

## I-318 – AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA REMOÇÃO DE *Cylindrospermopsis raciborskii* POR SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO USANDO QUITOSANA E SULFATO DE ALUMÍNIO COMO COAGULANTES

### **Daniel Valencia-Cárdenas**<sup>(1)</sup>

Engenheiro Químico pela Universidad Nacional de Colombia. Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília. Doutorando em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília.

### **Nielde Souza do Prado**

Engenheira Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal da Bahia. Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília.

### **Déborah Santos de Sousa**

Graduanda em Engenharia Ambiental da Universidade de Brasília.

### **Cristina Célia Silveira Brandão**<sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Federal da Bahia. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Doutora em Engenharia Ambiental pelo Imperial College of Science Technology and Medicine. Professora Associada do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília

### **Yovanka Pérez Ginoris**<sup>(1)</sup>

Engenheira Química pelo Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarria. Mestre em Biotecnologia Industrial pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Anexo SG-12, Térreo. Campus Universitário Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília – UnB. Asa Norte – Brasília – Distrito Federal – CEP: 70.910-900 – Brasil – Tel.: +55 (61) 99111-8484 – e-mail: [dvalenciacar@gmail.com](mailto:dvalenciacar@gmail.com)

## RESUMO

O aumento da ocorrência de florações tóxicas de *Cylindrospermopsis raciborskii* tem motivado o desenvolvimento de estudos sobre a sua remoção mediante técnicas de tratamento convencional de água. Além disso, a eventual toxicidade do coagulante sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) tem impulsionado a utilização de polímeros naturais biodegradáveis como coagulantes alternativos. Dessa forma, este estudo avaliou a remoção de clorofila-*a* e de turbidez de água simulando uma floração de *C. raciborskii*. As técnicas de tratamento comparadas, em escala de bancada, foram a sedimentação (SED) e a flotação por ar dissolvido (FAD). Os coagulantes comparados foram quitosana e  $Al_2(SO_4)_3$ . Os resultados obtidos indicaram que a FAD é um processo mais robusto, com maior reprodutibilidade e mais eficiente na remoção de turbidez e clorofila-*a*, alcançando remoções máximas de 96% e 100%, respectivamente. A quitosana mostrou um desempenho superior tanto na FAD como na SED e com menores variações nos resultados observados. Residuais de turbidez, iguais ou inferiores aos limites recomendados pela literatura especializada, foram atingidos satisfatoriamente, porém, o valor do pH de coagulação e a dosagem de coagulante foram diferentes em função do coagulante utilizado e da tecnologia de clarificação.

**PALAVRAS-CHAVE:** *C. raciborskii*, Flotação, Quitosana, Sedimentação, Sulfato de Alumínio.

## INTRODUÇÃO

Uma crescente preocupação tem se desenvolvido em relação ao aumento das florações de cianobactérias em mananciais destinados ao abastecimento público, resultante das mudanças climáticas (Paerl e Huisman, 2009) e das intervenções antropogênicas (Pantelic *et al.*, 2013), especialmente no referente às florações tóxicas. As cianobactérias em geral trazem problemas às estações de tratamento convencional, pois podem flotar nos decantadores, chegando até os filtros e diminuindo as carreiras de filtração. Algumas cianobactérias podem atravessar os filtros conferindo gosto e odor à água tratada além de possibilitar a formação de subprodutos (Di Bernardo e Paz, 2008). As cianotoxinas podem apresentar diferentes efeitos na saúde humana, incluindo irritações cutâneas (Falconer, 2001; Buratti *et al.*, 2017), desenvolvimento de tumores hepáticos (Falconer,

2001), problemas renais (Falconer e Humpage, 2006) e transtornos no sistema nervoso (Carmichael, 1994). Diante dos riscos que as florações tóxicas representam nos sistemas de abastecimento, estudos avaliando a remoção de cianobactérias mediante técnicas de tratamento convencional por sedimentação (SED) (Capelete e Brandão, 2013) e por flotação por ar dissolvido (FAD) (Teixeira *et al.*, 2010) têm apontado que tais tecnologias podem ser eficientes na remoção de células e, conseqüentemente, a fração de toxina intracelular também é removida satisfatoriamente.

*Cylindrospermopsis raciborskii* é uma espécie de cianobactéria encontrada em águas doces de clima tropical e subtropical, também tem sido identificada em zonas temperadas (Haande *et al.*, 2008), apresenta alta afinidade pelo fósforo, capacidade de armazená-lo intracelularmente e tolerância à pouca luz (Piccini *et al.*, 2011). Essa espécie é produtora de cilindrospermopsinas (Ohtani *et al.*, 1992) e saxitoxinas (Molica *et al.*, 2002), duas cianotoxinas conhecidas pelos seus efeitos nocivos em animais e seres humanos.

Em linhas gerais, as pesquisas em que foi avaliado o desempenho do tratamento convencional por SED na remoção de *C. raciborskii*, tem mostrando resultados discrepantes sobre a capacidade desta tecnologia na remoção *C. raciborskii* (Oliveira, 2005). Por outro lado, a FAD, em comparação com a SED, tem mostrado uma maior efetividade no tratamento de águas com altas densidades de microalgas e cianobactérias (Teixeira e Rosa, 2006; 2007).

Segundo Teixeira *et al.* (2010), o tratamento convencional com SED não é seguro no que se refere à remoção de cianobactérias e cianotoxinas. Os autores afirmam que o tratamento convencional, usando SED, é ineficaz na remoção de células e, portanto, na remoção das toxinas intracelulares. De acordo com os referidos autores, durante o processo de SED pode ocorrer envelhecimento das células, conduzindo a danos na parede celular e à conseqüente liberação das toxinas na água.

