

Efeitos dos parâmetros de projeto na remoção de células de *Raphidiopsis raciborskii* e de cilindropermopsinas no processo combinado de flotação por ar dissolvido e adsorção em carvão ativado em pó

*Effects of design parameters on the removal of *Raphidiopsis raciborskii* cells and cylindropermopsins in the combined process of dissolved air flotation and adsorption onto powdered activated carbon*

Daniel Valencia-Cárdenas^{1*} , Cristina Celia Silveira Brandão¹ , Yovanka Pérez Ginoris¹ 

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência do processo combinado de flotação por ar dissolvido (FAD) e adsorção em carvão ativado em pó (CAP) na remoção de células de *Raphidiopsis raciborskii* e cilindropermopsinas (CYN), investigando a influência dos parâmetros operacionais taxa de aplicação superficial (TAS), taxa de recirculação (TR), dosagem de CAP e o tipo de coagulante (quitosana ou sulfato de alumínio). A metodologia experimental incluiu duas fases, a primeira avaliando a TAS com TR fixa e a segunda avaliando a TR com TAS fixa. Os parâmetros de qualidade monitorados incluíram turbidez, cor aparente, absorvância UV a 254 nm ($UV_{254\text{ nm}}$), clorofila-a e CYN. Os resultados demonstraram que a dosagem de CAP foi o principal fator responsável pela remoção de toxinas e substâncias dissolvidas, enquanto a remoção de turbidez e cor aparente foi prejudicada pelo aumento da dosagem de CAP. As maiores remoções de CYN foram obtidas com 158 mg·L⁻¹ de CAP, mas os residuais da toxina permaneceram acima do limite recomendado pela legislação brasileira para água potável. Conclui-se que o processo combinado de FAD-CAP requer otimizações adicionais para atender aos padrões de qualidade da água.

Palavras-chave: flotação por ar dissolvido; adsorção; cilindropermopsina; cianobactérias; *Raphidiopsis raciborskii*.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the efficiency of a combined dissolved air flotation (DAF) and powdered activated carbon (PAC) adsorption process in removing *Raphidiopsis raciborskii* cells and cylindropermopsins (CYN), investigating the influence of operational parameters surface application rate (SAR), recirculation rate (RR), PAC dosage, and coagulant type (chitosan or aluminum sulfate). The experimental methodology included two phases: the first evaluating SAR with fixed RR and the second evaluating RR with fixed SAR. The quality parameters monitored included turbidity, apparent color, UV absorbance at 254 nm ($UV_{254\text{ nm}}$), chlorophyll-a, and CYN. PAC dosage was the primary factor in removing toxins and dissolved substances, whereas increasing the PAC dosage impaired the removal of turbidity and apparent color. A PAC dosage of 158 mg·L⁻¹ resulted in the highest CYN removals, but residual levels of the toxin remained above the Brazilian legislation limit for potable water. In conclusion, the combined DAF-PAC process requires further optimization to ensure compliance with water quality standards.

Keywords: dissolved air flotation; adsorption; cylindropermopsin; cyanobacteria; *Raphidiopsis raciborskii*.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água representa um desafio crescente para a segurança hídrica, intensificado pelo aumento da eutrofização

dos ambientes aquáticos. *R. raciborskii* (anteriormente denominada *Cylindropermopsis raciborskii*) é uma espécie de cianobactéria capaz de se adaptar e colonizar ambientes tropicais, subtropicais e temperados (Haande *et al.*,

¹Universidade de Brasília – Brasília (DF), Brasil.

*Endereço para correspondência: Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Faculdade de Tecnologia – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – Anexo SG-12, Térreo, Brasília, DF. CEP: 70910-900. e-mail: dvalenciacar@gmail.com

2008) e é produtora da cianotoxina hidrossolúvel cilindropermopsina (CYN), que pode afetar vários órgãos e induzir efeitos carcinogênicos em exposições prolongadas (Falconer, 2001; Falconer; Humpage, 2006; Humpage; Falconer, 2003). Além disso, a ocorrência de *R. raciborskii* pode se intensificar sob condições de estresse ambiental, como alterações climáticas e enriquecimento de nutrientes, aumentando o risco de contaminação dos mananciais (Bouvy *et al.*, 1999; 2000).

