento de água, afetando principalmente a eficiência dos processos de floculação e sedimentação, além de ser normalmente necessária a aplicação de maiores dosagens de coagulante. Como citado por Henderson et al. (2008), essas alterações não são resultantes somente do aumento da concentração de células, mas também da matéria orgânica algogênica (MOA) presente no meio, o que pode ser uma espécie de componente substancial do sistema algal. A matéria orgânica algogênica pode ser extracelular, obtida a partir de excreção metabólica da célula, formando matéria orgânica extracelular (MOE), ou intracelular, decorrente da autólise das células, tendo-se, neste caso, matéria orgânica intracelular (MOI) (HENDERSON et al., 2008). A MOA solúvel inclui ácido glicólico, carboidratos, polissacarídeos, aminoácidos, peptídeos, fósforo orgânico, enzimas, vitaminas, substâncias hormonais, inibidores e toxinas, sendo que a taxa de liberação da MOA é bastante variável, dependendo de fatores como a fase de crescimento, tipo e fisiologia do microrganismo e das condições ambientais (HER et al., 2004). A proporção de

MOI no meio aumenta com o aumento da idade do sistema algal (HENDERSON et al., 2008). Redução na eficiência de coagulação para águas eutrofizadas tem sido atribuída à presença de matéria orgânica extracelular das algas. Como destaca Takaara et al. (2007), um dos mecanismos inibitórios está relacionado à capacidade da MOA em formar complexos com os cátions do coagulante, deteriorando a habilidade de coagulação do produto.

Em função das informações expostas anteriormente, a menor eficiência de remoção obtida com o aumento da concentração de células neste experimento, pode ser atribuída à presença de excessiva quantidade de matéria orgânica extracelular proveniente da cultura de *C. raciborskii*, inibindo a atuação do PAC na agregação das partículas. Takaara et al. (2007) avaliaram a afinidade de proteínas isoladas de *Microcystis aeruginosa* com o policloreto de alumínio, de forma a observar a interferência destas substâncias na eficiência de coagulação. Os autores identificaram uma redução nesta eficiência quando da presença de MOE ou MOI, sendo que a matéria orgânica intracelular apresentou uma inibição mais forte da coagulação, o que sugere que a MOI contem mais substâncias potencialmente inibitórias que a MOE. Ainda segundo os autores, essas proteínas podem consumir o PAC no processo de coagulação devido à formação de complexos quelatos entre as proteínas inibitórias e o coagulante, podendo-se assumir que o consumo de PAC pelas proteínas das cianobactérias possa ser uma das causas no aumento da demanda do coagulante. Estudos realizados por Haarhoff e Cleasby (1989 apud BRASIL, 2003) visando avaliar a influência da MOE sobre a filtração direta, indicaram que o processo poderia ser eficiente se o coagulante adicionado à água fosse suficiente para atender tanto a demanda da MOE como das células de microalgas, uma vez que o coagulante iria, inicialmente, desestabilizar a MOE e, em seguida, as partículas presentes na água.

A partir da inoculação das células de *C. raciborskii* verificou-se um pequeno aumento na alcalinidade inicial da água de estudo, de 8,0 para 9,0 mg.L⁻¹. No entanto, foi necessária a aplicação de uma maior dosagem de coagulante para a redução da alcalinidade para um valor mínimo de 1,0 mg.L⁻¹. Da mesma forma, os valores de condutividade e absorvância aumentaram em função da inoculação das células, o que se deve ao fato do meio de cultura ser constituído por diferentes sais inorgânicos. Maiores valores de condutividade foram verificados com o aumento da dosagem de coagulante e dos volumes de acidificante ou alcalinizante utilizados. Os valores de absorvância puderam ser relacionados, na maioria das observações, aos valores de cor aparente das amostras.

Em relação ao COT, pode-se verificar uma redução no valor inicial da água base de 4,74 mg.L⁻¹ para um valor médio de 3,05 mg.L⁻¹ a partir da diluição obtida com a mistura. Assim como verificado para o diagrama da água base, os valores de COT não se mostraram muito constantes e tenderam a uma menor remoção, mesmo estando em menor quantidade. Este fato pode estar relacionado ao aumento na quantidade de frações de COT com peso molecular inferior a 5000 Da, proveniente do aumento na concentração de células, como observado por Cheng e Chi (2003), reduzindo a eficiência do processo de coagulação. O menor valor obtido foi igual a 1,30 mg.L⁻¹ para dosagem igual a 80 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 5,33, tendo sido necessária uma dosagem duas vezes superior àquela aplicada para o diagrama com a água da Lagoa do Peri para um valor de remoção similar. Baixas remoções de COT foram igualmente observadas por Oliveira (2005), com a inoculação de células de *C. raciborskii* na água de estudo em experimentos de FAD.

O teor de alumínio residual após o tratamento, seguiu a mesma tendência observada para o ensaio com água base, em que se tem um aumento nos valores em função de uma maior dosagem de coagulante empregada e redução do pH de coagulação. Embora a concentração de material em suspensão fosse maior, não se verificou uma redução expressiva nos teores de alumínio para as mesmas concentrações avaliadas no primeiro diagrama.

Conforme mencionado no capítulo metodologia, as inoculações das células de *C. raciborskii* em novo meio de cultivo eram realizadas a cada 13 dias, considerando a estabilização do crescimento. Para tanto, construiu-se uma curva de crescimento para observação do comportamento do cultivo, como indicado na Figura 35. Como pode ser observado, a partir do 11º dia tem-se uma estabilização no crescimento celular, com declínio inicial a partir do 14º dia. Considerando que o cultivo não pode ser realizado em ambiente apropriado, observou-se uma variação em termos de densidade de organismos para os dias de inoculação, o que pode ser atribuído a condições de temperaturas mais baixas ou mais elevadas em relação à condição ótima de crescimento.

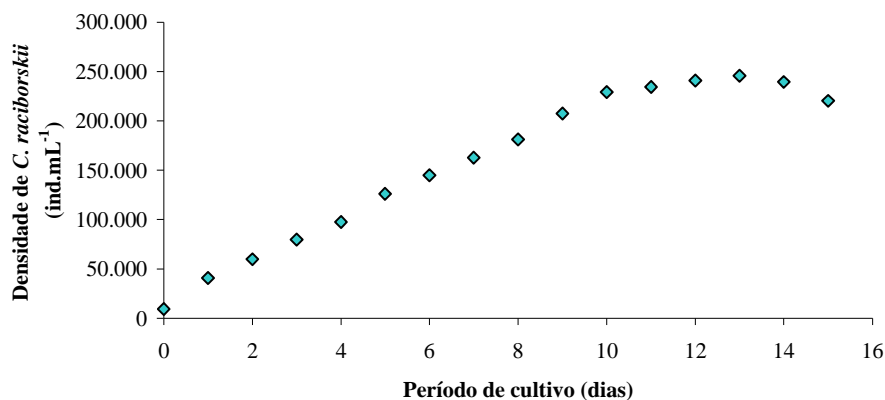


Figura 35: Curva de crescimento do cultivo de *C. raciborskii* em laboratório.

5.2 ESTUDO DA REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS PELA NANOFILTRAÇÃO

Os resultados obtidos nesta etapa do estudo estão relacionados à caracterização do processo de nanofiltração, considerando-se, principalmente, o comportamento das membranas utilizadas no estudo, em termos de fluxo permeado e quanto à eficiência na remoção das cianotoxinas.

5.2.1 Ensaio de Permeabilidade à Água

O ensaio de permeabilidade à água tem como objetivo, avaliar o fluxo permeado das membranas em função da pressão exercida e de suas características de porosidade.

Pressões entre 400 e 1500 kPa foram adotadas para os ensaios de permeabilidade à água, tendo sido aplicadas em ordem crescente. Pressões maiores não foram avaliadas em função da capacidade do equipamento. Para a membrana NF-270, em todas as pressões, foi possível a avaliação do fluxo permeado. Para a membrana NF-90, no entanto, somente a partir da pressão de 600 kPa foi obtido fluxo permeado. A partir dos dados de fluxo permeado, verificou-se um aumento crescente do fluxo em função da pressão exercida no equipamento, sendo estes superiores para a membrana NF-270 comparados a membrana NF-90. De acordo com Hilal et al. (2005 b), este comportamento é esperado, considerando-se que a membrana

NF-270 apresenta maior diâmetro médio de poro e maior porosidade em relação à membrana NF-90, além de ser mais hidrofílica.

Nas Figuras 36 e 37, tem-se a representação gráfica dos fluxos permeados para as membranas NF-270 e NF-90, respectivamente, nas pressões avaliadas. Como pode ser observado, as duas membranas apresentaram fluxo permeado relativamente estável durante o tempo de filtração, com uma elevação destes valores para pressões mais elevadas. No caso da membrana NF-270, verifica-se um aumento do fluxo em função do tempo de coleta a partir da pressão de 1000 kPa. A membrana NF-90 mostrou-se mais estável em pressões maiores, mas com elevação dos valores em função do tempo de coleta para pressões acima de 1300 kPa. Conforme descrito por Košutić, Dólar e Kunst (2006), se o fluxo dependente da pressão se desvia da linearidade, a permeabilidade à água pela membrana não é constante, indicando mudanças na estrutura dos poros da membrana. Segundo os autores, a característica de permeabilidade à água de algumas membranas de OR e NF indicam a suscetibilidade da camada ativa da membrana às variações de pressão (α).

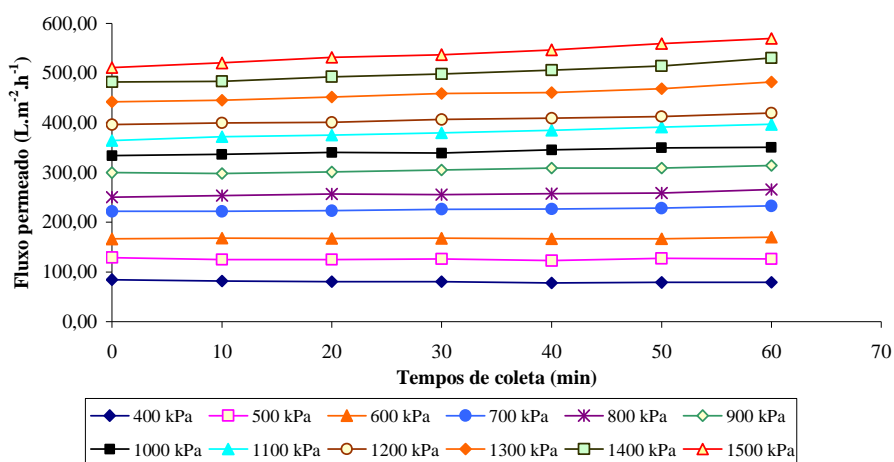


Figura 36: Representação gráfica dos fluxos permeados para a membrana NF-270 em função da pressão aplicada.

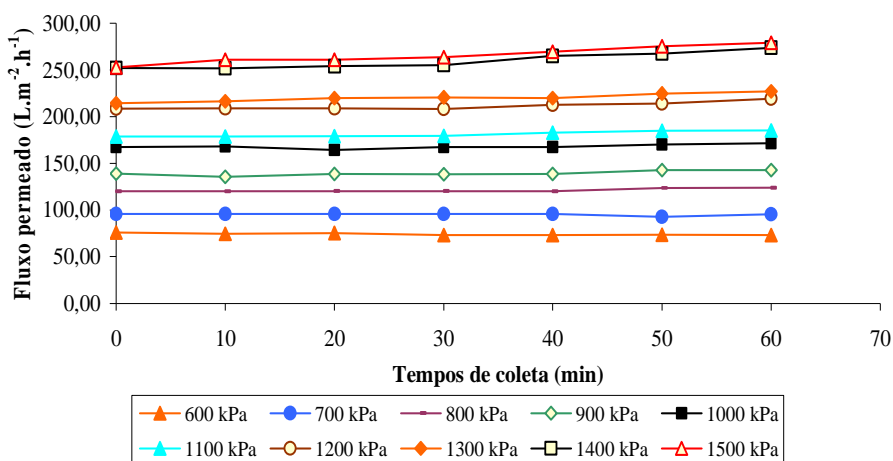


Figura 37: Representação gráfica dos fluxos permeados para a membrana NF-90 em função da pressão aplicada.

Košutić, Dólar e Kunst (2006), avaliaram diferentes membranas de osmose reversa e nanofiltração, entre elas as membranas NF-270 e NF-90, visando sua caracterização. Em relação ao mencionado anteriormente, os autores verificaram que os valores dos parâmetros α e $\ln K$ indicaram que a estrutura do poro das membranas examinadas pode ser mais ou menos afetada pela pressão aplicada. Em relação às membranas NF-270 e NF-90, os valores de α obtidos no estudo ($235,9 \times 10^{-4}$ e $206,8 \times 10^{-4}$) foram bastante elevados e apontam que estas membranas apresentariam a estrutura da camada ativa mais sensível e poros estreitos, características de membranas de NF mais “fechadas”.

Na Figura 38 tem-se a representação gráfica comparativa dos fluxos permeados médios obtidos nos períodos de coleta para as pressões de 600 a 1500 kPa. Pode-se verificar que o fluxo da membrana NF-270 apresenta uma tendência a aumentar mais linearmente caso pressões maiores fossem aplicadas, ao contrário da membrana NF-90, que indica uma tendência a estabilização do fluxo para pressões maiores. O mesmo comportamento foi observado por Hilal et al. (2008). Artu e Hapke (2006) também verificaram menor permeabilidade para a membrana NF-90 ($12 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}$) em relação a NF-270 ($17 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}$), relacionando esse fato a característica mais hidrofóbica na membrana NF-90.

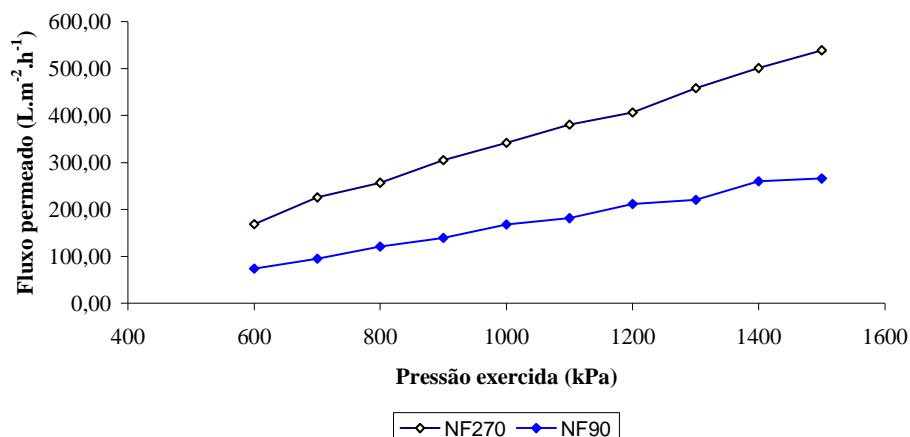


Figura 38: Gráfico comparativo das médias de fluxo permeado em função da pressão aplicada para as membranas NF-270 e NF-90.

5.2.2 Estudos Preliminares de Remoção de Cianotoxinas com as Membranas NF-270 e NF-90

Nesta etapa, as membranas NF-270 e NF-90 foram avaliadas quanto a sua eficiência na remoção de cianotoxinas, tendo-se considerado estes ensaios preliminares à associação da FAD e da NF. Os ensaios envolveram a filtração de uma solução concentrada de cianotoxinas, proveniente da lise do cultivo celular de *C. raciborskii* e sem qualquer diluição. Vale destacar que, o cultivo da *C. raciborskii*, além de ter sido realizado devido a sua dominância no ambiente de estudo, foi adotado em função de sua capacidade de produção de toxinas paralisantes, que apresentam efeitos deletérios ao organismo, sendo identificadas em maior grau em estudos recentes. Não foi encontrado na literatura consultada, registros que indicassem a produção destas toxinas pelas outras espécies de cianobactérias identificadas na Lagoa do Peri, *Limnothrix planctonica* e *Planktolyngbya sp.*, indicadas como potenciais produtoras de microcistinas.

Foram avaliadas neste ensaio, as pressões de 500, 1000 e 1500 kPa para a membrana NF-270 e 600, 1000 e 1500 kPa para a membrana NF-90, devido as características de permeabilidade, anteriormente descritas. Para todos os ensaios, realizou-se inicialmente a compactação da membrana com água Mili-Q (estudo de permeabilidade à água) e posteriormente a filtração da solução de cianotoxinas, com o intuito de verificar a possível ocorrência de *fouling* na membrana.

Para esta fase do estudo, foram realizadas duas corridas cromatográficas, utilizando-se padrões dos grupamentos STX e GTX. Os cromatogramas característicos das respectivas toxinas são apresentados nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

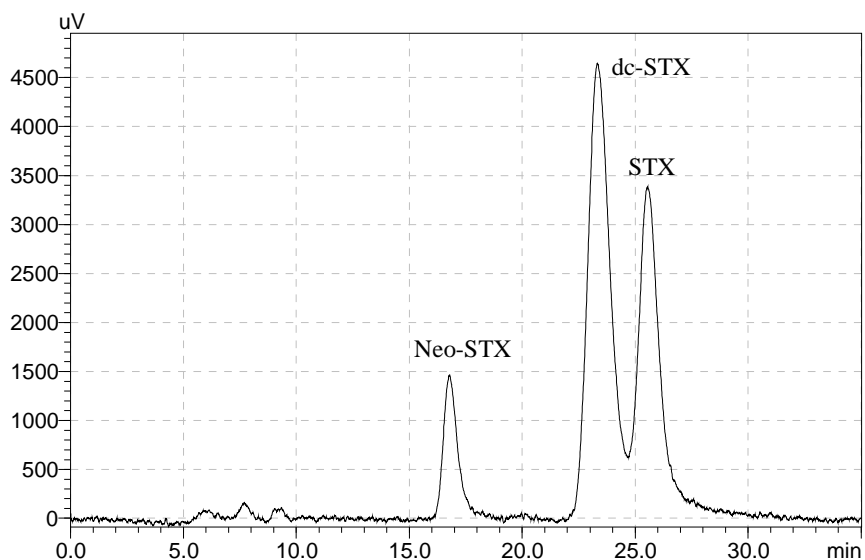


Figura 39: Cromatograma característico das cianotoxinas Neo-STX, dc-STX e STX. Condições cromatográficas: HPLC com reação pós-coluna e detecção fluorimétrica; colunade fase reversa Phenomenex C₈ (Luna 5 µm 250 x 4,6 mm); fase móvel constituída por ácido 1-heptanosulfônico, fosfato de amônio e acetonitrila; fluxo da cromatografia: 0,6 mL.min⁻¹.

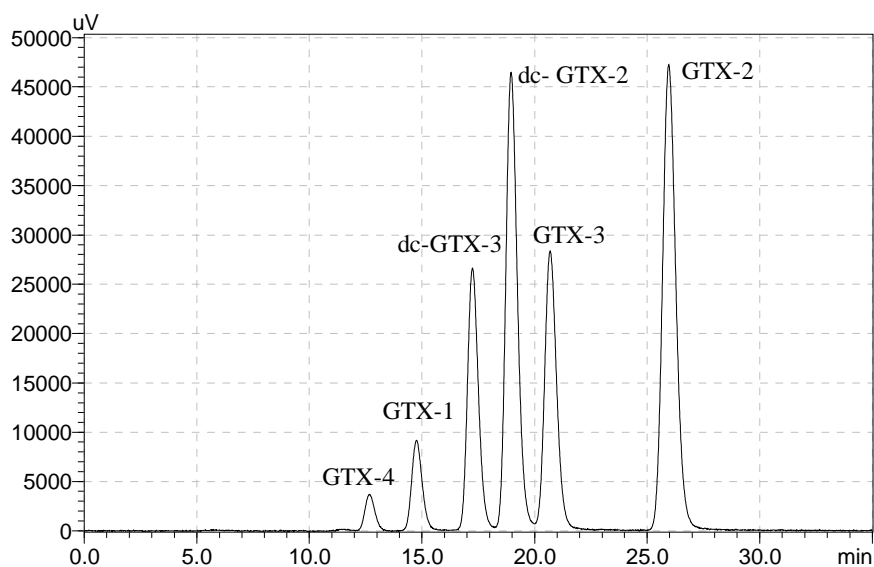


Figura 40: Cromatograma característico das cianotoxinas GTX-4, GTX-1, dc-GTX-3, dc-GTX-4, GTX-3 e GTX-2. Condições cromatográficas: HPLC com reação pós-coluna e detecção fluorimétrica; colunade fase reversa Phenomenex C₈ (Luna 5 µm 250 x 4,6 mm); fase móvel constituída por ácido 1-heptanosulfônico e fosfato de amônio; fluxo da cromatografia: 0,6 mL.min⁻¹.