Os coagulantes comumente utilizados no tratamento de água são classificados em polieletrólitos e coagulantes metálicos. Segundo Arboleda Valencia (2000), os polieletrólitos têm as cadeias poliméricas formadas quando adicionadas na água, enquanto os coagulantes metálicos inicializam a polimerização quando entram em contato com a água, resultante do processo de hidrólise dos cátions. O sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) é o coagulante mais amplamente utilizado nas estações de tratamento de água devido a seu baixo custo e manejo relativamente fácil.

As desvantagens do  $Al_2(SO_4)_3$  estão relacionadas com a geração de um volume considerável de lodo, contendo residual de alumínio e de difícil desaguamento. Além disso, a utilização do alumínio é um motivo de preocupação e debate sobre a sua eventual toxicidade, com implicações para a saúde humana (Renault *et al.*, 2009). Por essas razões, estudos baseados no desempenho de coagulantes alternativos têm sido cada vez mais necessários. Em comparação com os coagulantes químicos convencionais, os polímeros naturais biodegradáveis geram menor volume de lodo e não produzem poluição secundária, o que resulta em menos problemas de disposição dos resíduos produzidos (Renault *et al.*, 2009).

Uma vez que a maioria das partículas coloidais e em suspensão são carregadas negativamente, os polieletrólitos catiônicos são de particular interesse para a aplicação no tratamento de água como coagulantes. Logo, as propriedades catiônicas que apresentam muitos desses polímeros naturais contribuem sensivelmente para seu emprego no tratamento de água. Um dos polímeros catiônicos naturais que vem sendo estudado como coagulante no tratamento de água é a quitosana (Roussy *et al.*, 2005a; Roussy *et al.*, 2005b; Renault *et al.*, 2009; Kurniawati *et al.*, 2014), a qual oferece vantagens associadas à sua abundância, biodegradabilidade, além de não apresentar toxicidade.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo comparar o desempenho da SED e da FAD na remoção de biomassa algal (clorofila-*a*) e turbidez associadas à presença de *C. raciborskii* com uma densidade celular de  $\sim 10^6$  cel/mL na água bruta; verificando o potencial de uso da quitosana como coagulante alternativo em comparação com o  $Al_2(SO_4)_3$  como coagulante metálico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em escala de bancada, utilizando equipamento de teste de jarros (Jar-Test e Floteste). Além de comparar a sedimentação (SED) com a flotação por ar dissolvido (FAD), verificou-se a

influência da aplicação de quitosana e o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) em diferentes dosagens e valores de pH de coagulação.

### Células de *Cylindrospermopsis raciborskii*

As células de *C. raciborskii*, foram cedidas gentilmente pela Prof.<sup>a</sup> Sandra Azevedo do Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As células de *C. raciborskii* foram cultivadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB). As condições da sala de cultivo foram controladas, com uma temperatura de 24°C e um foto-período de 12 horas ao longo do tempo de crescimento do cultivo. O cultivo foi unialgal e o meio de cultura empregado foi ASM-1, com valor de pH ajustado entre 7,00 e 8,00. Após 15 dias de incubação, o cultivo era utilizado nos ensaios, cuja densidade celular na fase de crescimento exponencial foi de aproximadamente  $10^7$  cel/mL.

### Água de Estudo

A matriz da água de estudo era originária do lago Paranoá localizado em Brasília/DF. As coordenadas do ponto de coleta eram 15°44'07.9"S 47°52'53.1"W. Uma vez coletada a água do lago Paranoá, era inoculada com cultivo de *C. raciborskii* em uma proporção volumétrica de 10%, visando atingir uma densidade celular na água de estudo de  $\sim 10^6$  cel/mL. A água de estudo foi caracterizada em termos de pH, alcalinidade, turbidez, cor aparente, absorvância ultravioleta a 254 nm ( $\text{UV}_{254}$ ), clorofila-*a*, densidade celular e condutividade. As características da matriz e da água de estudo no decorrer do estudo podem ser observadas na Tabela 1

**Tabela 1: Parâmetros característicos da água de estudo**

	Água Lago Paranoá	Água de Estudo (Inoculada com <i>C. raciborskii</i> )
<b>pH</b>	6,58 ± 0,45	6,94 ± 0,51
<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	25 ± 1	29 ± 3
<b>Turbidez (uT)</b>	8,16 ± 2,23	11,01 ± 1,93
<b>Cor Aparente (uC)</b>	60 ± 14	148 ± 8
<b>Condutividade (µS/cm)</b>	90,7 ± 2,5	109,2 ± 3,8
<b>UV<sub>254</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0,030 ± 0,008	0,034 ± 0,004
<b>Clorofila-<i>a</i> (µg/L)</b>	5,72 ± 0,66	143,47 ± 38,47
<b>Densidade celular (cel/mL)</b>	–	(10,81 ± 1,19) × 10 <sup>5</sup>
<b>Potencial Zeta (mV)</b>	–	-12,95 ± 0,35

### Preparação dos Coagulantes

A quitosana pulverizada utilizada apresentava um grau de desacetilação de 0,75 – 0,85 e baixo peso molecular, na faixa de 50 – 190 kDa. Uma massa de 1,0 g de quitosana era dissolvida em 100 mL ácido clorídrico (HCl) com concentração de 0,1 M; esta suspensão permanecia em agitação constante durante 12 horas, garantindo a completa solubilização da quitosana. Após este período, acrescentava-se água *Milli-Q* totalizando um volume de 1000 mL. A concentração final do HCl era de 0,01 M e a concentração de quitosana era de 1,0 g/L. O procedimento de preparação da quitosana seguiu a metodologia indicada por García (2011).