Considerando que os ensaios foram realizados em momentos distintos para as duas membranas, poder-se-á verificar uma diferença na concentração inicial de cianotoxinas, o que se deve a variações na densidade celular da cultura, influenciando, conseqüentemente, na concentração das toxinas. Durante os ensaios, foram recolhidas alíquotas para análise de cianotoxinas nos tempos 0 e 30 minutos de filtração. Os resultados são expressos em termos de $\mu\text{g.L}^{-1}$ da toxina e obtidos a partir das respectivas áreas indicadas nos cromatogramas e da equação de reta construída a partir dos padrões injetados no equipamento. Considerando-se o fator de toxicidade das toxinas, serão igualmente apresentados dados em termos de eq-STX.L⁻¹, valores obtidos em função do nível de toxicidade atribuído a cada toxina. A avaliação dos resultados em termos de eq-STX é importante, uma vez que, a toxicidade real de uma determinada amostra será condicionada a espécie de cianotoxina encontrada, ou seja, uma amostra pode ser mais ou menos agressiva em função do tipo de toxina presente. Na Tabela 11 tem-se o fator de toxicidade para as toxinas passíveis de serem identificadas neste estudo em função dos padrões disponíveis.

Tabela 11: Fator de toxicidade para as toxinas passíveis de serem identificadas neste estudo.

Toxina	Fator de toxicidade atribuído à toxina
STX	1,00
Neo-STX	0,92
GTX-1	0,99
GTX-2	0,36
GTX-3	0,64
GTX-4	0,73
dc-STX	0,51
dc-GTX-2	0,65
dc-GTX-3	0,75

Fonte: Hallegraef; Anderson; Cembella, 2002.

5.2.2.1 Resultados obtidos para a membrana NF-270

Na quantificação das cianotoxinas, verificou-se uma predominância da produção de Neo-STX, dc-STX e STX pela cepa *C. raciborskii* cultivada no laboratório comparado às goniautoxinas, encontradas em menor quantidade. Observou-se uma maior produção de Neo-STX pela cepa em relação as variantes dc-STX e a STX, como pode ser observado na Figura 41, em que se tem a sobreposição das amostras brutas. Os picos indicados como “X₁” e “X₂” não foram caracterizados como toxinas pelo padrão utilizado, podendo ser ao mesmo tempo

picos característicos de diferentes variantes de saxitoxina ou mesmo outros compostos orgânicos presentes no meio de cultivo. Com o procedimento de filtração, percebeu-se, no entanto, uma redução de valores de concentração destes elementos. Em termos de toxicidade, os valores de eq-STX nas amostras brutas variaram entre 35,45 e 41,59 μg de eq-STX.L⁻¹.

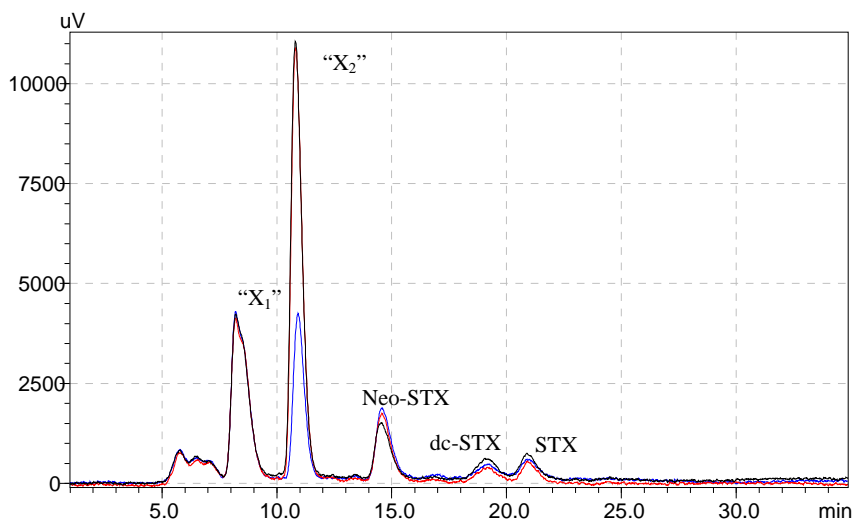


Figura 41: Identificação dos picos das variantes de saxitoxina nas amostras brutas utilizadas nos ensaios com a membrana NF-270.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados referentes às concentrações da saxitoxina e congêneres nas amostras antes e após a nanofiltração, para os dois tempos de coleta determinados, assim como as porcentagens de remoção para cada uma delas. Avaliando-se as diferentes pressões aplicadas e os tempos de coleta, verifica-se comportamento semelhante para as três toxinas na pressão de 500 kPa, em que se tem, inicialmente, uma remoção elevada, principalmente no caso da dc-STX e da STX para o tempo de coleta zero minutos, com redução deste valor para o tempo de coleta de 30 minutos. Para as variantes dc-STX e STX, essa redução foi de aproximadamente 50%, enquanto para a Neo-STX, foi de aproximadamente 11%. Com o aumento da pressão, observa-se uma redução nos valores de remoção para o tempo de coleta de zero minutos em relação à Neo-STX, mesmo com o aumento de sua concentração. Quando da coleta em 30 minutos de filtração, notou-se um aumento na remoção da toxina. Para as demais variantes, na pressão de 1000 kPa, ainda se verifica uma menor remoção com o aumento do tempo de filtração. Comportamento contrário foi observado para a pressão de 1500 kPa. Esse aumento na remoção com o decorrer do tempo de filtração e pressões mais elevadas pode estar associado ao acúmulo das cianotoxinas na membrana, ou mesmo outros compostos orgânicos presentes na solução, promovendo a

obstrução dos poros e, conseqüentemente, uma maior retenção, mesmo que a pressão transmembrana seja maior, bem como o achatamento da membrana, que também pode vir a colaborar na redução do diâmetro médio dos poros.

Tabela 12: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas STX para a membrana NF-270 nas pressões 500, 1000 e 1500 kPa.

Pressão (kPa)	Amostra	Neo-STX		dc-STX		STX	
		Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)
500	Bruta	28,54	-	6,09	-	6,09	-
	t = 0	3,41	88,04	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 30	6,62	76,80	2,67	56,14	3,13	48,58
1000	Bruta	33,02	-	5,16	-	5,26	-
	t = 0	7,53	77,20	2,62	49,26	3,06	41,90
	t = 30	5,78	82,49	2,74	46,94	3,26	38,03
1500	Bruta	36,44	-	4,91	-	5,56	-
	t = 0	9,88	72,87	3,08	37,40	3,13	43,75
	t = 30	6,68	81,67	2,95	39,98	2,98	46,41

* t = 0 corresponde ao início da filtração (zero minutos); t = 30 corresponde ao tempo 30 minutos de filtração.

Nas Figuras 42, 43 e 44 tem-se os cromatogramas referentes à remoção de Neo-STX, dc-STX e STX para as pressões avaliadas em função dos tempos de coleta. As setas na figura indicam o comportamento das toxinas em relação aos tempos de filtração.

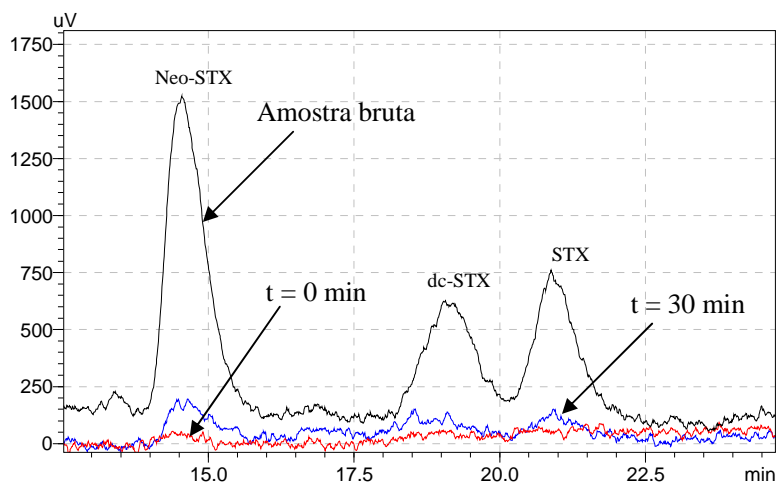


Figura 42: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 500 kPa.

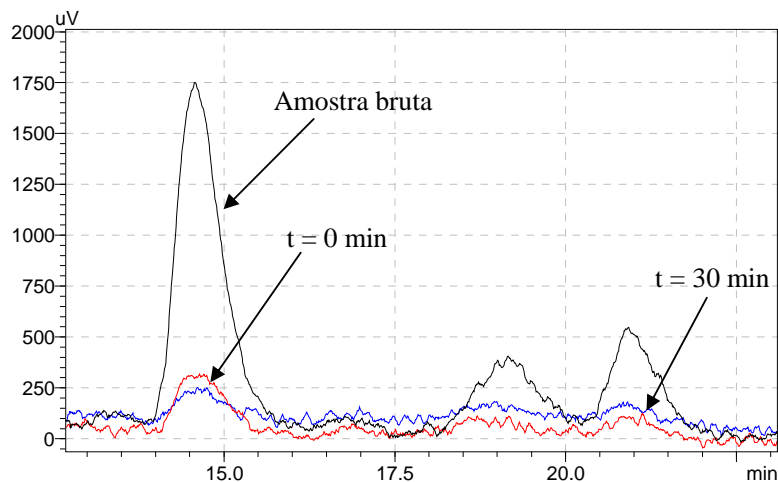


Figura 43: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 1000 kPa.

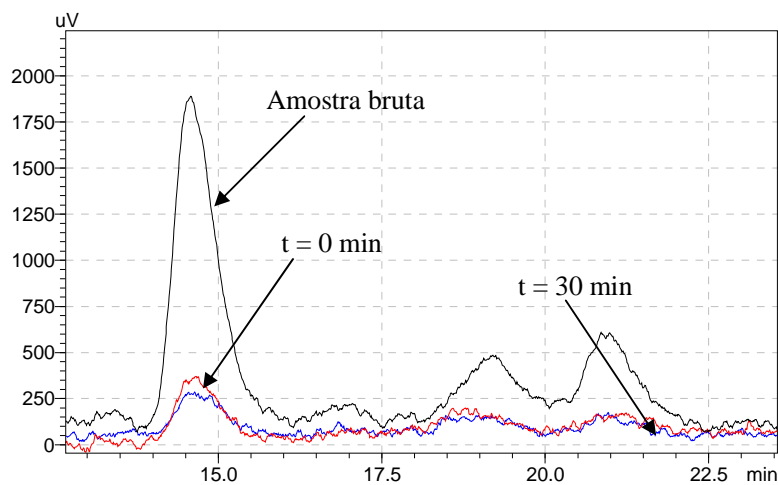


Figura 44: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-270 a 1500 kPa.

Considerando-se a produção de variantes de goniautoxinas pela cepa de *C. raciborskii* cultivada, identificou-se apenas a produção da toxina dc-GTX-2 na corrida cromatográfica, com concentrações entre 2,22 e 2,33 μg de eq-STX.L⁻¹ para as amostras brutas. Na Figura 45, tem-se o cromatograma das amostras brutas para visualização do pico referente à toxina encontrada. Assim como para as variantes da STX, demais picos foram identificados no cromatograma e podem estar associados a outras toxinas não passíveis de identificação neste estudo ou mesmo outras substâncias ou sujidades da amostra. Com exceção do pico “Y₄”, que permaneceu em elevada concentração mesmo após a nanofiltração, os demais picos apareceram em menor amplitude, o que indica a eficiência da membrana na redução de outros compostos presentes na amostra. Embora o tempo de retenção do pico “Y₄” seja próximo

àquele identificado para a toxina GTX-2 (Figura 40), o comportamento do pico em relação aos demais e sua elevada concentração, o excluíram de ser identificado como a toxina GTX-2, podendo ser, no entanto, alguma outra toxina que não foi passível de identificação ou mesmo alguma outra substância existente na amostra e que tenha apresentado o mesmo comportamento da toxina GTX-2.

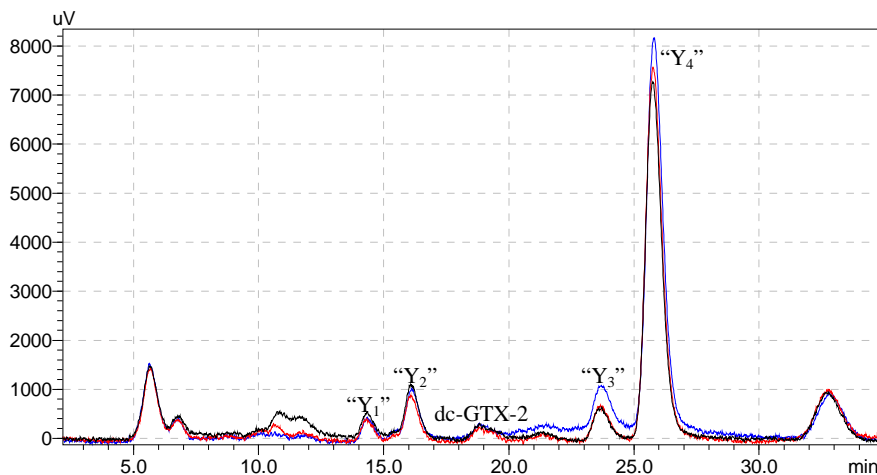


Figura 45: Identificação dos picos da toxina dc-GTX-2 nas amostras brutas utilizadas nos ensaios com a membrana NF-270.

Na Tabela 13, são apresentados os valores de concentração referentes as amostras brutas e após o processo de filtração, assim como as porcentagens de remoção. Como pode observado, houve remoção total da toxina dc-GTX-2 em todos os tempos de filtração e nos tempos de coleta avaliados. A Figura 46 mostra o cromatograma obtido na corrida cromatográfica para a análise de goniautoxinas para a pressão de 1500 kPa. As setas indicam o perfil cromatográfico da toxina, assim como seu comportamento após a filtração. As demais pressões apresentaram comportamento cromatográfico similar.

Tabela 13: Concentrações e porcentagens de remoção da toxina dc-GTX-2 para a membrana NF-270 nas pressões 500, 1000 e 1500 kPa.

Pressão (kPa)	Amostra	dc-GTX-2	
		Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)
500	Bruta	3,59	-
	t = 0	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00
1000	Bruta	3,49	-
	t = 0	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00
1500	Bruta	3,42	-
	t = 0	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00

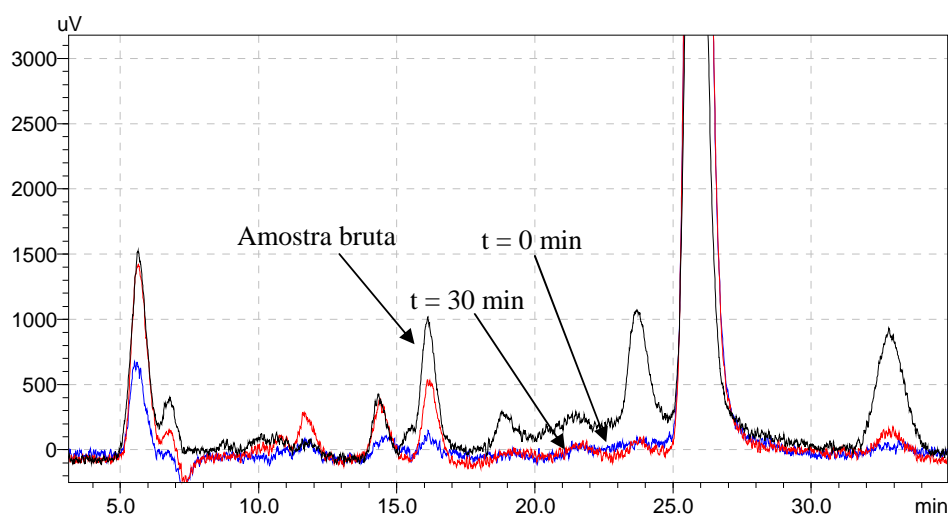


Figura 46: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de goniautoxinas (dc-GTX-2) pela membrana NF-270 a 1500 kPa.

5.2.2.2 Resultados obtidos para a membrana NF-90

Assim como para o ensaio anterior, verificou-se maior predominância da produção de Neo-STX em relação à dc-STX e STX pela cultura de *C. raciborskii*. Da mesma forma, foi verificada uma maior concentração das toxinas para este ensaio em relação ao ensaio com a membrana NF-270, o que está relacionado à instabilidade do crescimento do cultivo, que, neste caso, apresentava uma densidade celular superior. Em relação à toxicidade, as amostras brutas apresentaram valores entre 52,55 e 55,05 μg de eq-STX.L⁻¹.

Na Tabela 14 são apresentados os dados relativos às concentrações iniciais e finais para Neo-STX, dc-STX e STX e suas porcentagens de remoção em função da pressão exercida e dos tempos de filtração avaliados. Como pode ser observado, remoção total de todas as toxinas foi obtida com a utilização da membrana NF-90, para os dois tempos de filtração, mesmo com concentração inicial superior ao ensaio anterior. O aumento da pressão não influenciou nos resultados, o que permite considerar que uma pressão de 600 kPa seria suficiente para promover a remoção total destas toxinas, repercutindo em vantagens no processo de tratamento.

Tabela 14: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas STX para a membrana NF-90 nas pressões 600, 1000 e 1500 kPa.

Pressão (kPa)	Amostra	Neo-STX		dc-STX		STX	
		Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)
600	Bruta	43,58	-	8,13	-	10,58	-
	t = 0	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
1000	Bruta	43,06	-	7,06	-	9,34	-
	t = 0	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
1500	Bruta	43,57	-	10,56	-	9,57	-
	t = 0	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00

* t = 0 corresponde ao início da filtração (zero minutos); t = 30 corresponde ao tempo 30 minutos de filtração.

Na Figura 47 pode-se observar o cromatograma de remoção das toxinas relativamente a pressão de 600 kPa. As demais pressões apresentaram comportamento cromatográfico semelhante.

Em relação à quantificação de GTX, nesta análise foi identificada a presença das toxinas dc-GTX-2 e GTX-2, não sendo esta última observada nos ensaios com a membrana NF-270. O valor equivalente de toxicidade para as goniautoxinas variou entre 6,70 e 6,85 μg de eq-STX.L⁻¹. Na Tabela 15 são expostos os valores correspondentes as concentrações das duas toxinas e suas respectivas porcentagens de remoção.

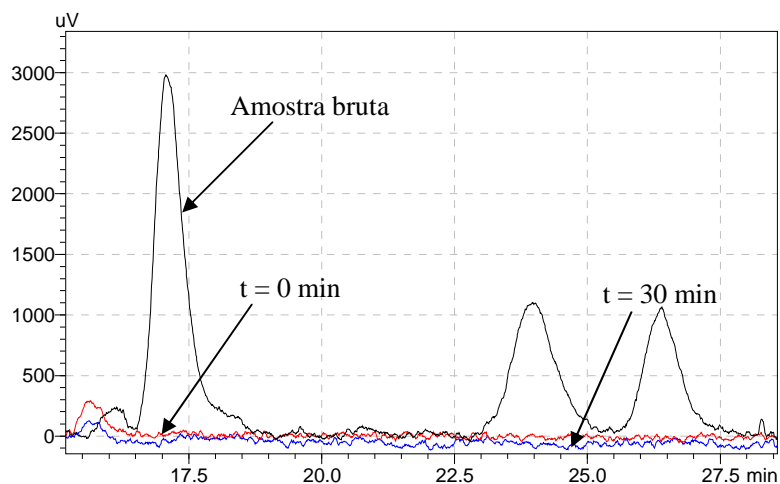


Figura 47: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de saxitoxina e congêneres pela membrana NF-90 a 600 kPa.

Tabela 15: Concentrações e porcentagens de remoção da toxina dc-GTX-2 e GTX-2 para a membrana NF-90 nas pressões 600, 1000 e 1500 kPa.

Pressão (kPa)	Amostra	dc-GTX-2		GTX-2	
		Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)
600	Bruta	6,02	-	7,74	-
	t = 0	0,00	100,00	3,61	53,41
	t = 30	0,00	100,00	3,32	57,16
1000	Bruta	6,02	-	8,18	-
	t = 0	0,00	100,00	3,04	62,82
	t = 30	0,00	100,00	3,52	56,90
1500	Bruta	6,03	-	8,03	-
	t = 0	0,00	100,00	3,40	57,70
	t = 30	0,00	100,00	3,41	57,60

Em relação à toxina dc-GTX-2, verificou-se remoção total da mesma para todas as pressões e para os tempos de coleta avaliados. A GTX-2, no entanto, apresentou comportamento distinto, tendo-se observado, para a pressão de 600 kPa redução da concentração com o aumento do tempo de filtração. Para a pressão de 1000 kPa, comportamento contrário foi observado, tendo-se menor remoção com o tempo de filtração. Na pressão de 1500 o maior tempo de filtração não influenciou na remoção da toxina. Embora este fato seja observado, não é possível afirmar que em tempos de filtração superiores, esta estabilidade seria mantida. De forma geral, pode-se dizer que nem o tempo e nem o aumento da pressão exerceram expressiva influência sobre a remoção da toxina. Na Figura 48 tem-se o cromatograma obtido

na corrida cromatográfica para identificação de GTX, considerando-se a remoção para a pressão de 1000 kPa. Para as demais pressões, verificou-se comportamento similar, somente com concentrações de toxina distintos.