O sulfato de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) sólido era dissolvido em água *Milli-Q*, perfazendo uma solução cuja concentração era de 3,68 g/L. Um mililitro (1,0 mL) dessa solução, ao ser adicionado em 2 litros de água, volume de um jarro do Jar-Test e do Floteste, representa uma dosagem de sulfato de alumínio anidro ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) de 1,0 mg/L.

## Ensaio de Coagulação, Floculação e Clarificação (Sedimentação e FAD)

O procedimento experimental foi baseado nas recomendações de Di Bernardo *et al.* (2002) para ensaios em Jar-Test e Floteste. Os ensaios de SED foram desenvolvidos em um Jar-Test convencional, com jarros com capacidade de 2 L. Para os ensaios de FAD foi acoplada uma câmara de saturação, que fornecia a água saturada com ar para efetuar o processo de flotação no sistema de Floteste; os jarros utilizados possuíam no fundo um sistema especializado para a distribuição homogênea da água saturada e a sua capacidade era também de 2 L.

Os valores de pH de coagulação para ambos os processos de clarificação variaram entre 5,00 e 7,50, com intervalos de 0,50 unidades. Para a SED, as dosagens de quitosana foram selecionadas com base no trabalho de Capelete e Brandão (2013), e foram de 0,0 a 9,0 mg/L com intervalos de 1,0 mg/L; as dosagens de  $Al_2(SO_4)_3$  tiveram como base o trabalho de Ermel (2010), variando de 0,0 a 40,0 mg/L com intervalos de 4,0 mg/L. Na FAD, as dosagens de quitosana foram selecionadas de acordo com o estudo de Kurniawati *et al.* (2014), variando de 0,0 a 5,0 mg/L com intervalos de 0,5 mg/L; as dosagens de  $Al_2(SO_4)_3$  foram baseadas no trabalho de Oliveira (2005), oscilando de 0,0 a 30,0 mg/L com intervalos de 3,0 mg/L.

Na Tabela 2 podem ser observados os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho.

**Tabela 2: Parâmetros operacionais utilizados para a avaliação do desempenho da SED e da FAD**

	Etapa	Gradiente de Velocidade (s <sup>-1</sup> )	Tempo	Taxa de Aplicação Superficial (m/d)
SED	Coagulação	1000	30 segundos	–
	Floculação	20	25 minutos	–
	Clarificação	–	–	7,2
FAD	Coagulação	700	30 segundos	–
	Floculação	50	15 minutos	–
	Clarificação	–	–	72

## Métodos Analíticos

A caracterização da água de estudo e as análises da água clarificada foram feitas seguindo os métodos indicados pelo *Standard Methods* (APHA, 1999). A alcalinidade, a turbidez, a cor aparente, a UV<sub>254</sub>, a densidade celular e a condutividade foram analisadas conforme os procedimentos 2320, 2130, 2120C, 5910, 10200F e 2510B, respectivamente. O valor do pH foi medido diretamente com um pHmetro digital. As medidas de potencial Zeta foram realizadas em zetâmetro Malvern, modelo ZS90.

Para as análises de clorofila-*a* foi utilizado o procedimento 10200H indicado pelo *Standard Methods* (APHA, 1999). O solvente de extração indicado era acetona 90%, porém, de acordo com Nusch (1980), o etanol também pode ser utilizado como solvente de extração para a clorofila-*a*. Para a quantificação da clorofila-*a*, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 0,7 µm. Do material retido na membrana foi extraída a clorofila-*a* com etanol 90%, mediante ebulição a 78 – 80°C em banho-maria por 5 minutos. Seguidamente, a membrana permanecia submersa no etanol durante 18 horas, a 4°C e isolada da incidência de luz. Após 18 horas de extração, as amostras eram centrifugadas por 10 minutos a 3500 rpm. Finalmente era realizada a leitura da absorbância do sobrenadante a 665 e 750 nm com e sem acidificação por 2 minutos com HCl 0,1 M, em uma relação de 0,1 mL/mL de amostra. A concentração de clorofila-*a* foi calculada de acordo com a Equação 1.

Uma vez finalizada a etapa de clarificação, foram coletadas amostras que foram analisadas em relação aos parâmetros turbidez, cor aparente e clorofila-*a* para a obtenção dos diagramas de coagulação construídos mediante interpolação dos dados experimentais, adotando os métodos disponibilizados por softwares de diagramação científica e análises de dados (SigmaPlot v12.0 e GraphPad Prism v7.0). Os diagramas de coagulação foram então analisados em relação à influência das condições de coagulação na remoção dos parâmetros por SED e FAD. Por último, os resultados obtidos por ambos os processos de clarificação foram comparados empregando técnicas de estatística descritiva e diagramas de caixa (*Box-Plot*)

$$\text{Clorofila-}a \text{ (}\mu\text{g/L)} = \frac{29,5(A_{665} - A_{750} - A_{665\text{ac}} + A_{750\text{ac}})v}{V \cdot L}$$