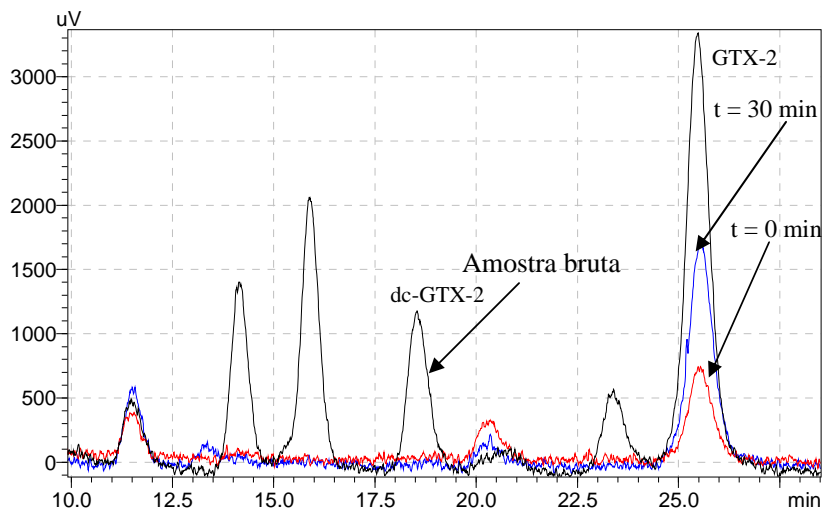


Figura 48: Cromatograma obtido no ensaio para remoção de dc-GTX-2 e GTX-2 pela membrana NF-90 a 1000 kPa.

Considerando-se os resultados obtidos até o momento, pode-se assumir que melhores eficiências de remoção foram obtidas para a membrana NF-90, particularmente em relação as variantes de STX. Diversos mecanismos de atuação podem estar envolvidos no comportamento das membranas quanto à eficiência de remoção e, conseqüentemente, nos resultados obtidos. Conforme destaca Petrinic et al. (2007), o entendimento destes mecanismos é importante para a utilização adequada das propriedades da nanofiltração. Para membranas de NF mais “abertas”, o mecanismo é mais restrito ao efeito de peneiramento (*steric hindrance*), como no caso da ultrafiltração, em que elementos de peso molecular maior ao da membrana, seriam retidos. Quando as membranas são mais “fechadas” o mecanismo se restringe ao processo de difusão. Considerando que a maioria das membranas de NF é negativamente carregada ou anfotérica, um soluto carregado negativamente é rejeitado mais eficazmente, enquanto para solutos neutros, a rejeição é menos efetiva. Normalmente, co-íons são repelidos pela membrana devido as forças de repulsão eletrostática, enquanto contra-íons são atraídos pela superfície da membrana. Dessa forma, no caso de membranas de NF carregadas, o mecanismo de separação não será baseado somente no efeito de peneiramento ou de difusão, mas também no efeito de carga.

Além disso, características de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade das membranas ou do soluto também podem influenciar na rejeição. Solutos hidrofóbicos tendem a adsorver sobre membranas hidrofóbicas enquanto solutos hidrofílicos tendem a ser repelidos. Compostos hidrofóbicos permeiam relativamente fácil através das membranas hidrofóbicas, enquanto moléculas hidrofílicas, com maior afinidade com a fase aquosa, serão rejeitadas (BRAEKEN et al., 2005). Segundo os referidos autores, considerando-se a estrutura molecular de diferentes compostos, moléculas com baixos valores de coeficiente de partição octanol-água ($\log P$) normalmente possuem maior quantidade de grupos OH ou O, permitindo a formação de pontes de hidrogênio com as moléculas de água. Essas ligações podem ser influenciadas por ligações entre as moléculas de água. Devido a esses grupos polares, compostos hidrofílicos apresentam uma maior afinidade com a fase aquosa, permeando menos pela estrutura da membrana hidrofóbica.

Em função do exposto acima, diferentes mecanismos podem ter sido responsáveis pela retenção das toxinas avaliadas. Considerando somente o peso molecular de corte das membranas, 300 Da para a membrana NF-270 e 200 Da para a membrana NF-90 (LÓPEZ-MUÑOZ et al., 2008) e o peso molecular de cada variante de saxitoxina e goniautoxina identificada (Tabela 16), pode-se afirmar que, para alguns casos, o efeito de peneiramento pode ter sido o mecanismo predominante. Em relação ao ensaio com a membrana NF-270, foram obtidas melhores remoções para a Neo-STX comparativamente as variantes dc-STX e STX. Uma vez que a Neo-STX não foi retida em sua totalidade, e seu peso molecular é maior que o peso molecular de corte da membrana, sugere-se que outro mecanismo tenha contribuído para o transpasse dessa toxina pela estrutura da membrana. Amorim (2007), em seus estudos de remoção de saxitoxina e β -estradiol, indica que a Neo-STX poderia ser descrita como uma molécula hidrofílica, uma vez que possui três grupos hidroxila e um grupo carbonila, apresentando, portanto, maior possibilidade de formação de pontes de hidrogênio com a água. No entanto, o fato da Neo-STX apresentar carga positiva no grupo guanidino 1, 2 e 3 e ser parcialmente desprotonado no grupo guanidino 7, 8 e 9, pode ter facilitado a proximidade da toxina da membrana e favorecido a permeação de parte desta pela estrutura da membrana (Figura 1 – Capítulo 3).

Tabela 16: Peso molecular das variantes de STX e GTX identificadas no estudo.

Toxina	Peso molecular (Da)
Neo-STX	317
dc-STX	258
STX	301
dc-GTX-2	353
GTX-2	396

Fonte: Hallegraeff; Anderson; Cembella, 2002.

A baixa eficiência de remoção da dc-STX no estudo poderia ser associada ao efeito de peneiramento, uma vez que o peso molecular da toxina é inferior ao peso molecular de corte da membrana, possibilitando que a toxina atravessasse a estrutura da membrana. A fração de toxina retida no processo deve-se-á, desta forma, a atuação de um outro mecanismo de remoção, podendo estar relacionado a um efeito de carga ou a características de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da toxina, não avaliada neste estudo. A STX, por sua vez, apresenta peso molecular semelhante ao peso molecular de corte da membrana, mas sua presença no permeado foi igualmente identificada, com concentrações finais muito próximas as obtidas para a dc-STX. Neste caso, levando-se em consideração que a STX seja mais positivamente carregada em relação à membrana, o efeito de carga pode estar associado a menor remoção desta toxina. Amorim (2007) também observou em seus estudos uma maior estabilidade para as toxinas dc-STX e STX nas amostras de concentrado, sugerindo uma menor adsorção destas na superfície da membrana. No entanto, o autor ressalta que o fato destas toxinas não terem sido mais adsorvidas na membrana não indica que não apresentem tendência à adsorção. Uma vez que a Neo-STX se apresentou em maior concentração no meio de cultivo, isto pode ter resultado em uma maior competitividade por sítios adsorptivos da membrana. A remoção completa da toxina dc-GTX-2 pela membrana NF-270 pode ser condicionada ao efeito de peneiramento, uma vez que seu peso molecular é superior ao peso molecular de corte da membrana.

Em relação à membrana NF-90, a remoção total da Neo-STX, dc-STX, STX e da dc-GTX-2, pode ser considerado resultante, principalmente, do efeito de peneiramento, uma vez que o peso molecular de corte desta membrana (200 Da) é inferior ao peso molecular de todas as toxinas descritas. No entanto, em relação à toxina GTX-2, que apresenta peso molecular superior as demais toxinas avaliadas, o efeito de peneiramento não foi o único mecanismo atuante, visto a passagem da toxina pela membrana.

5.2.2.3 Avaliação do fluxo permeado das membranas de NF

Juntamente com a avaliação da eficiência de remoção das cianotoxinas pelas membranas de NF, buscou-se avaliar o efeito do tratamento no comportamento das membranas, em termos de fluxo permeado, considerando o fluxo antes, durante e após a passagem da solução de toxinas. Nesta avaliação, a quantificação do fluxo permeado antes e após o processo de nanofiltração da solução de toxinas, utilizando-se água Mili-Q, foi avaliado em função da pressão de 500 kPa para a membrana NF-270 e 600 kPa para a membrana NF-90, com o intuito de comparar o comportamento do fluxo para uma mesma pressão.

No ensaio de permeabilidade à água ultra-pura, observou-se uma variação no fluxo permeado entre os pedaços de membrana utilizados para as diferentes pressões, tanto para a membrana NF-270 como para a NF-90. Para a NF-270, verificou-se uma variação de fluxo permeado médio, em uma hora de compactação, entre 156 e 173 $L.m^{-2}.h^{-1}$ e para a membrana NF-90, oscilação entre 38 e 58 $L.m^{-2}.h^{-1}$. Em função dessas variações, pode-se sugerir que as membranas não são totalmente uniformes, podendo apresentar diferenças de porosidade em sua extensão.

Na Figura 49 são expostos os gráficos de fluxo permeado referentes aos ensaios com a membrana NF-270 nas diferentes pressões 500, 1000 e 1500 (a, b e c), considerando-se o ensaio de permeabilidade à água, a passagem da amostra na membrana e nova passagem de água ultra-pura para verificação de uma possível queda de fluxo em função da ocorrência de *fouling*. Para as pressões 500 e 1000 kPa, verifica-se queda no fluxo após tempo de filtração igual a 20 minutos, sendo esta redução mais acentuada para a pressão de 1000 kPa. Para a pressão de 1500 kPa, nos primeiros 10 minutos de filtração já se verifica redução do fluxo com estabilização a partir de 40 minutos de filtração. Comparando-se o fluxo inicial e final para as três pressões, quanto maior a pressão exercida maior a redução de fluxo no tempo. Em função dos dados obtidos após a passagem de água Mili-Q ao final do processo de filtração, pode-se verificar que, para todas as pressões avaliadas, houve um decréscimo no fluxo permeado em relação ao ensaio de permeabilidade à água, podendo-se verificar fluxo constante durante o período de filtração. Na pressão de 1000 kPa, foi verificada maior amplitude entre os valores. Em função dessas observações, pode-se sugerir que até a pressão de 1000 kPa há uma compactação na membrana, fazendo com que os poros sofram uma espécie de estreitamento, com conseqüente redução do fluxo permeado. Para a pressão de

1500 kPa, no entanto, o excesso de pressão pode ter resultado em um comprometimento da integridade dos poros membrana, podendo promover seu alargamento, com elevação do fluxo permeado. Na Figura 49 d, tem-se uma comparação do comportamento de fluxo em função das pressões exercidas durante o período de filtração da amostra de toxinas.

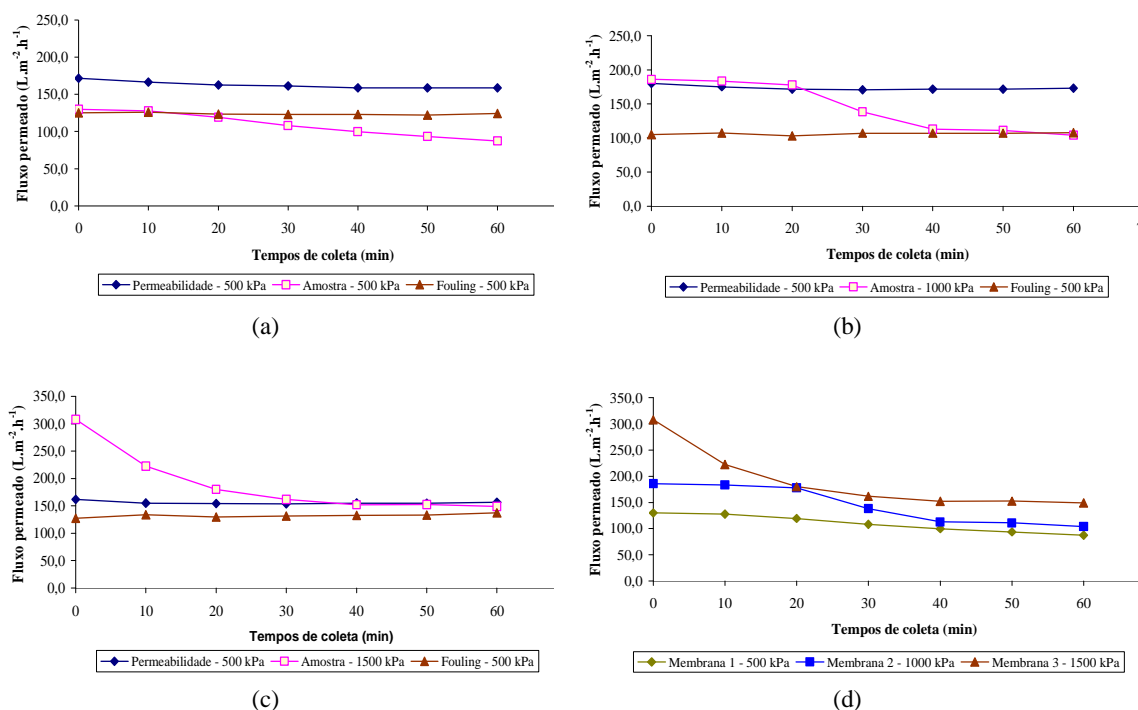


Figura 49: Comportamento do fluxo permeado antes, durante e após a passagem da solução de toxinas pela membrana NF-270. (a) pressão de 500 kPa, (b) pressão de 1000 kPa, (c) pressão de 1500 kPa, (d) comportamento do fluxo permeado em função da pressão exercida durante a filtração das amostras de toxinas.

Para a membrana NF-90, a redução de fluxo foi menos pronunciada, tendo-se, assim como para a membrana NF-270, um maior valor em termos de redução de fluxo quanto maior a pressão aplicada. Em relação à medida de *fouling*, o fluxo manteve-se abaixo do fluxo permeado para o ensaio de permeabilidade, mas com pequena oscilação para as três pressões, podendo-se sugerir que a membrana NF-90 pode apresentar uma resistência mecânica superior à membrana NF-270. Na Figura 50 pode-se observar os gráficos referentes ao fluxo permeado obtido para a membrana NF-90 em função das pressões exercidas.

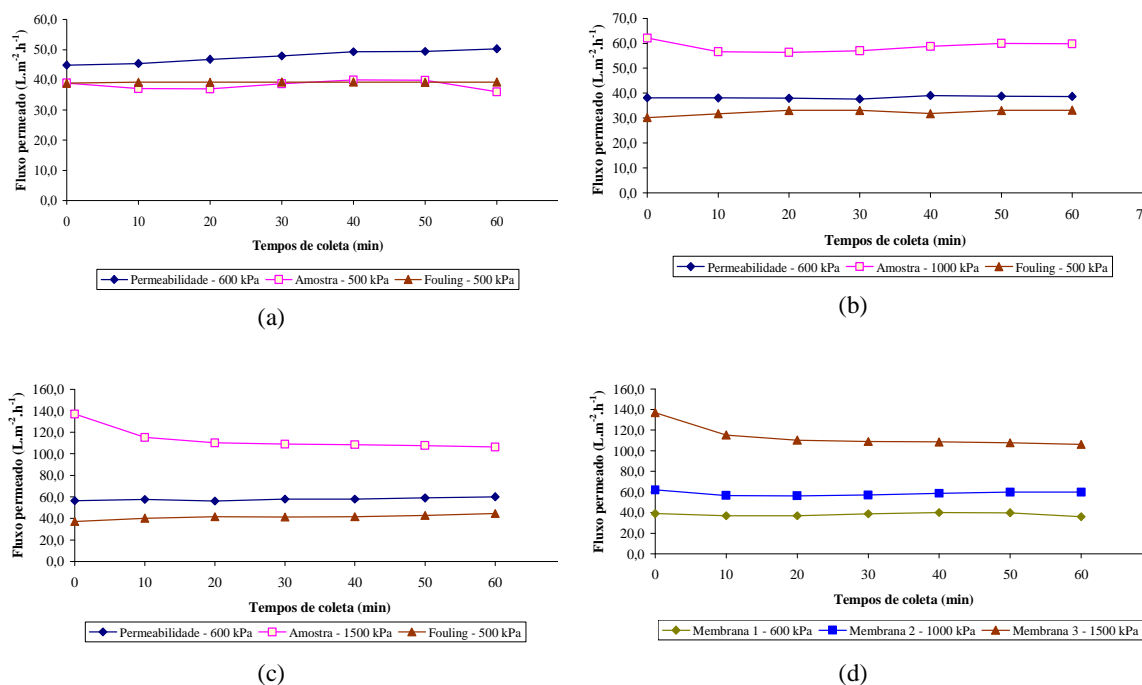


Figura 50: Comportamento do fluxo permeado antes, durante e após a passagem da solução de toxinas pela membrana NF-90. (a) pressão de 600 kPa, (b) pressão de 1000 kPa, (c) pressão de 1500 kPa, (d) comportamento do fluxo permeado em função da pressão exercida durante a filtração das amostras de toxinas.

Nghiem e Hawke (2009), avaliando o efeito do fouling em membranas de nanofiltração, verificaram um considerável declínio de fluxo inicial para a membrana NF-270, tendo sido obtida uma camada de fouling quase estável e totalmente desenvolvida após 18 horas de filtração. Os autores associaram os dois estágios, referentes ao declínio e estabilização do fluxo, a dois mecanismos de *fouling* distintos. Considerando que a membrana retém a maioria dos ácidos húmicos, o mecanismo de fouling dominante inicialmente ocorre com o bloqueio dos poros, resultando no rápido declínio do fluxo. Em um segundo estágio, tem-se a compactação e espessamento da torta de *fouling*, resultando em um declínio de fluxo de forma mais gradual. O maior declínio de fluxo para a membrana NF-270 obtido neste estudo poderia ser atribuído ao bloqueio dos poros pelas moléculas das cianotoxinas e outros compostos possivelmente presentes no meio. Como a membrana NF-90 possui poros de menor diâmetro, esse efeito tende a ser menos observado. Um maior tempo de filtração poderia ser mantido, visando avaliar o comportamento das membranas em relação à ocorrência de *fouling*.

5.2.3 Associação da FAD e da NF Para Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas

Como última etapa do estudo proposto, considerou-se a associação dos processos de flotação por ar dissolvido e de nanofiltração, inicialmente avaliados de forma individual. Como descrito no capítulo metodologia, nesta fase promoveu-se a lise celular do cultivo de *C. raciborskii* para a liberação da toxina intracelular, sendo este meio inoculado na água coletada na Lagoa do Peri. Após o processo de FAD, a água tratada para a remoção das células era então submetida à nanofiltração durante período de três horas consecutivas, com o intuito de avaliar o comportamento de remoção das toxinas em maiores tempos de filtração. Optou-se por trabalhar somente com a saxitoxina e congêneres nesta etapa do estudo, considerando-se sua maior produção pela cepa cultivada, principalmente em relação à Neo-STX. Foram escolhidas duas pressões de trabalho para a membrana NF-270, 500 e 800 kPa, e pressão igual a 800 kPa para a membrana NF-90. Foram avaliados como parâmetros, o comportamento da remoção de toxinas para as duas membranas e o fluxo permeado, além de parâmetros analíticos como cor, turbidez, absorvância, COT e contagem de cianobactérias, considerando-se todo o processo de tratamento.

Na Tabela 17, têm-se os resultados obtidos com a associação dos processos em função dos parâmetros analíticos destacados anteriormente. Considerando-se a flotação por ar dissolvido, foram obtidas remoções médias de aproximadamente 50 a 60% para os parâmetros cor, turbidez, e absorvância, próximas àquelas verificadas quando do ensaio do diagrama de coagulação para a água inoculada com a cepa de *C. raciborskii*. Os baixos valores de remoção, como já destacado em item anterior, pode estar associado à excessiva quantidade de matéria orgânica extracelular no meio, o que promove a inibição do coagulante e reduz, conseqüentemente, a eficiência da coagulação das partículas. Com o emprego da nanofiltração, como pode ser observado, expressivas reduções foram obtidas, tendo-se valores finais muito baixos para os três parâmetros anteriormente indicados. Devido ao fato das amostras tratadas pela FAD não terem sido oriundas de um mesmo procedimento de preparação, algumas variações em termos de remoção foram verificadas, o que não comprometeu a obtenção de resultados semelhantes após a nanofiltração.