**Equação 1**

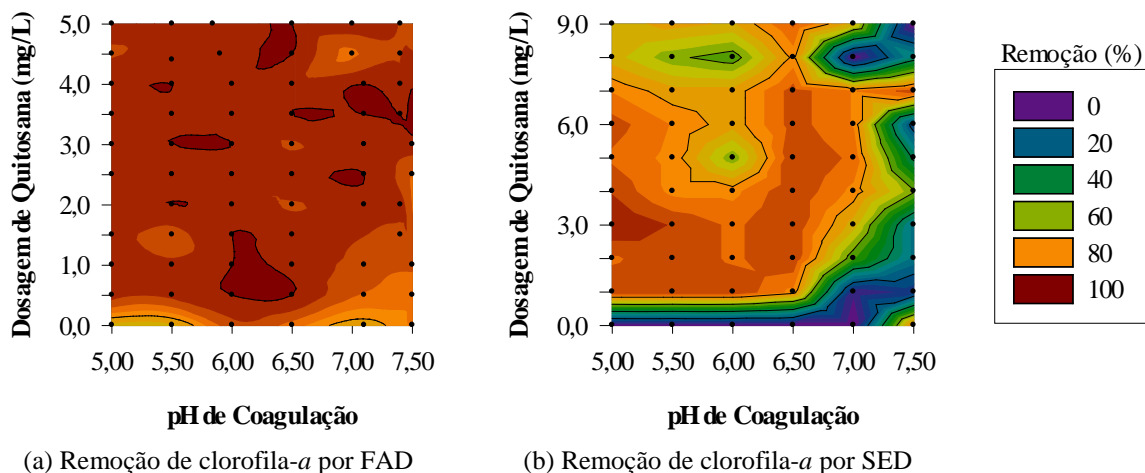
Com:

- $A_{665}$  = Absorbância a 665 nm antes da acidificação ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $A_{750}$  = Absorbância a 750 nm antes da acidificação ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $A_{665\text{ac}}$  = Absorbância a 665 nm após a acidificação ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $A_{750\text{ac}}$  = Absorbância a 750 nm após a acidificação ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $v$  = Volume de etanol 90% usado para a extração (mL)
- $V$  = Volume de amostra filtrada em membrana de  $0,8 \mu\text{m}$  (L)
- $L$  = Caminho óptico. Largura da cubeta utilizada no espectrofotômetro (cm)

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como pode ser observado na Tabela 1, a adição de células de *C. raciborskii* na água do lago Paranoá altera a maioria dos parâmetros da água, uns em maiores proporções que outros. O parâmetro que apresentou maiores alterações foi a clorofila-*a*, cujo teor aumentou aproximadamente 25 vezes o seu valor inicial. O teor de clorofila-*a* da água de estudo é característico de ambientes lênticos (Chorus e Bartram, 1999). A cor aparente apresentou um aumento de aproximadamente 147%, já os parâmetros como o pH, alcalinidade, turbidez, condutividade e  $\text{UV}_{254}$ , apresentaram aumentos entre 5 e 35% dos seus valores iniciais, mostrando-se menos sensíveis à presença de *C. raciborskii* em densidades de  $\sim 10^6$  cel/mL.

Nas Figuras 1a e 1b são apresentados os diagramas de coagulação, utilizando quitosana, com os percentuais de remoção de clorofila-*a* mediante flotação por ar dissolvido (FAD) e sedimentação (SED), respectivamente.



**Figura 1: Diagramas de coagulação referentes aos percentuais de remoção de clorofila-*a* obtidos usando quitosana como coagulante**

Como se aprecia na Figura 1a, a remoção de clorofila-*a* por FAD atingiu valores superiores a 80% em todos os valores de pH de coagulação e dosagem de coagulante testados, inclusive nas condições onde não foi adicionado coagulante. Nas condições onde se adicionou coagulante, em todos os valores de pH de coagulação, a remoção de clorofila-*a* alcançou valores superiores a 95%, correspondente a residuais de  $4,96 \mu\text{g/L}$ . Estes valores residuais de clorofila-*a* são característicos de níveis de oligotrofia indicados por Chorus e Bartram (1999). A redução de clorofila-*a* de níveis eutróficos a níveis oligotróficos demonstra que a FAD foi altamente eficiente na remoção de células de *C. raciborskii* em densidades celulares que simulam uma floração.

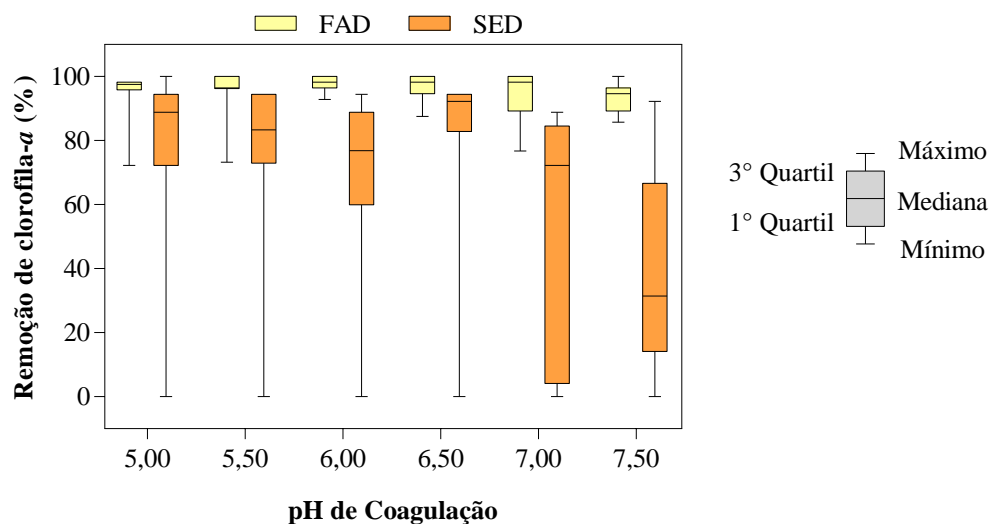
A comparação da remoção de clorofila-*a* entre FAD e SED foi feita em termos percentuais, já que a concentração de clorofila-*a* após a adição do cultivo de *C. raciborskii*, nos ensaios de SED, foi baixa em comparação com outras concentrações obtidas em outros experimentos neste mesmo trabalho. Esse fato deveu-se a um possível erro de diluição na preparação do solvente utilizado para extração da clorofila-*a*

(etanol 90%), porém, acredita-se que esse fato não teve tanta influência nos resultados obtidos, considerando-se que o mesmo erro foi aplicado a todas as amostras do experimento. Esse problema persistiu ainda na duplicata do experimento, já que o solvente utilizado foi o mesmo.