Tabela 17: Parâmetros analíticos avaliados na associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.

Parâmetros analíticos	Membrana NF-270			Membrana NF-270			Membrana NF-90		
	(500 kPa)			(800 kPa)			(800 kPa)		
	Inicial	FAD	NF	Inicial	FAD	NF	Inicial	FAD	NF
Cor (uH)	220	100	1	193	75	1	199	79	1
Turbidez (uT)	15,23	7,74	0,29	12,23	5,56	0,20	12,98	5,44	0,27
Absorbância	0,2845	0,1444	0,0087	0,2421	0,1200	0,0072	0,2452	0,1191	0,0058
COT (mg.L ⁻¹)	6,24	4,93	1,71	6,02	4,74	1,30	5,44	4,46	1,30
Cianobactérias (ind.mL ⁻¹)	29.331	15.683	-	31.920	17.958	-	27.925	13.667	-

Em relação à densidade de cianobactérias, remoções muito baixas foram obtidas com o tratamento por FAD, o que pode ser atribuído a mudanças nas características da água de estudo, em função da adição da cultura após a lise das células de *C. raciborskii*, comprometendo a eficiência do processo. A presença destes organismos, no entanto, não foi observada após a nanofiltração. Considerando-se a remoção de COT, como esperado, foi verificada uma baixa remoção pelo processo de flotação. Com a nanofiltração, maiores porcentagens de remoção foram obtidas, tendo-se residuais, no entanto, ainda expressivos, considerando-se a capacidade de retenção das membranas.

Resultados muito semelhantes de remoção foram obtidos para as duas membranas e em relação às pressões aplicadas para a membrana NF-270. No entanto, considera-se necessária a realização de ensaios para uma mesma amostra inicial, uma vez que a preparação das mesmas em momentos distintos para casa ensaio, dificulta uma melhor avaliação do comportamento dos processos empregados. Apesar disso, em função dos resultados obtidos, pode-se considerar que a associação da FAD e da NF, neste estudo, gerou resultados altamente satisfatórios.

5.3.2.1 Remoção de saxitoxina e congêneres pela flotação por ar dissolvido

Na Tabela 18 são indicados os valores relativos à concentração das cianotoxinas avaliadas, antes e após o tratamento pela flotação por ar dissolvido. Embora o mesmo cultivo tenha sido utilizado para a realização de todos os ensaios, pode-se verificar uma variabilidade nas concentrações iniciais de Neo-STX em relação às demais toxinas, que se mostraram mais

estáveis. Alfonso et al. (1994), avaliaram a estabilidade das variantes Neo-STX e STX em solução e observaram que a Neo-STX apresentou baixa estabilidade, possivelmente devido à capacidade desta toxina em sofrer alterações para outras toxinas. A STX apresentou elevada estabilidade em solução e, de acordo com os autores, poderia ser adotada como padrão de referência. No presente estudo, a estabilidade da STX foi igualmente observada para a dc-STX, tendo as duas toxinas apresentado valores muito próximos em relação à amostra bruta e comportamento semelhante durante o processo de nanofiltração.

Tabela 18: Concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX antes e após o tratamento pelo processo de flotação por ar dissolvido.

Descrição	Amostra	Neo-STX		dc-STX		STX	
		Concentração	Remoção	Concentração	Remoção	Concentração	Remoção
		($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)
NF-270 (500 kPa)	Bruta	9,17	-	3,30	-	3,94	-
	Pós-flotação	10,68	0,00	2,89	12,28	3,48	11,59
NF-270 (800 kPa)	Bruta	5,74	-	4,07	-	4,45	-
	Pós-flotação	6,81	0,00	3,15	22,55	3,45	22,46
NF-90 (800 kPa)	Bruta	9,49	-	3,47	-	3,69	-
	Pós-flotação	9,90	0,00	3,21	7,42	3,35	9,08

Como pode ser observado nos valores da Tabela 18, verificou-se um pequeno aumento da concentração de Neo-STX após o processo de FAD. Este comportamento não era esperado, considerando-se os resultados negativos obtidos em uma avaliação preliminar quanto a lise celular e liberação de toxinas para o meio em função do processo de FAD ou do coagulante utilizado. O aumento da concentração de Neo-STX pode estar associado a uma liberação da toxina durante o processo, pela ocorrência de lise celular das cianobactérias provenientes da água bruta, ou ainda pela possibilidade das toxinas estarem aderidas a resíduos das células de *C. raciborskii* após a lise e terem sido dissipadas para o meio em função da agitação durante as etapas de coagulação e floculação, visto que a solução não foi filtrada após o processo de gelo-degelo.

Embora a FAD seja eficiente na remoção de células intactas de cianobactérias, diversos estudos têm relatado baixa eficiência na remoção de cianotoxinas. Teixeira e Rosa (2006 b) obtiveram baixa eficiência de remoção de microcistina extracelular, aproximadamente 4,7%. Assis (2006), também avaliando a eficiência da FAD na remoção de células de *Microcystis* e

microcistina, obteve melhores resultados, mas ainda baixos, entre 30 e 50%. A diferença nesses valores deve considerar as características da água a ser tratada, coagulante utilizado e demais fatores que possam interferir no tratamento. Não foram identificados estudos na literatura consultada que avaliassem a remoção de toxinas paralisantes pela flotação por ar dissolvido.

Em relação as variantes dc-STX e STX, ao contrário da Neo-STX, verificou-se pequena redução na concentração dessas toxinas após o processo de flotação, com eficiências de remoção entre 7,42 (NF-90) e 22,55% (NF-270) para a dc-STX e entre 9,08 (NF-90) e 22,46% (NF-270) para a STX. Os cromatogramas da Figuras 51 e 52 exemplificam a tendência de comportamento das toxinas após o processo de flotação, sendo considerado ainda os tempos de filtração avaliados para as duas membranas.

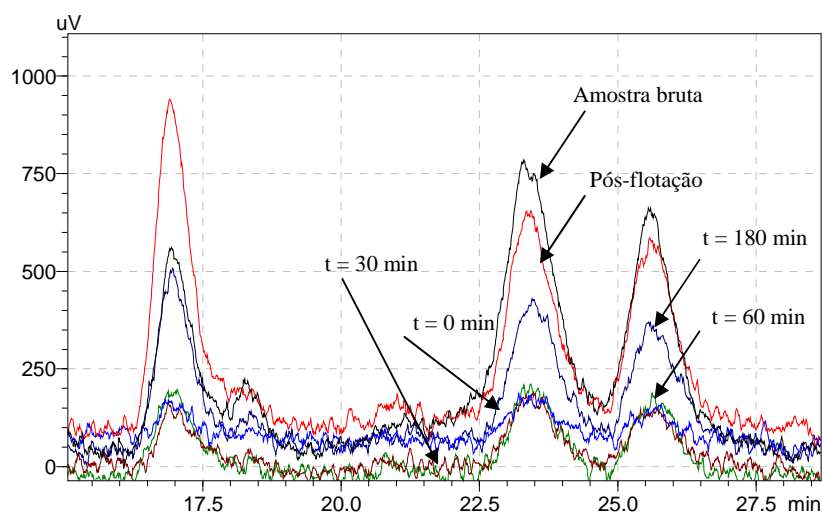


Figura 51: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o processo de FAD e nanofiltração (membrana NF-270, pressão de 500 kPa).

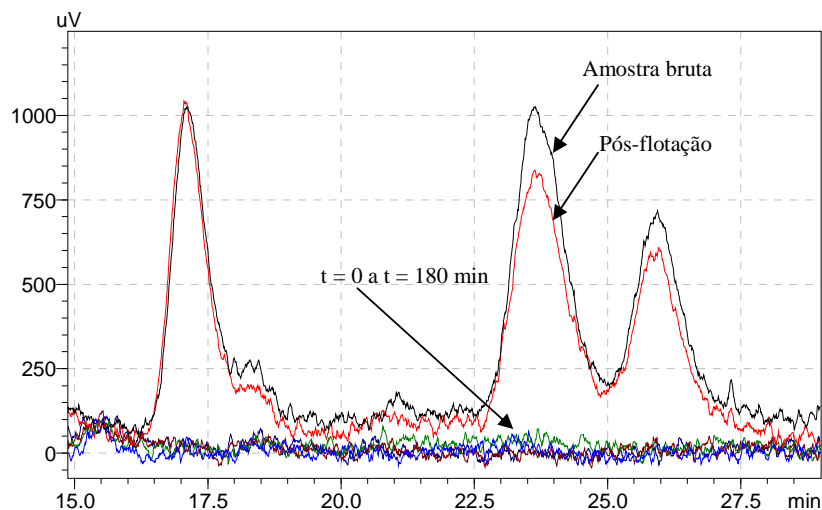


Figura 52: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o processo de FAD e nanofiltração (membrana NF-90, pressão de 800 kPa).

Procurou-se ainda, estimar quantitativamente a presença de toxinas no material flotado após o processo de flotação por ar dissolvido, sendo os valores médios obtidos expostos na Tabela 19. A estimativa foi realizada em função da massa de flotado recolhida do jarro e da massa de toxina quantificada a partir dos cromatogramas gerados. Como pode ser observado, os resultados obtidos indicam baixas concentrações de toxina no material flotado, o que sugere que a FAD não se mostrou eficiente na remoção das toxinas neste experimento. As menores concentrações foram verificadas para a Neo-STX, tendo-se como relação de concentração, $STX > dc-STX > Neo-STX$, para todos os experimentos. Devido à dificuldade de coleta do material flotado, diferentes valores em termos de massa foram obtidos para as triplicatas de um mesmo ensaio, o que prejudica a quantificação exata da toxina no material.

Tabela 19: Concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX no material flotado, considerando os ensaios para as membranas NF-270 e NF-90.

Ensaio	Neo-STX ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	dc-STX ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	STX ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
NF-270 (500 kPa)	$5,46 \times 10^{-3}$	$8,25 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-2}$
NF-270 (800 kPa)	$1,28 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$
NF-90 (800 kPa)	$5,59 \times 10^{-3}$	$6,21 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$

5.3.2.2 Remoção de saxitoxina e congêneres pelas membranas NF-270 e NF-90

Os resultados de concentração e remoção das toxinas avaliadas são indicados na Tabela 20, considerando-se a concentração inicial referente à amostra recolhida após o processo de flotação. Em relação à membrana NF-270, em que se verifica a passagem das toxinas pela membrana, pode-se observar uma tendência ao aumento de concentração das toxinas com o decorrer do tempo de filtração. Maiores índices de remoção são verificados para a Neo-STX, e remoções de menor proporção para a dc-STX e STX. A adsorção das toxinas na superfície da membrana e sua afinidade em função da carga elétrica das toxinas e da membrana podem ter contribuído para um aumento na concentração das toxinas em função do tempo de filtração. Neste sentido, o efeito de peneiramento exerceu pouca influência na retenção das toxinas, principalmente para a toxina STX, uma vez que seu peso molecular é inferior ao peso molecular de corte da membrana. Em função destes resultados, sugere-se que um maior tempo de filtração, considerando-se as duas pressões aplicadas, não seria recomendado para esta configuração de membrana.

Em relação à membrana NF-90, verificou-se remoção total das toxinas, como verificado previamente. Em função disto, o efeito de peneiramento pode ser considerado o mecanismo de rejeição predominante. Como avaliado anteriormente, pressão inferior (600 kPa) e menor tempo de filtração (zero minutos) podem ser adotados para esta membrana, tendo-se resultados igualmente satisfatórios.

Nas Figuras 53, 54 e 55 tem-se os cromatogramas referentes aos tempos de filtração avaliados, para as membranas NF-270, nas pressões 500 e 800 kPa, e para a membrana NF-90 na pressão de 800 kPa, respectivamente.

Tabela 20: Concentrações e porcentagens de remoção das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX para as membranas NF-270 e NF-90, a partir da associação dos processos de FAD e NF.

Descrição	Neo-STX			dc-STX		STX	
	Amostra	Concentração	Remoção	Concentração	Remoção	Concentração	Remoção
		($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(%)
NF-270 (500 kPa)	Após flotação	10,68	-	2,89	-	3,48	-
	t = 0	3,72	65,21	2,17	24,78	2,05	41,12
	t = 30	5,52	48,28	2,41	16,53	2,41	30,82
	t = 60	6,08	43,07	2,43	15,84	2,58	25,93
	t = 180	5,52	48,29	2,63	8,93	2,70	22,41
NF-270 (800 kPa)	Após flotação	6,81	-	3,15	-	3,45	-
	t = 0	3,12	54,22	2,17	31,09	2,02	41,37
	t = 30	3,77	44,61	2,40	23,84	2,24	35,14
	t = 60	4,21	38,17	2,38	24,56	2,20	36,35
	t = 180	5,87	13,74	2,95	6,23	3,07	11,03
NF-90 (800 kPa)	Após flotação	9,90	-	3,21	-	3,35	-
	t = 0	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 30	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 60	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
	t = 180	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00

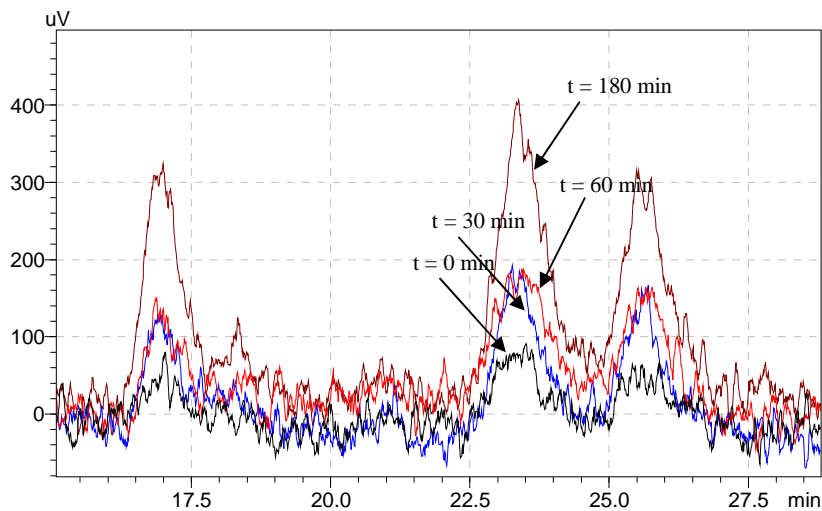


Figura 53: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração (t = 0 a t = 180 min) para a membrana NF-270 e pressão de 500 kPa.

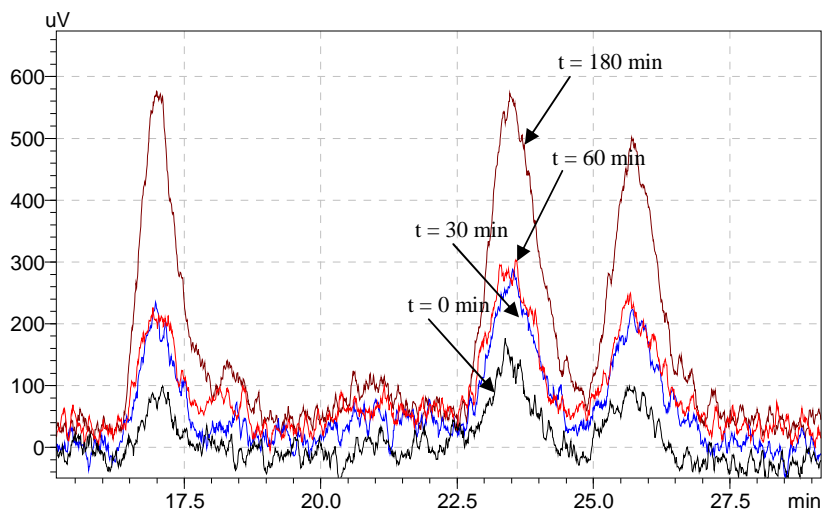


Figura 54: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração ($t = 0$ a $t = 180$ min) para a membrana NF-270 e pressão de 800 kPa.

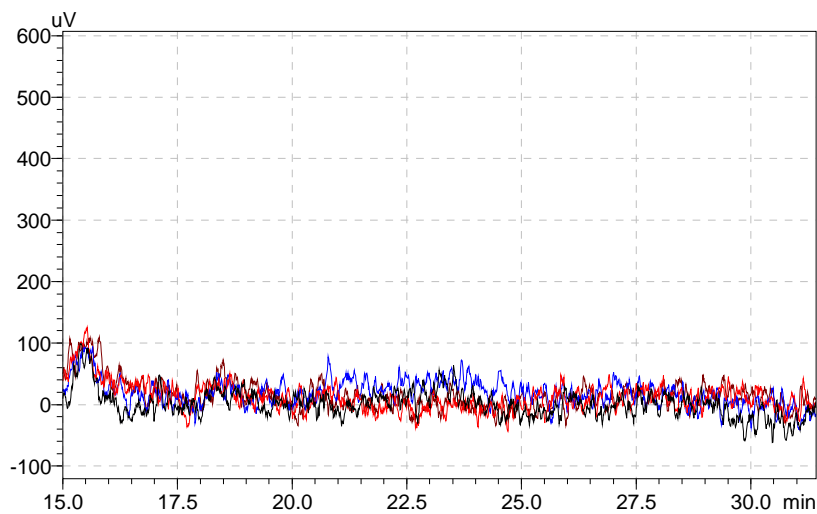


Figura 55: Evolução das concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX durante o período de filtração ($t = 0$ a $t = 180$ min) para a membrana NF-90 e pressão de 800 kPa.

O comportamento das concentrações de saxitoxina e congêneres em todo o tratamento, considerando a FAD e a nanofiltração pode ser igualmente observada graficamente a partir da Figura 56, assim como nas Figuras 51 e 52, indicadas anteriormente.

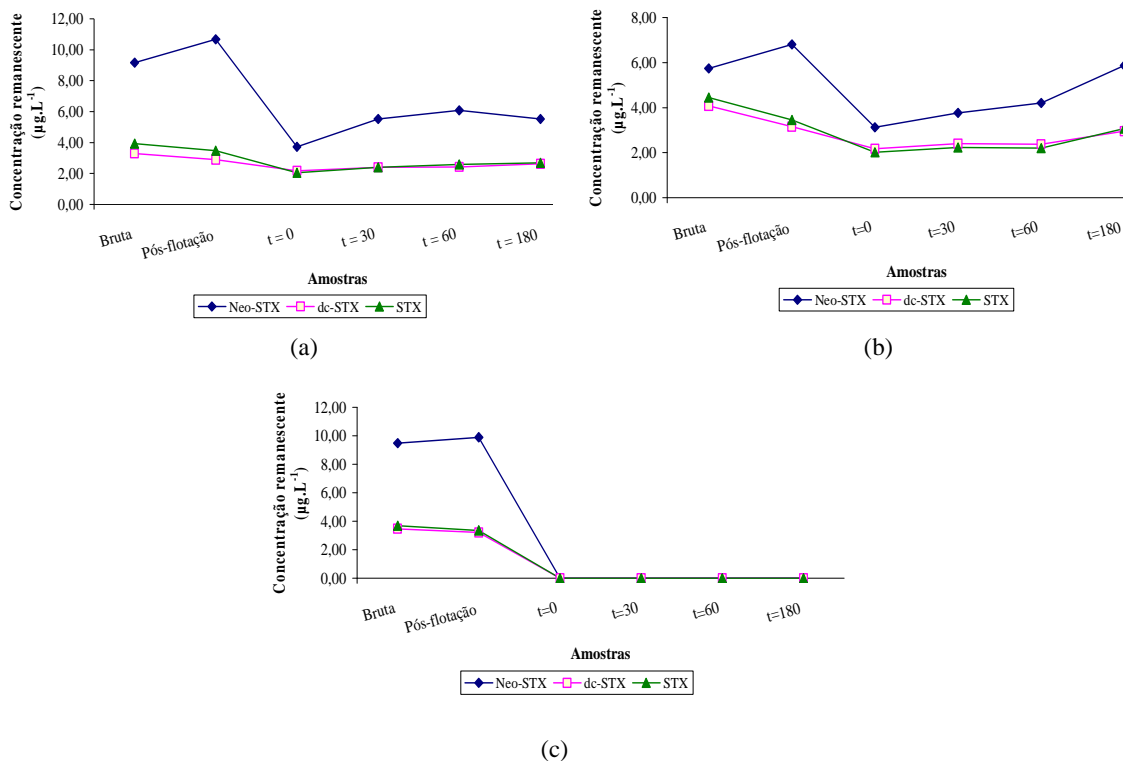


Figura 56: Avaliação gráfica da concentração das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX nos ensaios com FAD e nanofiltração para as membranas NF-270 (500 kPa (a) e 800 kPa (b)) e NF-90 (800 kPa (c)).

Comparando-se estatisticamente os três tratamentos (diferentes membranas e diferentes pressões) em relação à concentração em termos de eq-STX, obteve-se valor p menor que 0,05 ($p = 0,000042$), indicando que o tratamento aplicado influencia nos índices de remoção. Em relação às pressões aplicadas para a membrana NF-270, não se verifica diferenças significativas entre as pressões em relação à concentração final de toxina ($p = 0,702427$), após 180 minutos de filtração, tendo-se valor médio de $9,12 \mu\text{g}$ de eq-STX.L⁻¹ para a pressão de 500 kPa e $9,98 \mu\text{g}$ de eq-STX.L⁻¹ relativo a pressão de 800 kPa. Nestas condições e considerando os melhores valores de remoção obtidos para a Neo-STX, a pressão de 500 kPa poderia ser a pressão de trabalho escolhida. Considerando as duas membranas avaliadas em função da pressão aplicada, 800 kPa, verifica-se diferenças significativas entre os tratamentos ($p = 0,000379$), sendo esta diferença atribuída a remoção total verificada para a membrana NF-90.

Como já mencionado, a Neo-STX apresentou maior variabilidade nas concentrações iniciais se comparado às demais toxinas. Considerando a toxicidade das amostras (somatória das toxinas encontradas em função do fator de toxicidade atribuído a cada toxina), a avaliação do

processo em relação aos valores médios obtidos pelas triplicatas realizadas para cada ensaio, resultou em valores de desvio padrão relativamente elevados, com maior contribuição pela Neo-STX. Nas Figuras 57 e 58 são expostos gráficos que demonstram o erro padrão correspondente aos três ensaios com as membranas NF-270 e NF-90, em relação à concentração inicial (após a flotação) e a concentração remanescente de toxinas nas amostras (após nanofiltração), considerando-se os valores em termos de eq-STX. Como pode ser observado, um menor erro padrão, que corresponde a uma estimativa de média mais precisa, foi observado para o ensaio com a membrana NF-90 em relação à concentração inicial. Em relação à concentração remanescente de toxinas, considerando a remoção total das toxinas pela membrana NF-90, não foi identificado erro padrão para esta membrana. As médias referentes ao ensaio com a membrana NF-270 em pressão igual a 800 kPa geraram o maior erro padrão, tanto para a concentração inicial quanto para a concentração remanescente. Avaliadas individualmente, as médias correspondentes a Neo-STX mostraram-se sempre menos precisas.

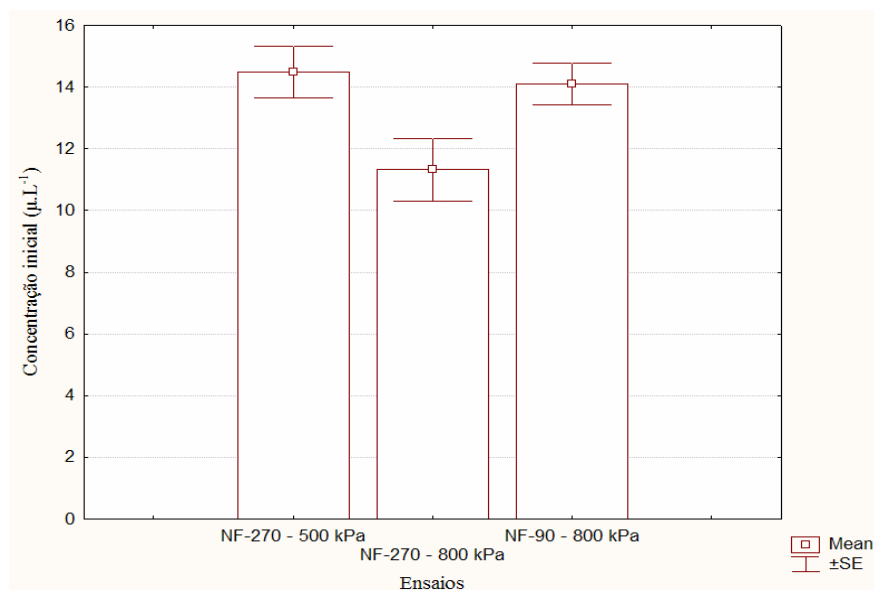


Figura 57: Comparação entre as concentrações iniciais das toxinas em termos de Eq-STX nos ensaios realizados. Dados expressos como média e erro padrão da média (STATISTICA 6.0).

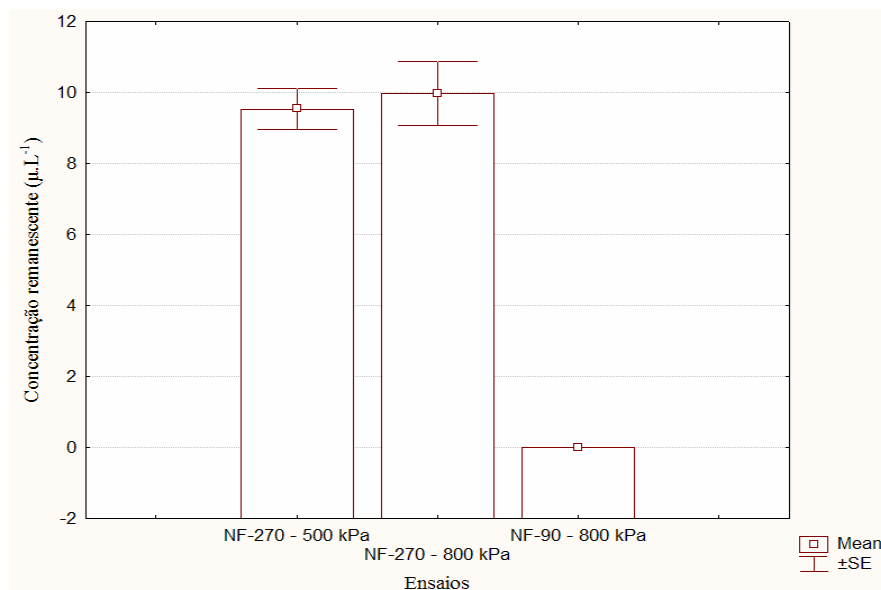


Figura 58: Comparação entre as concentrações iniciais das toxinas em termos de eq-STX nos ensaios realizados. Dados expressos como média e erro padrão da média (STATISTICA 6.0).

Após o tempo de filtração determinado, procedeu-se a adição de 5 mL de ácido clorídrico 0,1 N, a fim de verificar a hipótese de adsorção das toxinas na membrana. A adição de HCl ao sistema promoveria a dessorção das toxinas, e sua conseqüente remoção da estrutura da membrana. Em todos os ensaios realizados, as amostras analisadas após a adição de ácido, indicaram concentrações elevadas para as toxinas avaliadas. Na Tabela 21, são indicados os valores médios referentes às amostras brutas (após a flotação) e as amostras após solubilização. Como descrito por López-Muñoz et al. (2008), com a adição de ácido, ocorre um aumento dos sítios hidrofílicos no material da membrana, reduzindo a ligação cruzada da matriz polimérica, por meio do rompimento das ligações químicas no material. A partir da acidificação do sistema, é esperado que um decréscimo na rigidez da membrana resulte no alargamento do material polimérico, com conseqüente aumento do fluxo permeado. O aumento no fluxo, neste caso, seria acompanhado das toxinas dessorvidas da estrutura da membrana.

Diferentes comportamentos foram observados para as toxinas avaliadas. Em comparação a dc-STX e a STX, a Neo-STX apresentou menores aumentos de concentração na amostra, entre 2,46 a 3,25 µg.L⁻¹ acima do valor inicial, considerando os ensaios com a membrana NF-270. O mesmo comportamento não foi observado para a membrana NF-90, em que se obteve concentração inferior de Neo-STX em relação a amostra bruta. A STX foi a toxina que

apresentou a maior concentração na amostra após acidificação em todos os resultados, sendo esta elevação mais pronunciada para a membrana NF-270.

Tabela 21: Concentrações das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX obtidas após a acidificação do sistema para as membranas NF-270 e NF-90.

Ensaio	Amostra	Neo-STX	dc-STX	STX
NF-270	Bruta ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	10,68	2,89	3,98
(500 kPa)	Solubilizada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	13,14	14,59	23,7
NF-270	Bruta ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	6,81	3,15	3,45
(800 kPa)	Solubilizada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	10,06	12,38	20,57
NF-90	Bruta ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	9,90	3,21	3,35
(800 kPa)	Solubilizada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	6,01	6,30	10,18

Um fator relevante a ser considerado nesta etapa do estudo está relacionado à estrutura das toxinas avaliadas. Uma vez que as toxinas paralisantes se diferenciam em função dos radicais presentes em sua estrutura principal, pode-se considerar que uma mudança nas condições ambientais poderia permitir a transformação de uma determinada toxina em outra do mesmo grupo, de acordo com diferentes mecanismos. Como pode ser observado na Tabela 21, o aumento mais significativo na concentração foi identificado para a STX, considerando-se sua menor concentração inicial em relação às demais toxinas. Da mesma forma, a concentração de Neo-STX não sofreu alterações expressivas em função da solução ácida. Acredita-se que o fato da Neo-STX não apresentar concentrações mais elevadas na amostra após a acidificação esteja associado à ocorrência de sua transformação química para outras toxinas, principalmente para a STX. Com a adição da solução ácida, o grupo N1-OH presente na estrutura da Neo-STX é desidroxilado e substituído por um H^+ , o que caracteriza a diferença na estrutura das duas toxinas (Figura 1 – Capítulo 3). Dessa forma, a Neo-STX foi parcialmente transformada em STX e, por este motivo, tem-se uma elevação na concentração desta toxina com a acidificação do sistema. Como indicado por Jones e Negri (1996), outras variantes de saxitoxina e congêneres, nomeadamente as goniatoxinas, podem ser transformadas em STX a partir da acidificação, o que poderia ter contribuído para o aumento da concentração de STX nas amostras avaliadas. Uma vez que não foram realizados ensaios em relação às GTXs nesta etapa do estudo, não é possível afirmar que este fato tenha ocorrido, mas considera-se que estas toxinas poderiam estar presentes nas amostras, visto

terem sido identificadas em ensaios anteriores. Os cromatogramas obtidos para as membranas NF-270 e NF-90 após a acidificação do sistema são apresentados nas Figuras 59 e 60, respectivamente, sendo possível observar o aumento na concentração das toxinas dc-STX e STX após a acidificação do sistema.

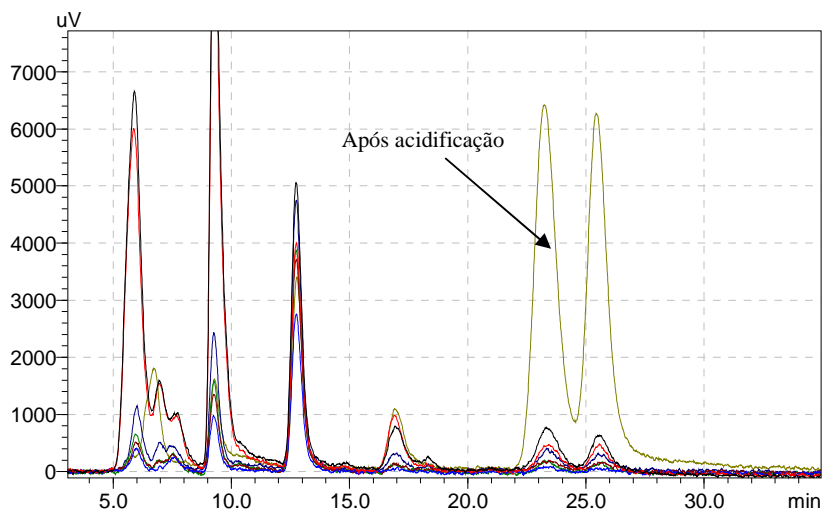


Figura 59: Cromatograma indicativo da elevação das concentrações de dc-STX e STX a partir da hidrólise ácida (membrana NF-270 – 500 kPa).

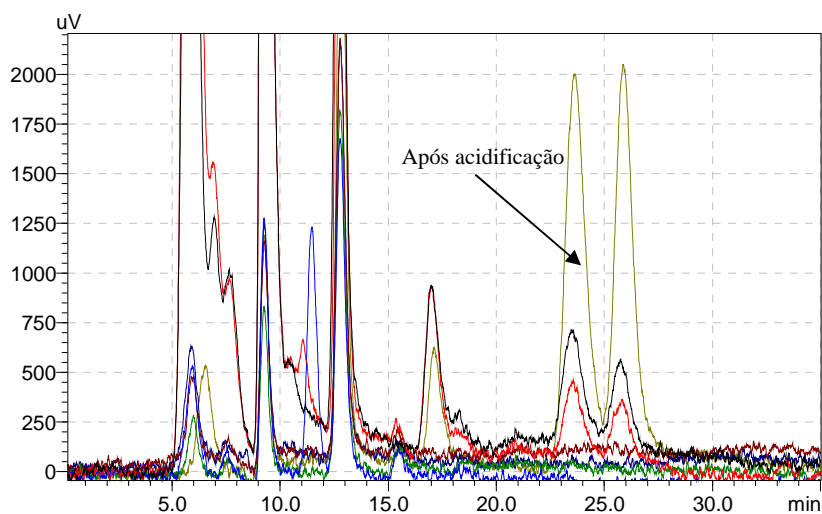


Figura 60: Cromatograma indicativo da elevação das concentrações de dc-STX e STX a partir da hidrólise ácida (membrana NF-90 – 800 kPa).

Em relação ao comportamento das membranas, acredita-se que o efeito provocado pela acidificação do sistema, como exposto anteriormente, tenha sido mais efetivo para a membrana NF-270, comparativamente a membrana NF-90. Considerando que a membrana NF-270 apresente poros de maior tamanho, sua estrutura polimérica, em relação à rigidez,

pode ter sido mais afetada pela adição do ácido, o que permitiu a passagem das toxinas pela membrana. A membrana NF-90, por sua vez, possui porosidade inferior e, por este motivo, pode apresentar uma maior resistência química e mecânica, tendo-se, dessa forma, um menor efeito da acidificação sobre sua estrutura polimérica e, conseqüentemente, um menor alargamento dos poros. Na Figura 61 pode-se observar a diferença na concentração obtida para as duas membranas na pressão de 800 kPa, tendo-se menores concentrações residuais para todas as toxinas quando da utilização da membrana NF-90, indicando a permanência das toxinas na estrutura da membrana. Comportamento similar foi igualmente observado para os demais ensaios.

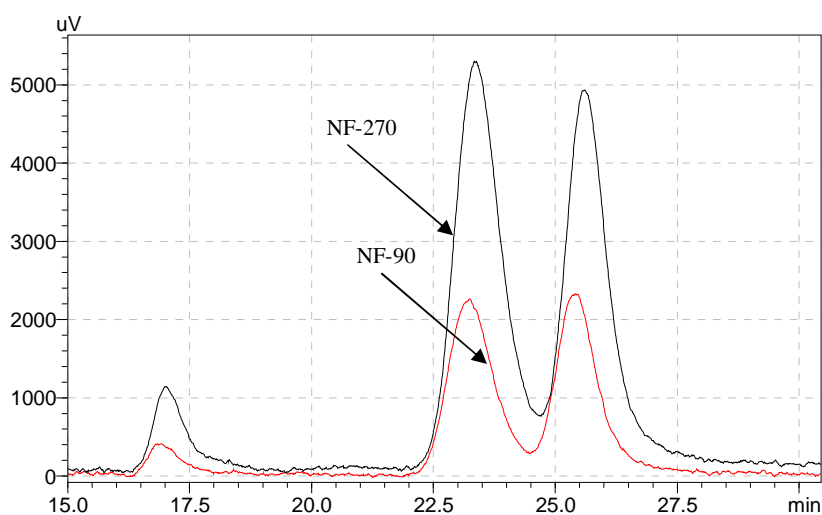


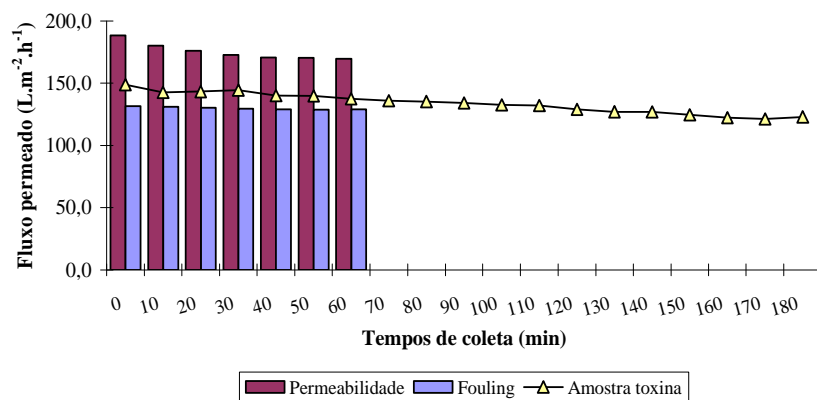
Figura 61: Comparação entre os picos cromatográficos obtidos após a hidrólise ácida para as toxinas Neo-STX, dc-STX e STX, para as membranas NF-270 e NF-90 a pressão de 800 kPa.

5.3.2.3 Avaliação do fluxo permeado para as membranas NF-270 e NF-90 na associação da FAD e da nanofiltração.

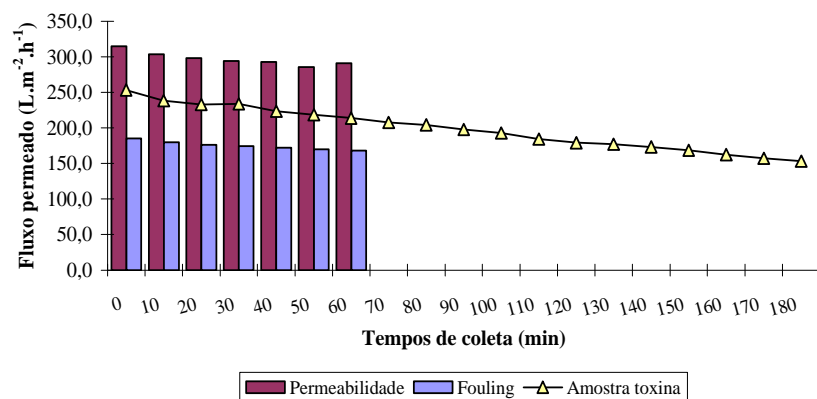
Durante os experimentos e para todos os ensaios realizados, procurou-se avaliar o fluxo permeado das membranas, antes, durante e após a passagem da amostra contendo toxinas. Na Figura 62 tem-se a representação gráfica do comportamento verificado para a membrana NF-270 nas pressões de 500 e 800 kPa, respectivamente. No ensaio de permeabilidade obteve-se fluxo constante, com valores médios de 175 e 297 $L.m^{-2}.h^{-1}$ para as pressões 500 e 800 kPa, respectivamente. Com a passagem da amostra contendo toxinas, pode-se verificar redução no fluxo permeado nas duas pressões, sendo este comportamento mais expressivo para a pressão de 800 kPa. Na pressão de 500 kPa, com o decorrer do período de filtração (três horas),

percebeu-se uma tendência a estabilização do fluxo, o que não foi observado para a pressão de 800 kPa, cuja tendência à redução foi constante. Quantitativamente, considerando-se o fluxo permeado no início e ao final do tempo de filtração para a solução de toxinas, verificou-se redução de fluxo de $25,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a pressão de 500 kPa e de $100 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a pressão de 800 kPa. A redução de fluxo durante a filtração, pode estar associada à deposição de material sobre a superfície das membranas ou no interior dos poros, caracterizando fenômenos como a polarização por concentração e o *fouling*. Conforme descrito por Eagles e Wakeman (2002), partículas menores do que os poros tendem a se depositar nas paredes do poro, ocasionando uma redução efetiva no diâmetro destes, reduzindo, dessa forma, o fluxo permeado. Quanto maior o diâmetro da partícula depositada na superfície da membrana, mais drástica tende a ser a redução do fluxo.