A remoção de clorofila-*a* na SED, diferentemente ao observado na FAD, esteve restrita a algumas faixas de valores de pH de coagulação e dosagens de quitosana. Remoções entre 80% e 90% foram observadas na faixa de valores de pH de 5,00 – 6,50 com dosagens de quitosana entre 1,0 e 3,0 mg/L.

Usando sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), a remoção de biomassa de *C. raciborskii* (clorofila-*a*) mostrou resultados similares aos obtidos usando quitosana na FAD. Na SED, a remoção de clorofila-*a* seguiu a tendência observada na remoção de turbidez usando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Uma comparação estatística da remoção de clorofila-*a* entre FAD e SED; ilustrada no diagrama de caixa apresentado na Figura 2, usando quitosana como coagulante, indicou que a FAD é um processo de clarificação mais adequado para a remoção de células de *C. raciborskii*. Os resultados apontaram que a FAD ofereceu menores variações nas eficiências de remoção de clorofila-*a*, independentemente do valor de pH de coagulação e da dosagem de quitosana aplicada. Além disso, a FAD apresentou remoções superiores em todos os valores de pH de coagulação em comparação com a SED. As dosagens requeridas para atingir tais remoções foram menores que na SED.

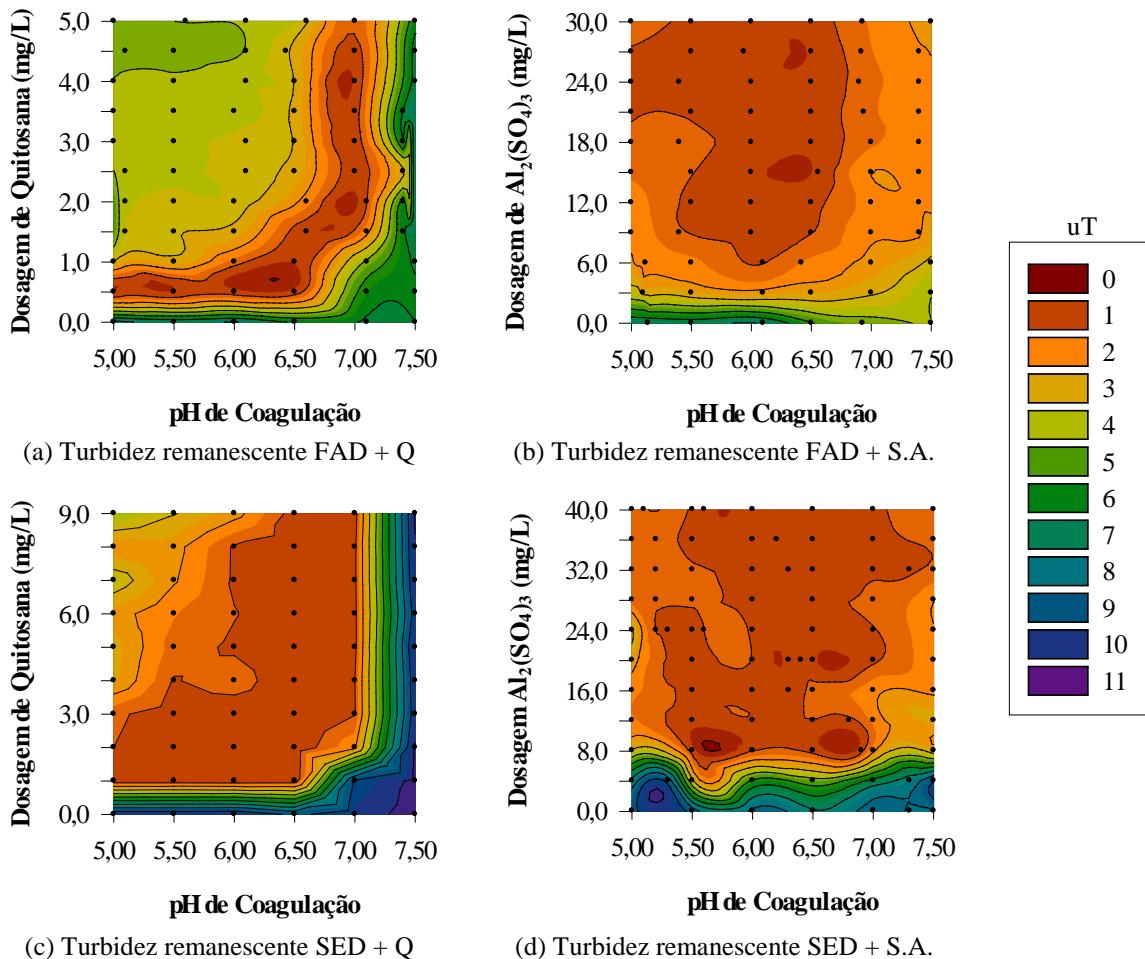


**Figura 2: Comparação estatística da remoção de clorofila-*a* entre FAD e SED usando quitosana como coagulante**

Na Figura 3 podem ser observados os diagramas de coagulação com os valores residuais de turbidez, tanto para a SED como para a FAD, assim como para os coagulantes quitosana e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Com relação aos diagramas de coagulação, apresentados na Figura 3, pode se apreciar que ambos os coagulantes, tanto na SED como na FAD, mostraram os menores residuais de turbidez nos valores de pH de coagulação compreendidos entre 5,50 e 6,50. Nesses valores de pH de coagulação, o coagulante utilizado influenciou significativamente na dosagem requerida para alcançar a máxima remoção de turbidez. A remoção de cor aparente apresentou um comportamento similar à remoção de turbidez para ambos os coagulantes e processos de clarificação (resultados não apresentados).