O estado de equilíbrio no fluxo permeado, observado para a pressão de 500 kPa, reflete os dois estágios de *fouling*, como descrito por Nghiem e Hawkes (2009), em que se tem inicialmente um bloqueio dos poros da membrana, com redução brusca do fluxo permeado, e em seguida uma compactação e espessamento da camada de torta. A menor pressão aplicada pode ter acentuado o bloqueio dos poros e reduzido a velocidade de formação da torta, o que repercute na estabilidade do fluxo permeado. Considerando que a formação da torta sobre a membrana resultaria em um maior impedimento da passagem do soluto pela estrutura da membrana, esperava-se que as toxinas tivessem sua remoção elevada com o passar do tempo, o que não foi verificado. O aumento das toxinas no permeado pode estar relacionado à afinidade da toxina pela membrana, o que favoreceu a passagem destas, mesmo com a presença da torta. Da mesma forma, a maior pressão aplicada, assim como o longo período de filtração, favoreceria o desprendimento das moléculas da superfície dos poros, resultando em maiores concentrações de toxinas na amostra de permeado, embora menor fluxo permeado fosse obtido devido a obstrução dos poros da membrana. Em relação ao estudo de *fouling*, pode-se verificar uma redução expressiva no fluxo permeado, sendo este mais acentuado para a pressão de 800 kPa, em que se considera a ocorrência de uma maior obstrução dos poros da membrana, tanto pelas toxinas que não atravessaram a membrana, como por outros compostos orgânicos presentes no meio após tratamento pela FAD.



(a)



(b)

Figura 62: Fluxos permeados obtidos para a membrana NF-270, considerando os ensaios de permeabilidade, passagem da toxina pela membrana e fouling. (a) 500 kPa; (b) 800 kPa.

Em relação à membrana NF-90, observou-se comportamento contrário ao descrito anteriormente. Em todas as fases de avaliação, verificou-se uma tendência a elevação do fluxo permeado no decorrer do tempo do experimento, mesmo para o ensaio com a solução de toxinas. Devido ao baixo peso molecular de corte da membrana, considera-se não ter ocorrido a adesão de moléculas nos poros da membrana, embora estas devessem estar depositadas na superfície da mesma, favorecendo a redução do fluxo permeado. Nascimento (2004) destaca que o fato da concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que a concentração da solução tende a promover um movimento difusivo do soluto em direção ao interior da solução, reduzindo a permanência das moléculas sobre a superfície da membrana. Assim, a formação da camada gel seria menos expressiva, mantendo um fluxo permeado mais constante. Da mesma forma, o menor diâmetro de poro da membrana possibilitaria uma

menor deposição de material no interior dos poros, evitando a redução de fluxo. Em função disto, verifica-se igualmente uma menor redução do fluxo em relação ao *fouling*, que, embora seja inferior ao fluxo obtido para o ensaio de permeabilidade, mostra-se menos afetado se comparado aos ensaios com a membrana NF-270 para a mesma pressão. A Figura 63 corresponde ao comportamento do fluxo permeado durante o ensaio realizado para a membrana NF-90.

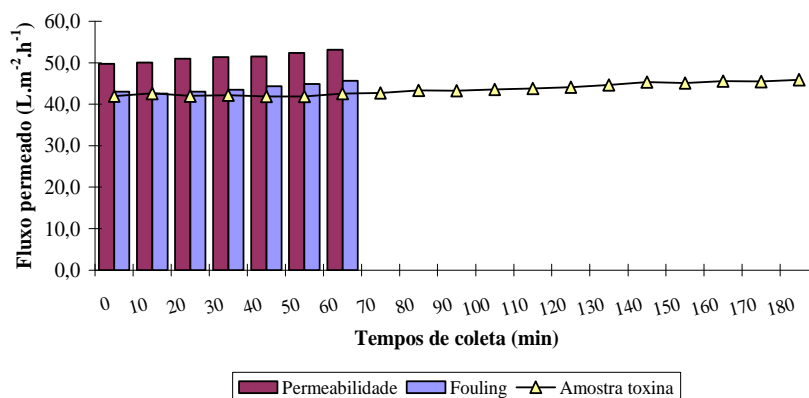


Figura 63: Fluxos permeados obtidos para a membrana NF-90, considerando os ensaios de permeabilidade, passagem da toxina pela membrana e fouling (800 kPa).

Nas Figuras 64 e 65, pode-se observar o comportamento do fluxo permeado para a membrana NF-270 nas pressões de 500 e 800 kPa, e para as membranas NF-270 e NF-90 na pressão de 800 kPa). Como é possível observar, a pressão de 800 kPa resultou em queda de fluxo permeado mais acentuada se comparado a pressão de 500 kPa. Comparando-se as duas membranas avaliadas a uma mesma pressão, pode-se observar o comportamento mais estável da membrana NF-90 no decorrer do período de filtração.

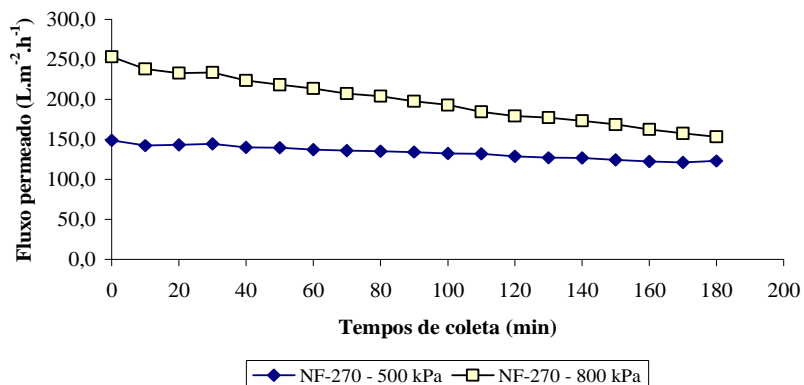
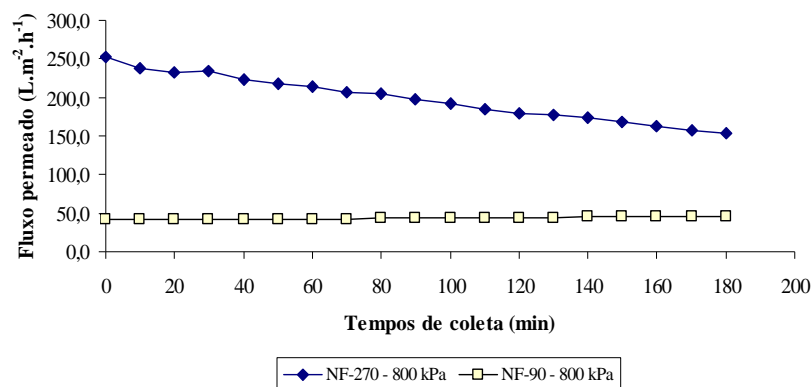


Figura 64: Comparação do fluxo permeado para a membrana NF-270 nas pressões 500 e 800 kPa.



▪ **Figura 65:** Comparação do fluxo permeado para as membranas NF-270 e NF-90 a 800 kPa.

Não foi avaliado de forma mais específica o comportamento das membranas em relação ao *fouling*, possivelmente obtido em função da concentração de matéria orgânica remanescente após o processo de flotação. Vários estudos tem relacionado a eficiência da nanofiltração em relação a remoção de contaminantes orgânicos traço e à ocorrência de *fouling*. Hilal et al. (2008) avaliaram o comportamento das membranas NF-270 e NF-90 em relação à remoção de compostos orgânicos e verificaram uma retenção de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos levemente superior para a membrana NF-90. Nghiem e Hawkes (2009), avaliando as mesmas membranas de nanofiltração, observaram que a membrana NF-90 foi menos afetada pelo fenômeno de *fouling*, o que pode estar associado a uma maior hidrofobicidade da membrana.

Considerando as diferentes etapas do estudo, a membrana NF-90 propiciou a obtenção de resultados bastante satisfatórios e superiores à membrana NF-270, tanto na estabilidade do comportamento, em termos de fluxo permeado e *fouling*, quanto na melhor eficiência de remoção de cianotoxinas, em todos os tempos de filtração. Excetuando-se a passagem da toxina GTX-2, a membrana NF-90 mostrou-se eficiente na remoção de todas as demais toxinas avaliadas, com tempos de filtração e pressões reduzidos, o que favorece a sua utilização para no tratamento de águas que apresentem como característica, a presença de cianotoxinas.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1. CONCLUSÕES

Considerando os objetivos iniciais deste estudo, tendo-se como princípio a avaliação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, de forma individualizada e em conjunto, e os resultados obtidos, uma série de conclusões podem ser destacadas. Assim sendo, as conclusões obtidas no presente estudo são:

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 x pH de coagulação”, em função das características da água estudada. Neste sentido, os melhores resultados de remoção dos parâmetros cor (78%), turbidez (74%) e densidade de cianobactérias (97,5%) foram obtidos para concentração de PAC igual a 50 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,36, obtidos a partir dos diagramas de coagulação para a água da Lagoa do Peri.

Menores eficiências de remoção foram verificadas quando da construção do diagrama de coagulação para a água inoculada com as células de *Cylindrospermopsis raciborskii*, tendo-se obtido remoções médias de 58, 66 e 69,4% para cor, turbidez e densidade de cianobactérias, respectivamente, para dosagem de PAC igual a 60 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,49. As menores eficiências de remoção podem estar associadas à elevada presença de matéria orgânica extracelular produzida pelo cultivo de *C. raciborskii*.

Na avaliação dos parâmetros de floculação, melhores resultados foram obtidos para G_f igual a 25 s⁻¹ e T_f de 15 minutos, tendo G_f exercido maior influência sobre a remoção de cianobactérias e T_f sobre os resultados de turbidez e absorvância.

Em relação aos parâmetros de projeto para a FAD, os melhores resultados foram obtidos para P_{sat} de 400 kPa, T_{sat} de 8 minutos, R de 10% e V_f igual a 5 cm.min⁻¹. A taxa de aplicação superficial de 108 m³.m⁻².dia ($V_f = 7,5$ cm.min⁻¹) poderia ser adotada no processo por

apresentar remoções muito semelhantes ao verificado para TAS igual a $72 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}$ ($V_f = 5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

Em relação à remoção de carbono orgânico total, não é possível estabelecer relação direta deste com os demais parâmetros analíticos ou parâmetros de projeto avaliados, tendo-se obtido valor máximo de remoção igual a 64,1% nos ensaios de flotação. O aumento da concentração de células na água de estudo, promoveu redução expressiva nos valores de remoção de COT, o que pode ser relacionado à elevada concentração de matéria orgânica extracelular produzida pela cultura de *C. raciborskii*.

Maiores valores de fluxo permeado foram obtidos para a membrana NF-270 em relação a membrana NF-90, o que se deve a sua maior porosidade, tendo-se um aumento proporcional do fluxo permeado para as duas membranas, com o aumento da pressão exercida.

Considerando as eficiências de remoção das membranas, a membrana NF-270 não se mostrou eficiente na remoção das toxinas Neo-STX, dc-STX e STX, mas apresentou remoção total da toxina dc-GTX-2. A membrana NF-90, por sua vez, mostrou-se eficiente na remoção das toxinas mencionadas, tendo-se verificado, no entanto, a passagem da toxina GTX-2. Esta última, por não ter sido identificada nas amostras utilizadas para os ensaios com a membrana NF-270, não permite a comparação das duas membranas em relação a esta toxina.

Considerando as diferentes pressões aplicadas para a membrana NF-270, observou-se uma tendência a redução da eficiência de remoção das toxinas quando do emprego de pressões mais elevadas. O tempo de coleta de 30 minutos, em relação aos ensaios preliminares, resultou em maior remoção quando da aplicação da pressão de 1500 kPa. Excetuando-se a toxina GTX-2, a membrana NF-90 apresentou remoção total das toxinas, já nas pressões mais baixas, mesmo com o aumento do tempo de filtração.

No processo de nanofiltração, não é possível atribuir que a remoção das toxinas seja governada somente pelo fenômeno de exclusão por tamanho, mesmo para a membrana NF-90, que apresenta peso molecular de corte inferior ao peso molecular de todas as toxinas avaliadas. Outros mecanismos, como efeito de carga e hidrofobicidade, podem estar associados ao processo de separação.

Maior estabilidade no fluxo permeado durante a filtração da solução de toxinas foi observada para a membrana NF-90. Para a membrana NF-270, verifica-se queda brusca no fluxo permeado após 20 minutos de filtração, sendo esta redução mais expressiva quanto maior a pressão exercida.

A provável adsorção das toxinas na superfície da membrana, repercutiu em uma redução do fluxo permeado com água Mili-Q, podendo caracterizar a ocorrência de fenômenos como a polarização por concentração ou o *fouling*.

A associação dos processos de FAD e nanofiltração permitiu a obtenção de resultados bastante satisfatórios, tendo-se verificado remoções totais ou praticamente totais para todos os parâmetros analíticos avaliados após a etapa de nanofiltração.

Não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos para as membranas NF-270 e NF-90 e entre as pressões 500 e 800 kPa, empregadas para a membrana NF-270. Em relação ao COT, parâmetro de menor eficiência observada, a maior pressão avaliada para a membrana NF-270, 800 kPa, resultou em uma remoção ligeiramente superior, 7%, em relação à menor pressão (500 kPa), próximo ao resultado obtido para a membrana NF-90.

O tratamento por meio da flotação por ar dissolvido resultou em baixos e variáveis valores de remoção nos ensaios realizados, entre 7,42 e 22,55% para a dc-STX e entre 9,08 e 22,46% para a STX, com um ligeiro aumento da concentração de Neo-STX após o tratamento. Da mesma forma, baixas concentrações das toxinas avaliadas foram encontradas nas amostras de flótado recolhido, tendo-se a seguinte relação crescente de concentração: STX > dc-STX > Neo-STX.

Considerando o tempo de filtração estudado, 180 minutos, verificou-se redução na eficiência de remoção com o decorrer do tempo de filtração para a membrana NF-270. Em relação as diferentes pressões avaliadas para esta membrana, a pressão de 800 kPa contribuiu para a obtenção de maiores concentrações residuais ao final do período de filtração. Ao contrário, remoção total das variantes das toxinas paralisantes foi obtida para a membrana NF-90.

A adição de ácido na membrana visando a solubilização das toxinas, resultou na obtenção de elevadas concentrações destas no permeado, podendo-se considerar a adsorção das toxinas na

superfície da membrana. As maiores concentrações de STX obtidas neste procedimento podem ser associadas à transformação da Neo-STX em STX pela deshidroxilação do grupo N1-OH seguida de protonação, uma vez que a concentração de Neo-STX observada foi muito inferior em relação às demais toxinas.

A pressão de 800 kPa resultou em uma redução de fluxo mais expressiva se comparado a pressão de 500 kPa para a membrana NF-270. Em relação à membrana NF-90, obteve-se fluxo permeado mais estável durante todo o período de filtração. Comparado ao ensaio de permeabilidade à água, menor fluxo permeado foi obtido após a passagem das toxinas pelas duas membranas, tendo-se efeito mais pronunciado para a membrana NF-270 na pressão de 800 kPa, podendo-se considerar os dois efeitos de *fouling*, bloqueio dos poros e espessamento da torta, para esta membrana.

A partir das conclusões expostas acima, pode-se considerar que a associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, considerando-se a utilização da membrana NF-90, mostrou-se uma alternativa viável ao tratamento de águas que apresentem como características a presença de cianobactérias e cianotoxinas. A determinação dos melhores parâmetros de projeto para a FAD e a escolha das melhores condições operacionais, assim como da membrana utilizada para a NF, pode permitir a obtenção de resultados satisfatórios do ponto de vista de qualidade da água destinada ao abastecimento público. Neste sentido, conclui-se que o presente estudo atingiu os objetivos inicialmente propostos.

6.2. RECOMENDAÇÕES

Considerando o caráter preliminar deste trabalho, algumas recomendações são sugeridas à serem aplicadas em trabalhos seqüenciais:

- Produção do cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* em ambiente mais controlado, visando evitar variações no crescimento do microrganismo, assim como na produção de toxinas em concentrações muito distintas.
- Realização dos ensaios com padrões de cianotoxinas, o que diminuiria a interferência da matéria orgânica dos cultivos.
- Adoção de diferentes concentrações de células na água de estudo, de forma a avaliar a eficiência do processo de flotação em função das características da água de estudo.
- Avaliação das características e influência da matéria orgânica extracelular sobre o processo de coagulação.
- Melhor caracterização dos fenômenos envolvidos na remoção de toxinas paralisantes pelas membranas de nanofiltração.
- Realização de um estudo de fluxo permeado x retenção de toxinas em outras pressões com as membranas de nanofiltração utilizadas no estudo.
- Avaliação das membranas submetidas a pressão em diferentes tempos de filtração a partir de análise por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de identificar possíveis deformações na estrutura da membrana em função das condições de trabalho.
- Caracterização de diferentes membranas de nanofiltração quanto a sua eficiência na remoção de toxinas.
- Estudo da associação de outros processos de tratamento preliminares juntamente com a nanofiltração, como a ultrafiltração, por exemplo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M. I. et al. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. **Water Research**, v. 36, p. 2910-2919, 2002.

AISSE, M. M. et al. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de flotação. **In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. PROSAB 2, p. 333-76. 2001.

ALFONSO, A. et al. Comparative study of the stability of saxitoxin and neosaxitoxin in acidic solutions and lyophilized samples. **Toxicon**, v. 32, n. 12, p. 1593-1598, 1994.

AMORIM, Flávia F. **Remoção dos contaminantes orgânicos β -estradiol e saxitoxinas (STX, Neo-STX e dc-STX) por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada**. 2007. 147 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARTU, Ganze; HAPKE, Jobst. Characterization of nanofiltration membranes by their morphology, charge and filtration performance parameters. **Desalination**, v. 200, p. 178-180, 2006

ATES, Nuray et al. Removal of disinfection by product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA Waters. **Journal of Membrane Science**, v. 328, p. 104-112, 2009.

ASSIS, Renata 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, S. M. F. O. Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a saúde pública. **Medicina On line – Revista Virtual de Medicina**, v. 1, n. 3, 1998.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**, 2002. 180p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2002.

BARBOSA, Ângela B. D.; MENDES, Messival J.; BAYLÃO, Tânia W. S. emprego do policloreto de alumínio em uma estação de filtração direta com água proveniente de

manancial em processo de eutrofização. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22., 2003, Joinville - SC. **Anais do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Joinville - SC: ABES, 2003.

BARKÁCS, Katalin et al. Comparison of polyelectrolytes applied in drinking water treatment. **Microchemical Journal**, v. 67, p. 271-277, 2000.

BERGER, Céline et al. Seasonal dynamics and toxicity of *Cylindrospermopsis raciborskii* in Lake Guiers (Senegal, West Africa). **FEMS Microbiol Ecol.**, v. 57, p. 355-366, 2006.

BENSON, Yannie A. **Effect of raw water quality on coagulant dosage and optimum pH**. 2006. 99 p. Thesis (Master in Engineering - Civil-Environmental Management) – Faculty of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2006.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, Maria C.; MOLICA, Renato. Cianobactéria invasora: aspectos moleculares e toxicológicos de *Cylindrospermopsis* no Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, Ed. nº 30, p. 82-90, 2003.

BOUSSU, K.; VANDECASTEELE, C.; Van der BRUGGEN, B. Relation between membrane characteristics and performance in nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, 2007. 15 p.

BOUVY, Marc et al. Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 23, p. 13-27, 2000.

BRAEKEN, L. et al. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 252, p. 195-203, 2005.

BRANDÃO, Luciane H.; DOMINGOS, Patricia. Fatores ambientais para a floração de cianobactérias tóxicas. **Saúde & Ambiente em Revista**, v. 1, n. 2, p. 40-50, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação nacional de Saúde. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água consumo humano**. Brasília, 2003. 56 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral da Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria N° 518**, 2004. 34 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Boas práticas no abastecimento de água: procedimentos para a minimização de riscos à saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 252 p.

BRIAND, Jean-François et al. *Cylindrospermopsis raciborskii* (cyanobacteria) invasion at mid-latitudes: selection, wide physiological tolerance, or global warming? **Journal Phycology**, v. 40, p. 231-238, 2004.

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

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 72, p. 445-459, 1992.

CARMICHAEL, W. W. Health effects of toxin-producing cyanobacteria: the cyanoHABs. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 7, n. 5, 2001.

CENTURIONE FILHO, Paulo L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento**. 2002. 313 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CENTURIONE FILHO, Paulo L.; DI BERNARDO, Luiz. 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.

CHELLAM, Shankararaman et al. Nanofiltration of pretreated Lake Houston water: disinfection by-product speciation, relationships, and control. **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 160-169, 2008.

CHENG, Wen Po.; CHI, Fung-Hwa. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. **Chemosphere**, v. 53, p. 773-778, 2003.

CHOI, Yang-june. **Critical flux, resistance, and removal of contaminants in ultrafiltration (UF) of natural organic materials**, 2003. 192 p. Thesis in Environmental Engineering. - Department of Civil and Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, 2003.

CHONUDOMKUL, Duenrut et al. Morphology, genetic diversity, temperature tolerance and toxicity of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) strains from Thailand and Japan. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 48, p. 345-355, 2004.

CHORUS, Ingrid; BARTRAM, Jamie (Eds.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. London and New York: E & FN SPON, 1999. 416 p.

CHUNG, Yong et al. A demonstration scaling-up of the dissolved air flotation. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 817-824, 2000.