É evidente que, nos valores de pH de coagulação compreendidos entre 5,50 – 6,50, a máxima remoção (residuais  $\leq 1,00$  uT) de turbidez por SED foi obtida com uma dosagem de 2,0 mg/L usando quitosana e 8,0 mg/L usando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulantes. Na clarificação por FAD, nos valores de pH de coagulação compreendidos entre 5,50 – 6,50, a máxima remoção de turbidez (residuais  $\leq 1,00$  uT) foi atingida com dosagens de 0,5 mg/L para o coagulante quitosana e de 9,0 mg/L para o coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .



- FAD + Q:** Clarificação por flotação por ar dissolvido usando quitosana  
**FAD + S.A.:** Clarificação por flotação por ar dissolvido usando sulfato de alumínio  
**SED + Q:** Clarificação por sedimentação por ar dissolvido usando quitosana  
**SED + S.A.:** Clarificação por sedimentação por ar dissolvido usando sulfato de alumínio

**Figura 3: Diagramas de coagulação referentes aos residuais de turbidez obtidos nos processos nos ensaios de teste de jarros usando quitosana e sulfato de alumínio.**

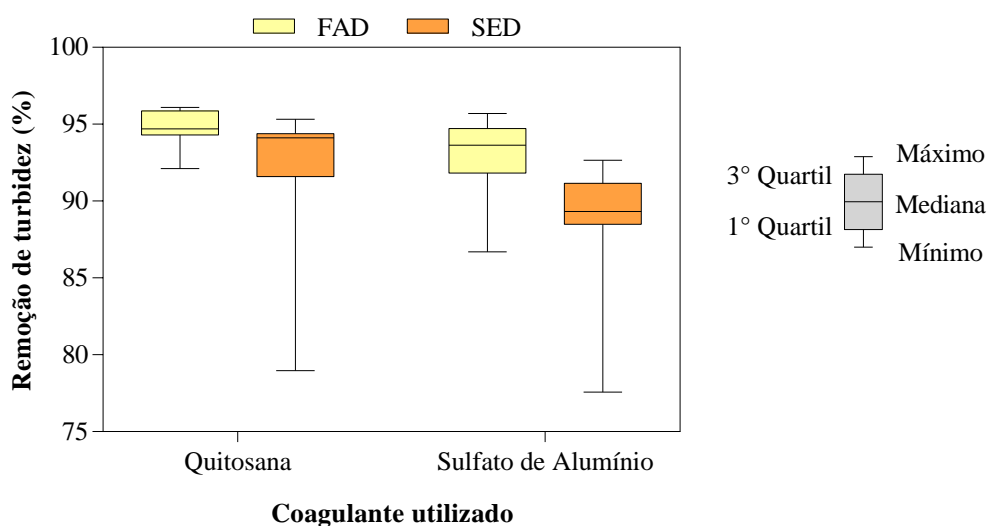
Uma análise geral permite observar que, na SED, aplicando 2,0 mg/L de quitosana é possível manter altas remoções de turbidez nos valores de pH de coagulação de 5,00 – 6,50; esta mesma faixa de valor de pH de coagulação forneceu as maiores remoções de turbidez, aplicando 0,5 mg/L de quitosana na clarificação por FAD. A aplicação de  $Al_2(SO_4)_3$ , nos valores de pH de coagulação de 5,00 – 6,50, atingiu a sua máxima remoção a partir das dosagens de 8,0 e 9,0 mg/L para SED e FAD, respectivamente. Na Tabela 3 são indicadas as regiões de máxima remoção de turbidez alcançadas com cada coagulante tanto na FAD como na SED.

Na Figura 4 é apresentada uma comparação estatística entre o desempenho da quitosana e do  $Al_2(SO_4)_3$  em ambos os processos de clarificação, nas faixas de dosagem e valor de pH de coagulação que apresentaram maiores remoções de turbidez (Tabela 3).

Como se aprecia na Figura 4, tanto na FAD como na SED, a quitosana mostrou remoções de turbidez superiores em comparação com o  $Al_2(SO_4)_3$ . Adicionalmente, como foi indicado na remoção de clorofila-*a*; a FAD, com ambos os coagulantes, apresenta valores de remoção de turbidez com menor variabilidade e uma maior reprodutibilidade que a SED.

**Tabela 3: Regiões de máxima remoção de turbidez obtidas pelos processos de flotação por ar dissolvido ou sedimentação em função do coagulante utilizado**

	QUITOSANA		SULFATO DE ALUMÍNIO	
	Faixa de pH	Faixa de Dosagem	Faixa de pH	Faixa de Dosagem
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	5,00 – 6,50	0,5 mg/L	5,50 – 6,50	9,0 – 30,0 mg/L
	7,00	2,0 – 4,0 mg/L		
	6,50	0,5 – 1,5 mg/L		
SEDIMENTAÇÃO	5,50 – 6,50	1,0 – 3,0 mg/L	5,50 – 7,00	8,0 – 40,0 mg/L
	6,00 – 6,50	5,0 – 9,0 mg/L		



**Figura 4: Comparação estatística do desempenho da quitosana e do  $Al_2(SO_4)_3$  na remoção de turbidez por FAD e por SED**

De acordo com Kawamura (2000) e Di Bernardo e Paz (2008), é recomendável que nas Estações de Tratamento de Água por ciclo completo, a turbidez da água clarificada, afluente aos sistemas de filtração, não ultrapasse valores de 2 a 5 uT, evitando assim carreiras reduzidas nas unidades de filtração. Desta forma, tanto a SED como a FAD atingem residuais de turbidez que atendem às recomendações da literatura. Contudo, a FAD mostra-se como um processo mais robusto, com eficiências de remoção similares ou maiores às obtidas no processo de SED. Ao mesmo tempo as maiores remoções e eficiências na FAD são alcançadas empregando menores dosagens de coagulante como já evidenciado em outros estudos como os de Oliveira (2005), Teixeira e Rosa (2006) e Teixeira e Rosa (2007), entre outros.

A quitosana promoveu menores residuais de turbidez em comparação com o  $Al_2(SO_4)_3$ . Este comportamento foi também verificado por Teixeira e Rosa (2006), demonstrando que um coagulante polimérico pode apresentar melhores desempenhos que o  $Al_2(SO_4)_3$  na remoção de cianobactérias.

Tanto na SED como na FAD, a quitosana ofereceu remoção satisfatória em valores de pH de coagulação inferiores a 6,50, valor que corresponde ao  $pK_a$  da quitosana (Lee *et al.*, 2013). Em valores de pH menores que 6,50, a quitosana está completamente protonada. Nessas condições o polímero atua por adsorção e neutralização de cargas na superfície das partículas coloidais favorecendo a coagulação e a floculação (Roussy *et al.*, 2005a).

Medidas de potencial Zeta da água coagulada apontaram que em ambos os processos de clarificação, utilizando quitosana como coagulante, a máxima remoção de turbidez foi obtida quando as cargas superficiais das partículas eram próximas da neutralidade. No valor de pH de 6,50, após coagulação, medidas de potencial



Zeta ao aplicar dosagens próximas de 0,5 mg/L para FAD e de 2,0 mg/L para SED indicaram que alguns dos possíveis mecanismos intervenientes na remoção de *C. raciborskii* e turbidez foram adsorção/neutralização de cargas, formação de pontes poliméricos e *patching*. Estes mecanismos de coagulação para a quitosana também foram constatados por Roussy *et al.* (2005a), Roussy *et al.* (2005b) e Fast *et al.* (2014). Os referidos autores concordam em afirmar que estes mecanismos de coagulação são os mais efetivos na coagulação usando quitosana. Dentre esses mecanismos, o mecanismo predominante depende do peso molecular da quitosana, do seu grau de desacetilação e do pH de coagulação (Roussy *et al.*, 2005a).

## CONCLUSÕES

O uso dos coagulantes quitosana e sulfato de alumínio influenciou na eficiência de remoção de células e condições ótimas de coagulação para ambas as tecnologias de clarificação estudadas.

Como processo, a flotação por ar dissolvido mostrou-se mais eficiente na remoção de biomassa de *C. raciborskii* (clorofila-*a*) com ambos os coagulantes. Adicionalmente, a flotação apresentou menor variabilidade nas eficiências de remoção e maior reprodutibilidade em termos de remoção de clorofila-*a*. Os diagramas de coagulação indicaram que a flotação, nas condições de pH e dosagem de quitosana avaliadas, apresentou remoções de biomassa de *C. raciborskii* superiores a 95%, enquanto a sedimentação alcançou remoções de 80 – 90% em regiões mais restritas.

Percentuais de remoção de biomassa de células (clorofila-*a*) acima de 80%, obtidos com ambos os coagulantes e ambos processos de clarificação, resultaram em remanescentes de turbidez abaixo dos limites recomendados para água afluyente aos sistemas de filtração em ETAs de ciclo completo.

Tanto na sedimentação como na flotação por ar dissolvido, a quitosana mostrou remoções de turbidez levemente superiores às obtidas com sulfato de alumínio nas regiões onde se atingiram valores residuais inferiores a 1,00 uT

As maiores remoções de turbidez e de clorofila-*a*, para o sulfato de alumínio, apresentaram-se em uma faixa de pH e dosagens mais abrangente que a encontrada para quitosana. Não obstante, para obter o mesmo desempenho com quitosana, em termos de remoção dos parâmetros estudados, foram requeridas dosagens de até 94% menores em comparação com o sulfato de alumínio. O anterior se traduz em uma redução significativa da quantidade de coagulante requerida para o tratamento.

Por outro lado, a dosagem mínima de cada coagulante requerida para alcançar residuais de turbidez inferiores a 1,00 uT, tanto na sedimentação como na flotação por ar dissolvido foi similar, contrário ao que comumente se relata e indica que a flotação requer dosagens menores em comparação com a sedimentação.

As regiões de máxima remoção de turbidez e clorofila-*a*, utilizando quitosana como coagulante, foram localizadas em valores de pH de coagulação inferiores a 6,50, onde a quitosana encontra-se completamente protonada. Este comportamento foi independente da tecnologia de clarificação utilizada.

A máxima remoção, tanto de clorofila-*a* como de turbidez, foi alcançada na FAD com uma taxa de aplicação superficial 10 vezes maior que na SED. Isto se traduz em maior rendimento, menores tempos de operação e menor área em planta para os sistemas de clarificação.