CODD, Geoffrey A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. **Ecological Engineering**, v. 16, p. 51-60, 2000.

CODD, Geoffrey A.; MORISSON, Louise F.; METCALF, James S. Cyanobacterial toxins : risk management for health protection. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, p. 264-272, 2005.

CONTRERAS, Alison E.; KIM, Albert; LI, Qilin. Combined fouling of nanofiltration membranes: mechanisms and effect of organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 327, p. 87-95, 2009.

COUTINHO, Weber. **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. 118 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

DALSASSO, Ramon L.; SENS, Maurício L. Filtração direta com pré-floculação e coagulação com sulfato de alumínio e hidroxicloreto de alumínio: estudo com água de manancial eutrofizado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 241-249, 2006.

DI BERNARDO, Luiz. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Vol. 1. Rio de Janeiro: ABES, 1993. 496 p.

DI BERNARDO, Luiz; DI BERNARDO, Angela; CENTURIONE FILHO, Paulo L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RiMa, 2002. 237 p.

DI BERNARDO, Luiz et al. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. 498 p.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. Vol. 1. São Carlos: RiMa, 2005. 784 p.

DVOŘÁK, Petr; HAŠLER, Petr. Occurrence and morphological variability of *Cylindrospermopsis raciborskii* (WOLOSZ.) SEENAYYA et SUBBA RAJU (Cyanophyta, Nostocales) near Olomouc in 2006. **Fottea**, v. 7, n. 1, p. 39-42, 2007.

DUAN, Jinming; GREGORY, John. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, n. 102, p. 475-502, 2003.

DUFOUR, Philippe et al. Cascading nutrient limitation of the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in a Sahelian lake (North Senegal). **Aquatic Microbial Ecology**, v. 44, p. 219-230, 2006.

DYBLE, Julianne; PAERL, Hans W.; NEILAN, Brett A. Genetic characterization of *Cylindrospermopsis raciborskii* (cyanobacteria) isolates from diverse geographic origins based on *nifH* and *cpcBA*-IGS nucleotide sequence analysis. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 5, p. 2567-2571, 2002.

EAGLES, W. P.; WAKEMAN, R. J. Interactions between dissolved material and the fouling layer during microfiltration of a model beer solution. **Journal of Membrane Science**, v. 206, n. 1-2, p. 253-264, 2002.

FLORIDA – South Florida Water Management District. Testing Polyaluminum Chloride. Disponível em: < [http://www.sfwmd.gov/pls/portal/docs/PAGE/PG_GRP_SFWMMD_WATERSHED/SUBTABS_STAMANAGEMENT_RESEARCH/TAB6718097/APPENDIX B TESTING POLYALUMINUM CHLORIDE.PDF](http://www.sfwmd.gov/pls/portal/docs/PAGE/PG_GRP_SFWMMD_WATERSHED/SUBTABS_STAMANAGEMENT_RESEARCH/TAB6718097/APPENDIX_B_TESTING_POLYALUMINUM_CHLORIDE.PDF) >. Acesso em: 10 março 2008.

FRANÇA. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA). Agence Française de Sécurité Sanitaire de L'environnement et du travail (AFSSET). **Risques sanitaires liés à la présence de cyanobactéries dans l'eau**. 2006. 232 p.

FREITAS, J. C. Toxinas de algas fitoplanctônicas. **Manual de métodos ficológicos**. p. 311-327, 1995.

GEBBIE P. Using polyaluminium coagulants in the water. **64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference**. p. 39-47, 2001.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 276, p. 252-259, 2006.

GONÇALVES, Ricardo F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. 438 p.

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

GRELLMANN, Carla. **Aspectos da morfologia e da ecologia de *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszinska) Seenayya et Subba Raju e da produção de cianotoxinas na Lagoa do Peri, Florianópolis, SC, Brasil**. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.

HAIDER, Shamama et al. Cyanobacterial toxins: a growing environmental concern. **Chemosphere**, v. 52, p. 1-21, 2003.

HALLEGRAEFF, G. M.; ANDERSON, D. M.; CEMBELLA, A. D. **Manual on harmful marine microalgae**. Paris: UNESCO, 2002. 793 p.

HENDERSON, Rita; PARSONS, Simon A.; JEFFERSON, Bruce. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. **Water Research**, v. 42, p. 1827-1845, 2008.

HENDERSON, Rita K. et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. **Water Research**, v. 42, p. 3435-3445, 2008.

HER, Namguk et al. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. **Water Research**, v. 38, p. 1427-1438, 2004.

HILAL, Nidal et al. Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy. **Desalination**, v. 177, p. 187-199, 2005.

HILAL, Nidal et al. Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. **Desalination**, v. 184, p. 315-326, 2005b.

HILAL, Nidal et. al. Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes. **Desalination**, v. 221, p. 284-293, 2008.

HITZFELD, Bettina C.; HOGER, Stefan J.; DIETRICH, Daniel R. Cyanobacterial toxin: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 108 (Suppl. I), p. 113-122, 2000.

JAYATISSAA, L. P. et al. Occurrence of toxigenic cyanobacterial blooms in freshwaters of Sri Lanka. **Systematic and Applied Microbiology**, v. 29, p. 156-164, 2006.

JARUSUTTHIRAK, Chalor; MATTARAJ, Supatpong; JIRARATANANON, Ratana. Factors affecting nanofiltration performances in natural organic matter rejection and flux decline. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 68-75, 2007.

JIANG, Jia-Qian; GRAHAM, Nigel J. D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - a review. **Water SA**, v. 24, n. 3, p. 237-244, 1998.

JIN, Yan. **Use of a high resolution photographic technique for studying coagulation/flocculation in water treatment**. 2005. 152 p. Thesis (Master in Science in Civil and Geological Engineering) - University of Saskatchewan Saskatoon, 2005.

JONES, Gary J.; NEGRI, Andrew P. Persistence and degradation of cyanobacterial paralytic shellfish poisons (PSPs) in freshwaters. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 525-533, 1997.

JONES, Willian J.; SAUTER, Sarah. **Distribution and abundance of *Cylindrospermopsis raciborskii* in Indiana lakes and reservoir**. Indiana University. Bloomington, IN, 2005. 54 p.

KABSCH-KORBUTOWICZ, Malgorzata. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. **Desalination**, v. 185, p. 327-333, 2005.

KEMPENEERS, S.; MENXEL, F. Van; GILLE, L. A decade of large scale experience in dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 27-34, 2001.

KIURU, H. J. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). **Water Science and Technology**, v. 43, n.8, p. 1-7, 2001.

KOŠUTIĆ, K; DOLAR, D; KUNST, B. On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer. **Journal of Membrane Science**, v. 282, p. 109-114, 2006.

LABBEZ, C. et al. Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 30, p. 47-55, 2003.

LACERDA, Mauro; MARQUES, Sílvia F. S.; BRANDÃO, Cristina 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: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19., 1997, Foz do Iguaçu - PR. **Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Foz do Iguaçu - PR: ABES, 1997.

LAUDARES-SILVA, Roselane. **Aspectos limnológicos, variabilidade espacial e temporal na estrutura da comunidade fitoplancônica da Lagoa do Peri, Santa Catarina, Brasil**. 1999. 218 p. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

LAVOIE, Isabelle et al. **Lês fleurs d'eau de cyanobactéries revue : revue de littérature**. INRS rapport n° 916, XIII, 140 p.

LEE, Sangho; LEE, Chung-Hak. Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 1-8, 2007.

LEIKNES, Torove; ODEGAARD, Hallvard; MYKLEBUST, Havard. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 47-55, 2004.

LI, Huang et al. Al (III) speciation distribution and transformation in high concentration PACl solutions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 18, n. 5, p. 872-879, 2006.

LLEWELLYN, Lyndon E. Saxitoxin, a toxic marine natural product that targets a multitude of receptors. **Nat. Prod. Rep.**, v. 23, p. 200-222, 2006.

LOPES, Cristiane N.; PETRUS, José C.; RIELLA, Humberto G. Color and COD retention by nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 172, p. 77-83, 2005.

LÓPEZ-MUÑOZ, María J. et al. Influence of membrana, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranas. **Separation and Purification Technology**, 2008. 8 p.

MA, Jun; LEI, Guoyuan; FANG, Jingyun. Effect of algae species population structure on their removal by coagulation and filtration processes – a case study. **Journal of Water Supply: Research and Technology**, v. 56, n. 1, p. 41-54, 2007.

MÄNTTÄRI, Mika; PEKURI, Teuvo; NYSTRÖM, Marianne. NF-270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 107-116, 2004.

MÄNTTÄRI, Mika; PIHLAJAMÄKI, Arto; NYSTRÖM, Marianne. Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH. **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 311-320, 2006.

MARTINSA, R. ET AL. Toxicity of culturable cyanobacteria strains isolated from the Portuguese coast. **Toxicon**, v. 46, p. 454-464, 2005.

MASSI, Luciana et al. Fundamentos e aplicação da flotação como técnica de separação de misturas. **Química Nova na Escola**, n. 28, 2008.

MATIOLO, Elves; RUBIO, Jorge. Flotação avançada para o tratamento e aproveitamento de águas poluídas. **XIX Prêmio Jovem Cientista – Água, fonte de vida**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

McCURDY, Kevin; CARLSON, Kenneth; GREGORY, Dean. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants. **Water Research**, v. 38, p. 486-494, 2004.

MELO, Ana E. S. **Avaliação da filtração lenta na remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas**. 2006. 197 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

MELO FILHO, Luiz C. **Avaliação da ozonização como pré ou pós-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MENDONÇA, Juska M. S. **Avaliação da toxicidade de florações naturais e de cultura de cianobactérias: efeitos sobre *Ceriodaphnia silvestrii* (crustácea, cladocera)**. 2006. 97 p. Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

METCALF; EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4^a ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2003. 1819 p.

MIAO, Hengfeng; TAO, Wenyi. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Separation and Purification Technology**, 2008. 7 p.

MIERZWA, José C. Processos de separação por membranas para tratamento de água. In: PADUA (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 335-380.

MIERZWA, José C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n.1, p. 78-87, 2008.

MOLICA, Renato et al. Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. **Phycology**, v. 41, n. 6, p. 606-611, 2002.

MOHAMED, Zakaria A. First report of toxic *Cylindrospermopsis raciborskii* and *Raphidiopsis mediterranea* (cyanoprokaryota) in Egyptian freshwaters. **Federation of European Microbiological Societies**, v. 59, 749-761, 2007.

MONDARDO, Renata I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MORUZZI, Rodrigo B. **Avaliação da influência da distribuição de tamanho de partículas e do binômio velocidade/tempo de detenção na zona de reação no desempenho da flotação com utilização de sonda ultrasônica e técnica de análise por imagem**. 2005. 263 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

MORUZZI, Rodrigo B.; REALI, Marco A. P. Método para determinação de distribuição de tamanho de microbolhas (DTMB) em sistemas de flotação (FAD) para tratamento de águas

utilizando a análise de imagem digital. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 273-283, 2007.

MORUZZI, Rodrigo B.; REALI, Marco 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**, n. 11, p. 55-66, 2008.

NASCIMENTO, Jailton F. **Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reuso**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

NEILAN, B. A. et al. Phylogeography of the invasive cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. **Molecular Ecology**, v. 12, p. 133-140, 2003.

NGHIEM, Long D.; HAWKES, Simon. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. **Desalination**, v. 236, p. 273-281, 2009.

NILSSON, Mattias; TRÄGÅRDH, Gun; ÖSTERGREN, Karin. The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 312, n. 1-2, p. 97-106, 2008.

NILSSON, Mattias; TRÄGÅRDH, Gun; ÖSTERGREN, Karin. Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes. **Separation and Purification Technology**, v.62, p. 717-726, 2008.

NOBREGA, R. Processos de separação com membranas e suas aplicações em biotecnologia. **2º Seminário Nacional de Tecnologia Enzimática**. Rio de Janeiro: ENZITEC, 1995.

NUNES, Luiza M. S. et al. Influência da basicidade do hidróxido-cloreto de alumínio na filtração direta descendente. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22., 2003, Joinville - SC. **Anais do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Joinville - SC: ABES, 2003.

NUNES, Suzana P.; PEINEMANN, Klaus-Viktor. **Membrane technology in the chemical industry**. 2ª ed. Germany: Wiley-VCH, 2001.

NYSTRÖM, Marianne et al. Influence of process conditions and membrane/particle interaction in NF of wastewaters. **Desalination**, v. 156, p. 379-387, 2003.

OLIVEIRA, Jailma M. B. **Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e flotação: avaliação em escala de bancada**. 2005. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

ORECKI, A. et al. Surface water treatment by the nanofiltration method. **Desalination**, v. 162, p. 47-54, 2004.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação, sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 233 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAVANELLI, Gerson; DI BERNARDO, Luiz. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada e cor verdadeira baixa. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6., 2002, Vitória - ES. **Anais do VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vitória - ES: ABES, 2002.

PERNITSKY, David J.; EDZWALD, James K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 55, n. 2, p. 121-141, 2006.

PETRINIĆ, I. et al. Characterization of polymeric nanofiltration membranes. **Kem. Ind.**, v. 56, n. 11, p. 561-567, 2007.

QUESADA, A.; CARRASCO, D.; CIRÉS, S. *Cianobacterias em águas de consumo y de recreo: um problema de todos*. Departament de Biologia – Universidade Autònoma de Madrid, [ca. 2006].

RICHTER, Carlos A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA. 2001. 102 p.

ROBERT, Caroline; TREMBLAY, Hélène; DeBLOIS, Christian. **Cyanobactéries et cyanotoxines au Québec : suivi à six stations de production d'eau potable (2001-2003)**. Direction Générale des Politiques, 2005. 73 p.

RODRIGUES, Rafael T.; RUBIO, Jorge. DAF-dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry. **Int. J. Miner. Process**, v. 82, p. 1-13, 2007.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139-155, 2002.

RUBIO, J.; CARISSIMI, E.; ROSA, J. J. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. **Int. J. Environment and Pollution**, v. 30, n. 2, p. 193-207, 2007.

RÜCKER, Jacqueline et al. Concentration of particulate and dissolved cylindrospermopsin in 21 *Aphanizomenon*-dominated temperate lakes. **Toxicol.**, v. 50, p. 800-809, 2007.

SÁ, J. C. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina pelo processo de filtração lenta**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

SANT'ANNA, Célia; AZEVEDO, Maria T. Contribution to knowledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, n. 3-4, p. 359-385, 2000.

SANT'ANNA, Célia et al. Review of toxic species of cyanobacteria in Brazil. **Algological Studies**, v. 126, p. 251-265, 2008.

SANTOS, G. L.; POLEDNA, S. R. C. Meio ambiente, reciclagem e tratamento de resíduos. **Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas**. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio Grande do Sul: SENAI, 2005.

SCHRAMM, Mathias A. **Ocorrência de toxinas amnésicas, paralisantes e diarréicas na carne de moluscos cultivados em Santa Catarina: segurança alimentar e saúde pública**. 2008. 112 p. Tese (Doutorado em Ciência dos alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SCHAEP, Johan et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 14, p. 155-162, 1998.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: ABES, 2001, 234 p.

SCHOFIELD, T. Dissolved air flotation in drinking water production. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 9-18, 2001.

SCHOENHALS, Marlise; SENA, Rennio F.; JOSÉ, Humberto J. Avaliação do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Revista Engenharia Ambiental: Espírito Santo do Pinhal**, v. 3, n.2, p. 5-24, 2006.

SENS, Maurício L.; CARDOSO, Márcio; MELO FILHO, Luiz C. Avaliação do desempenho de diferentes tipos de coagulantes empregados no tratamento de água para abastecimento público em relação ao volume de lodo gerado na sedimentação. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22., 2003, Joinville - SC. **Anais do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Joinville - SC: ABES, 2003.

SENS, Maurício L. et. al. Efficiency of ozonization as pré or post-treatment to the direct descent filtration for the removal of cyanobacteria and saxitoxins. **Anais do AGUA 2005 – De la acción local a las metas globales**. Santiago de Cali, Colombia, 2005.

SHEN, Yun-Hwei; DEMPSEY, Brian A. Synthesis and speciation of polyaluminum chloride for water treatment. **Environment International**, v. 24, n. 8, p. 899-910, 1998.

SINHA, Shahnawaz. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. **Chemosphere**, v. 57, p. 1115-1122, 2004.

SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S. Aluminium in drinking water: an overview. **Water SA**, v. 25, n. 1, p. 47-56, 1999.

SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T. Characterisation and concentration profile of aluminium during drinking water-treatment. **Water SA**, v. 28, n. 1, p. 99-106, 2002.

TAMAS, Adrian P. **Étude compare du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface**. 2004. 185 p. Dissertação (Masters en génie civil) - Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Québec, 2004.

TAKAARA, Tomoko et al. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. **Water Research**, v. 41, p. 1653-1658, 2007.

TEIXEIRA, Maria M. C. G. R. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**, 2001. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.

TEIXEIRA, Margarida R.; ROSA, Maria J. Microcystins removal by nanofiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 46, p. 192-201, 2005.

TEIXEIRA, Margarida R.; ROSA, Maria J.; NYSTRÖM, Marianne. The role of membrane charge on nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 265, p. 160-166, 2005.

TEIXEIRA, Margarida R.; ROSA, Maria J. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. **Water Research**, v. 40, p. 2837-2846, 2006.

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

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

TEIXEIRA, Margarida R.; ROSA, Maria 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, n.1, p. 126-134, 2007.

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

TESSELE, Fabiana et al. Avanços da flotação no tratamento de águas e efluentes – parte II: aplicações. **Saneamento Ambiental**, n. 115, p. 38-45, 2005.

TUCCI, Andréa; SANT'ANNA, Célia L. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya & Subba Raju (Cyanobacteria): variação semanal e relações com fatores ambientais em um reservatório eutrófico, São Paulo, SP, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 26, n. 1, p. 97-112, 2003.

UYAK, Vedat et al. Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 789-794, 2008.

VALADE, M. T. et al. Particle removal by flotation and filtration: pretreatment effects. **Journal Am. Water Works Assoc.** v. 88, n. 12, p.35-47, 1996.

WHO. Guidelines for safe recreational-water environments: coastal and fresh-waters. Geneva: World Health Organization. 1998. 209 p.

YAN, Mingquan et al. Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Al_a, Al_b, and Al_c) during coagulation with polyaluminum chloride: a study with the typical micro-polluted source Waters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 482-489, 2007.

YAN, Mingquan et al. Effect of polyaluminum chloride on enhanced softening for the typical organic-polluted high hardness North-China surface waters. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 402-407, 2008.

YE, Changqing et al. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic patch. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 294, p. 163-173, 2007.

YOON, Yeomin; LUEPTOW, Richard M. Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 261, p. 76-76, 2005.

YUNES, João S. et al. Cyanobacterial neurotoxins from southern brazilian freshwaters. **Comments on Toxicology**, v. 9, p. 103-115, 2003.

YUNES, João S. Programa AGUAAN – agilização do gerenciamento e utilização de águas com algas nocivas. **Biológico**, v. 65, n. 1/2, p. 117-119, 2003b.

8. APÊNDICES

8.1 APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DAS CIANOTOXINAS AVALIADAS

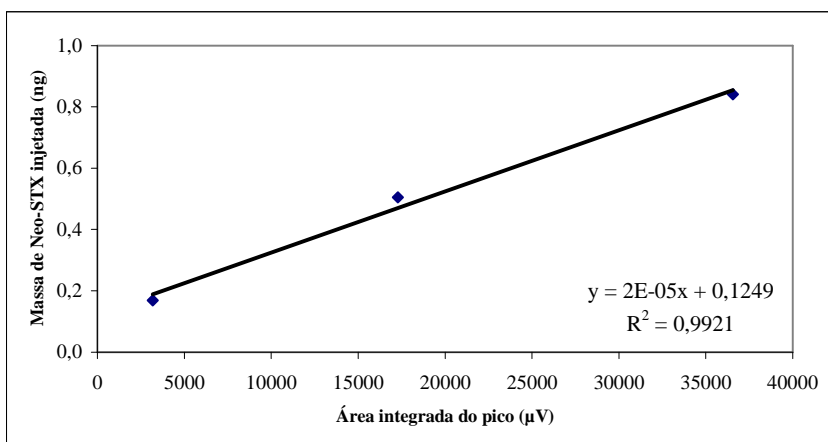


Figura A.1: Curva de calibração para Neo-STX (ensaio com a membrana NF-270).