## AGRADECIMENTOS

A participação e colaboração do pessoal técnico do Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Brasília foi de grande ajuda no desenvolvimento do trabalho. Às químicas Sara Kollar e Katyeny Manuela da Solva, à bióloga Carla Simone Vizzotto e a bolsista Marcilene da Conceição Primo. Agradecemos também às alunas da graduação em engenharia ambiental Isabela M. M. Lourenço e Marília C. P. Borges pela sua participação e colaboração na realização dos ensaios e à doutoranda L. Cahola Ramírez-Castrillón pela sua contribuição nas análises estatísticas dos resultados.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>o</sup> ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), 1999. 2671.
2. ARBOLEDA VALENCIA, J. *Teoría y práctica de la purificación del agua*. v. 1 Santafe de Bogotá: Mc Graw Hill, 2000. 362.
3. BURATTI, F. M.; MANGANELLI, M.; VICHI, S.; STEFANELLI, M.; SCARDALA, S.; TESTAI, E. e FUNARI, E. Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation. *Arch Toxicol*, v. 91, n. 3, p. 1049-1130, 2017.
4. CAPELETE, B. C. e BRANDÃO, C. C. S. Evaluation of trihalomethane formation in treatment of water containing *Microcystis aeruginosa* using chitosan as coagulant. *Water Science & Technology: Water Supply*, v. 13, n. 4, p. 1167-1173, 2013.
5. CARMICHAEL, W. W. The Toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*, v. 270, n. 1, p. 78-86, 1994.
6. CHORUS, I. e BARTRAM, J., Eds. *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London and New York: Spon Press, p.247, 1 ed. 1999.
7. DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. e CENTURIONE FILHO, P. L. *Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*. São Carlos: RiMa, 2002.
8. DI BERNARDO, L. e PAZ, L. P. S. *Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água*. v. 1 São Carlos: LIDIBE LTDA, 2008.
9. ERMEL, A. V. B. *Análise da lise de células de Microcystis aeruginosa e de Cyndrospermopsis raciborskii e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores*. 2010. p. 118. Dissertação (Mestrado). Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.
10. FALCONER, I. R. Toxic cyanobacterial bloom problems in Australian waters: risks and impacts on human health. *Phycologia*, v. 40, n. 3, p. 228-233, 2001.
11. FALCONER, I. R. e HUMPAGE, A. R. Cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water supplies: Cyndrospermopsins. *Environ Toxicol*, v. 21, n. 4, p. 299-304, 2006.
12. FAST, S. A.; KOKABIAN, B. e GUDE, V. G. Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – Comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods. *Chemical Engineering Journal*, v. 244, p. 403-410, 2014.
13. GARCÍA, I. *Removal of Natural Organic Matter to reduce the presence of Trihalomethanes in drinking water*. 2011. p. 80. Tese (Doutorado). School of Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
14. HAANDE, S.; ROHRLACK, T.; BALLOT, A.; RØBERG, K.; SKULBERG, R.; BECK, M. e WIEDNER, C. Genetic characterisation of *Cyndrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) isolates from Africa and Europe. *Harmful Algae*, v. 7, n. 5, p. 692-701, 2008.
15. KAWAMURA, S. *Integrated design and operation of water treatment facilities*. John Wiley & Sons, 2000.
16. KURNIAWATI, H. A.; ISMADJI, S. e LIU, J. C. Microalgae harvesting by flotation using natural saponin and chitosan. *Bioresour Technol*, v. 166, p. 429-434, 2014.
17. LEE, D. W.; LIM, C.; ISRAELACHVILI, J. N. e HWANG, D. S. Strong adhesion and cohesion of chitosan in aqueous solutions. *Langmuir*, v. 29, n. 46, p. 14222-14229, 2013.
18. MOLICA, R.; ONODERA, H.; GARCÍA, C.; RIVAS, M.; ANDRINOLO, D.; NASCIMENTO, S.; MEGURO, H.; OSHIMA, Y.; AZEVEDO, S. M. F. O. e LAGOS, N. Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cyndrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. *Phycologia*, v. 41, n. 6, p. 606-611, 2002.
19. NUSCH, E. A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Arch. Hydrobiol.–Beih. Ergebn. Limnol.*, v. 14, p. 14-36, 1980.
20. OHTANI, I.; MOORE, R. E. e RUNNEGAR, M. T. C. Cyndrospermopsin: A Potent Hepatotoxin from the Blue-Green Alga *Cyndrospermopsis raciborskii*. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 20, p. 7941-7942, 1992.
21. OLIVEIRA, J. M. B. *Remoção de Cyndrospermopsis raciborskii por Meio de Sedimentação e de Flotação: Avaliação em Escala de Bancada*. 2005. p. 122. Dissertação (Mestrado). Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.
22. PAERL, H. W. e HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environ Microbiol Rep*, v. 1, n. 1, p. 27-37, 2009.

23. PANTELIC, D.; SVIRCEV, Z.; SIMEUNOVIC, J.; VIDOVIC, M. e TRAJKOVIC, I. Cyanotoxins: characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. *Chemosphere*, v. 91, n. 4, p. 421-441, 2013.
24. PICCINI, C.; AUBRIOT, L.; FABRE, A.; AMARAL, V.; GONZÁLEZ-PIANA, M.; GIANI, A.; FIGUEREDO, C. C.; VIDAL, L.; KRUK, C. e BONILLA, S. Genetic and eco-physiological differences of South American *Cylindrospermopsis raciborskii* isolates support the hypothesis of multiple ecotypes. *Harmful Algae*, v. 10, n. 6, p. 644-653, 2011.
25. RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M. e CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 5, p. 1337-1348, 2009.
26. ROUSSY, J.; VAN VOOREN, M.; DEMPSEY, B. A. e GUIBAL, E. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Res*, v. 39, n. 14, p. 3247-3258, 2005a.
27. ROUSSY, J.; VAN VOOREN, M. e GUIBAL, E. Influence of chitosan characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, n. 5, p. 2070-2079, 2005b.
28. TEIXEIRA, M. R. e ROSA, M. 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, 2006.
29. TEIXEIRA, M. R. e ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II: The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, v. 53, n. 1, p. 126-134, 2007.
30. TEIXEIRA, M. R.; SOUSA, V. e ROSA, M. J. Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. *Water Res*, v. 44, n. 11, p. 3337-3344, 2010.