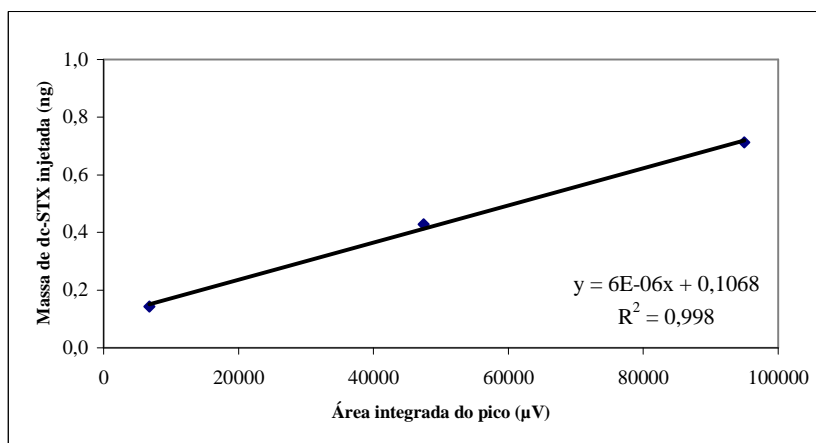


Figura A.2: Curva de calibração para dc-STX (ensaio com a membrana NF-270).

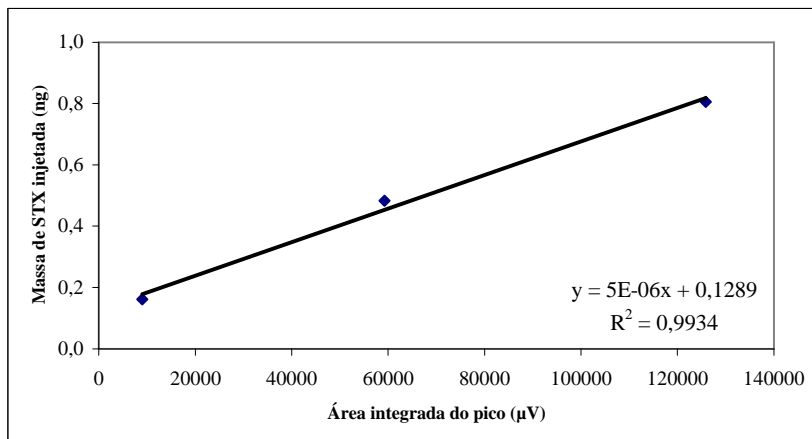


Figura A.3: Curva de calibração para STX (ensaio com a membrana NF-270).

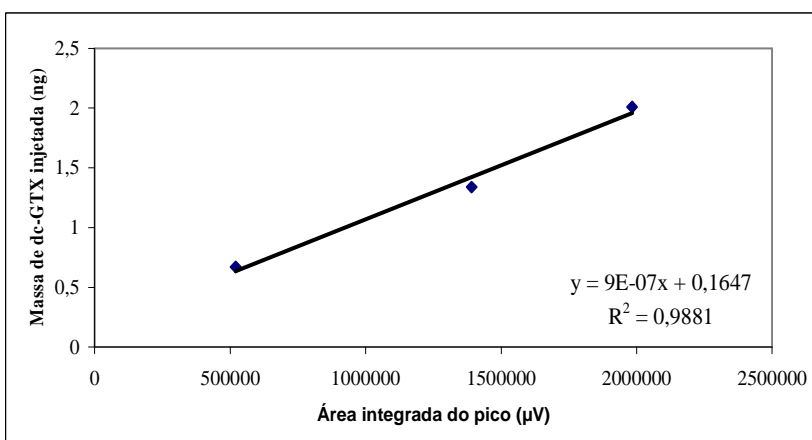


Figura A.4: Curva de calibração para dc-GTX-2 (ensaio com a membrana NF-270).

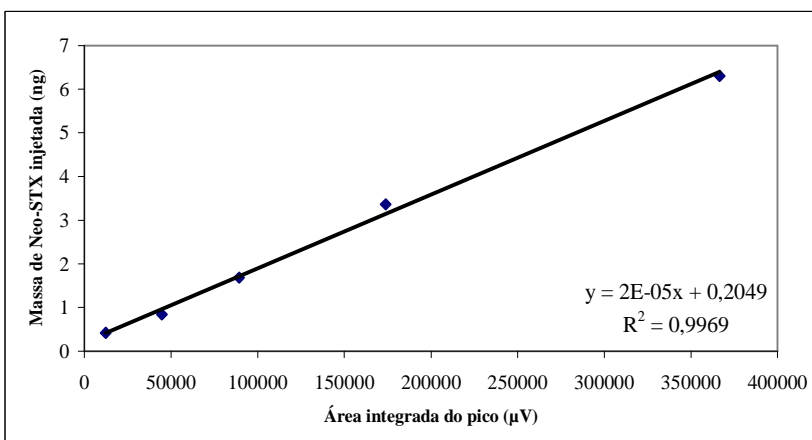


Figura A.5: Curva de calibração para Neo-STX (ensaio com a membrana NF-90).

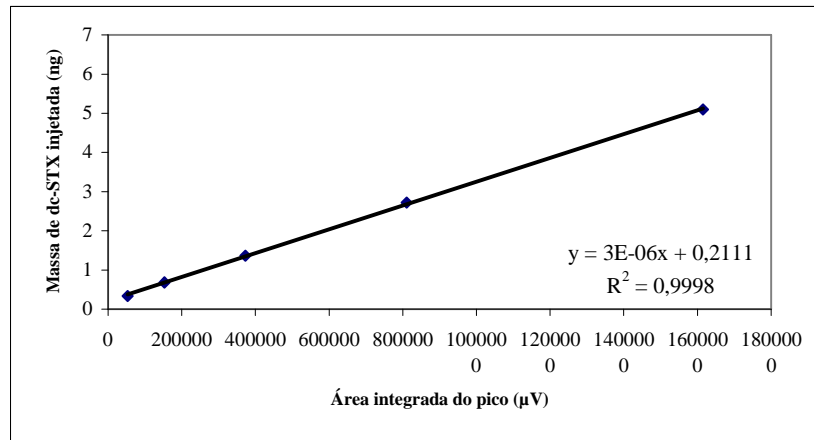


Figura A.6: Curva de calibração para dc-STX (ensaio com a membrana NF-90).

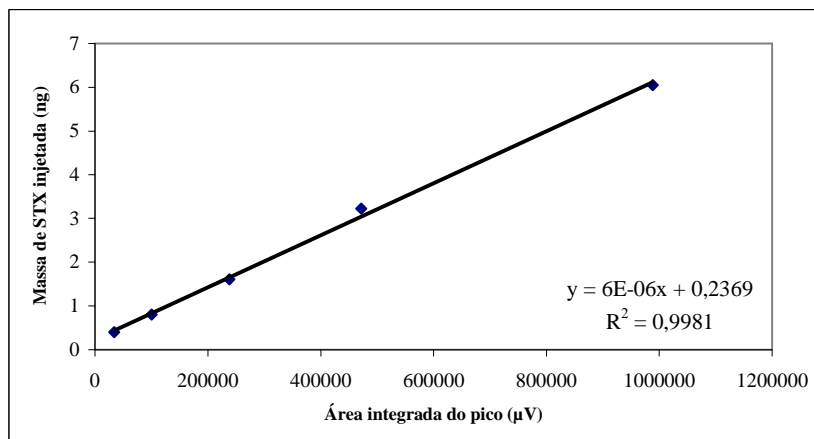


Figura A.7: Curva de calibração para STX (ensaio com a membrana NF-90).

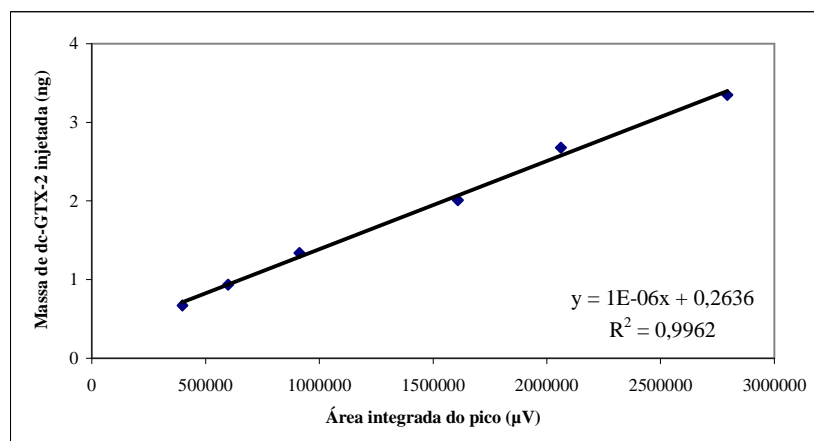


Figura A.8: Curva de calibração para dc-GTX-2 (ensaio com a membrana NF-90).

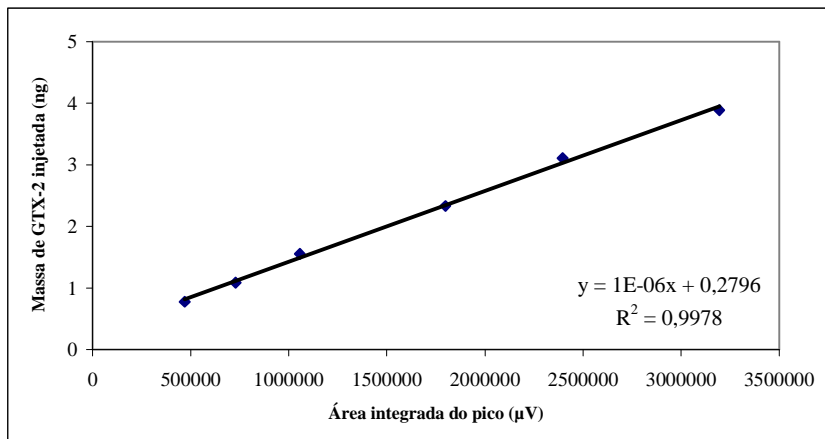


Figura A.9: Curva de calibração para GTX-2 (ensaio com a membrana NF-90).

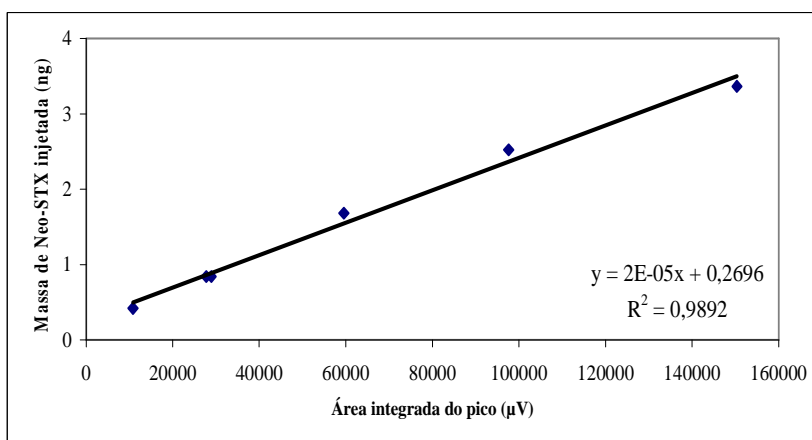


Figura A.10: Curva de calibração para Neo-STX (ensaio da associação dos processos de FAD e NF).

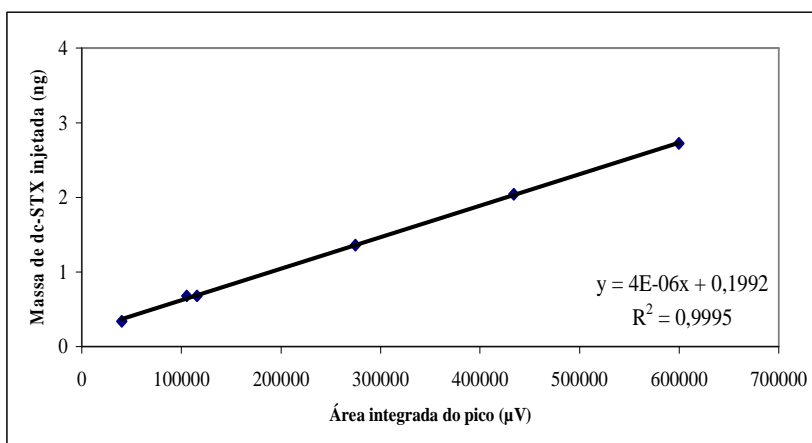


Figura A.11: Curva de calibração para dc-STX (ensaio da associação dos processos de FAD e NF).

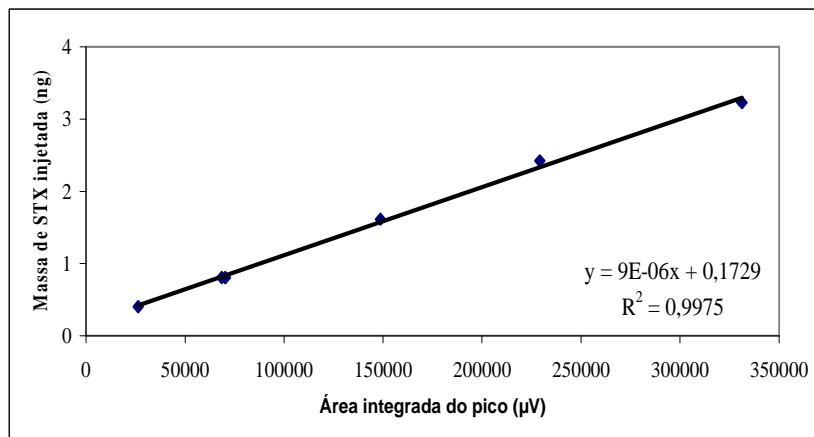


Figura A.12: Curva de calibração para STX (ensaio da associação dos processos de FAD e NF).

Tabela A.1: Exemplo de tabela utilizada para o cálculo das concentrações de cianotoxinas nas amostras.

Neo-saxitoxina						
Amostra	Área do pico	Volume injetado (µL)	Equação da reta	Conc. (ng)	Conc. (µg)	Conc. (µg.L ⁻¹)
Bruta	16299	100	2E-05x+0,2696	0,59558	0,00059558	5,9558
Nano t=0	2526	100	2E-05x+0,2696	0,32012	0,00032012	3,2012
Nano t=30	4701	100	2E-05x+0,2696	0,36362	0,00036362	3,6362
Nano t=60	7151	100	2E-05x+0,2696	0,41262	0,00041262	4,1262
Nano t=180	17528	100	2E-05x+0,2696	0,62016	0,00062016	6,2016
dc-saxitoxina						
Amostra	Área do pico	Volume injetado (µL)	Equação da reta	Conc. (ng)	Conc. (µg)	Conc. (µg.L ⁻¹)
Bruta	33165	100	4E-06x+0,1992	0,33186	0,0003318600	3,31860
Nano t=0	4819	100	4E-06x+0,1992	0,218476	0,0002184760	2,18476
Nano t=30	9219	100	4E-06x+0,1992	0,236076	0,0002360760	2,36076
Nano t=60	10670	100	4E-06x+0,1992	0,24188	0,0002418800	2,41880
Nano t=180	19371	100	4E-06x+0,1992	0,276684	0,0002766840	2,76684
Saxitoxina						
Amostra	Área do pico	Volume injetado (µL)	Equação da reta	Conc. (ng)	Conc. (µg)	Conc. (µg.L ⁻¹)
Bruta	22491	100	9E-06x+0,1729	0,375319	0,0003753190	3,75319
Nano t=0	2547	100	9E-06x+0,1729	0,195823	0,0001958230	1,95823
Nano t=30	5542	100	9E-06x+0,1729	0,222778	0,0002227780	2,22778
Nano t=60	8983	100	9E-06x+0,1729	0,253747	0,0002537470	2,53747
Nano t=180	13298	100	9E-06x+0,1729	0,292582	0,0002925820	2,92582

8.2. APÊNDICE B – DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA ÁGUA DA LAGOA DO PERI

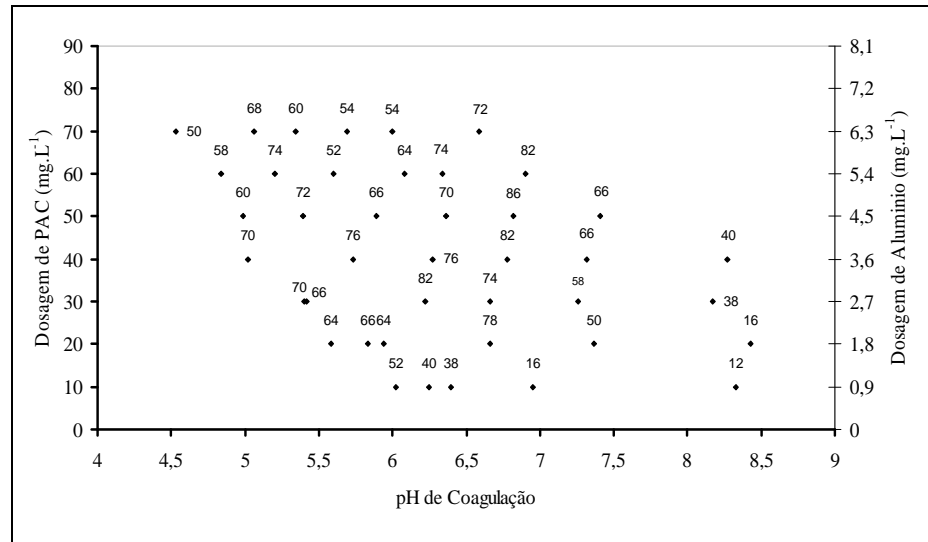


Figura B.1: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cor aparente em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

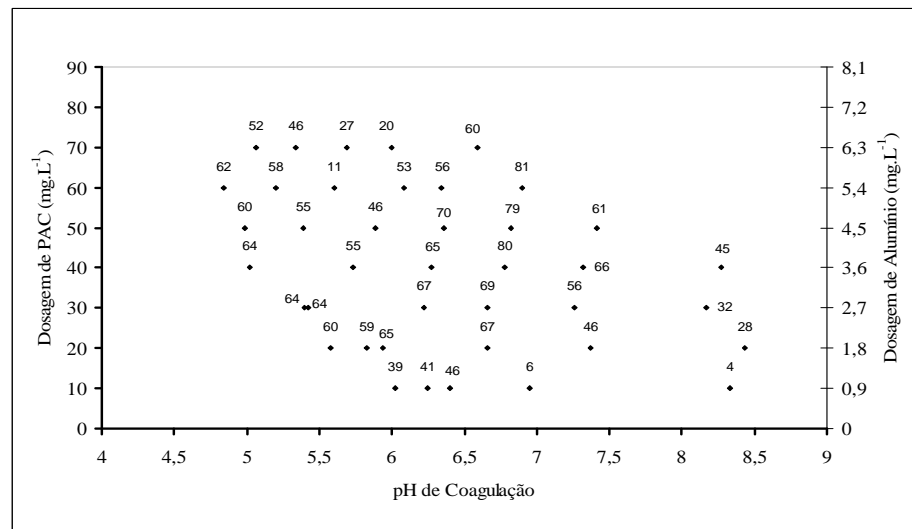


Figura B.2: Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

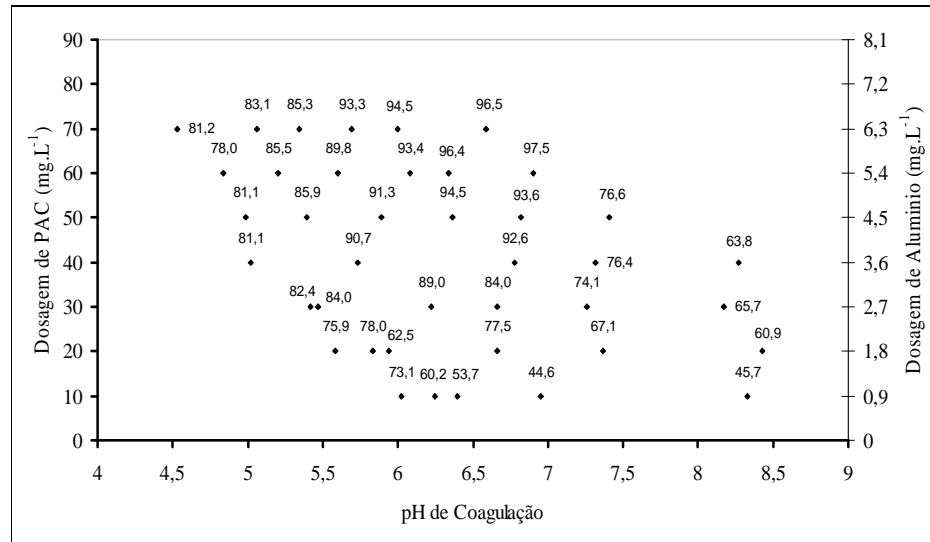


Figura B.3: Diagrama de coagulação em termos de remoção de cianobactérias em função da dosagem de coagulante e pH de coagulação ($V_f = 10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