No Brasil, o Sistema de Informação para Vigilância da Qualidade da Água para Abastecimento Humano (SISAGUA) e o Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH) relataram concentrações de CYN de 1,02 a 43,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em mananciais de abastecimento em 13 estados brasileiros (Rosado, 2022). A Portaria GM/MS nº 888 de 2021, do Ministério da Saúde Brasileiro, determina uma concentração máxima de CYN em água tratada de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, o que representa um novo desafio para as estações de tratamento de água potável (ETA), do ponto de vista operacional.

Em geral, células de cianobactérias não são eficientemente removidas nos decantadores e podem atingir os filtros, reduzindo as carreiras de filtração e elevando o risco de gosto, odor e formação de subprodutos da desinfecção (Di Bernardo; Paz, 2008). Ainda mais crítico é o fato de que, caso a ETA não disponha de processos adaptados para a remoção eficaz das toxinas extracelulares, a água distribuída poderá representar risco à saúde pública. Nesse contexto, a flotação por ar dissolvido (FAD) se destaca como uma operação alternativa apropriada para a remoção de cianobactérias (Assis, 2006; Di Bernardo; Dantas, 2005; Oliveira, 2005), e apresenta como vantagens operacionais as menores dosagens de coagulante usadas e a maior concentração de sólidos no lodo, em comparação à sedimentação (Di Bernardo; Dantas, 2005).

Apesar de sua efetividade na remoção de cianobactérias, a FAD é ineficiente na remoção das cianotoxinas dissolvidas na água, como a CYN. Entretanto, a adsorção em carvão ativado em pó (CAP) tem se mostrado eficaz e economicamente viável para remover essa toxina; a taxa e a capacidade de adsorção de CYN são dependentes de características como área superficial e volume de micro

e mesoporos do material adsorvente (Ho *et al.*, 2008; Mashile; Dimpe; Nomngongo, 2019).

Embora ambas as tecnologias tenham sido investigadas isoladamente, a associação entre FAD e adsorção deve ser avaliada, especialmente quanto à influência de parâmetros operacionais como taxa de aplicação superficial (TAS), taxa de recirculação (TR) e dosagem de CAP. Estudos como o de Bui, Nam e Han (2015) apontam que a TR, quando inadequadamente adotada, pode comprometer a eficiência da flotação, enquanto Edzwald *et al.* (1992) sugerem a existência de limites mínimos e máximos para esses parâmetros.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência do processo combinado de FAD e adsorção em CAP na remoção de células de *R. raciborskii* e CYN. A pesquisa foi focada na influência dos parâmetros de projeto da FAD, como TAS e TR; assim como o efeito da dosagem de CAP e o uso de coagulantes alternativos, como a quitosana.

METODOLOGIA

Os ensaios de coagulação, floculação e FAD combinados com adsorção em CAP foram realizados em um floteste de colunas, projetado para simular o processo de FAD. A configuração experimental foi baseada na metodologia descrita por Pinto (1999). O sistema era composto de três colunas de acrílico transparente, cada uma com capacidade útil de 4 L, e uma câmara de saturação de ar. As colunas, de 8,5 cm de diâmetro interno e 100 cm de altura, tinham orifícios laterais para injeção de coagulante, suspensão de CAP e coleta de amostras. O fornecimento de água saturada às colunas era realizado por meio de registros de esfera e mangueiras de 1/2 polegada, conectadas à câmara de saturação, cuja pressão interna era controlada manualmente. A representação esquemática do floteste de colunas é ilustrada na Figura 1.

A água de estudo foi preparada a partir da inoculação de células e da diluição de extrato de *R. raciborskii* em água do lago Paranoá (Brasília/DF). As células de *R. raciborskii* (cepa CYP011K, produtora de CYN) foram cultivadas em meio de cultura ASM-1, em condições laboratoriais controladas de temperatura (24°C) e fotoperíodo de 12 horas. As células foram inoculadas na água

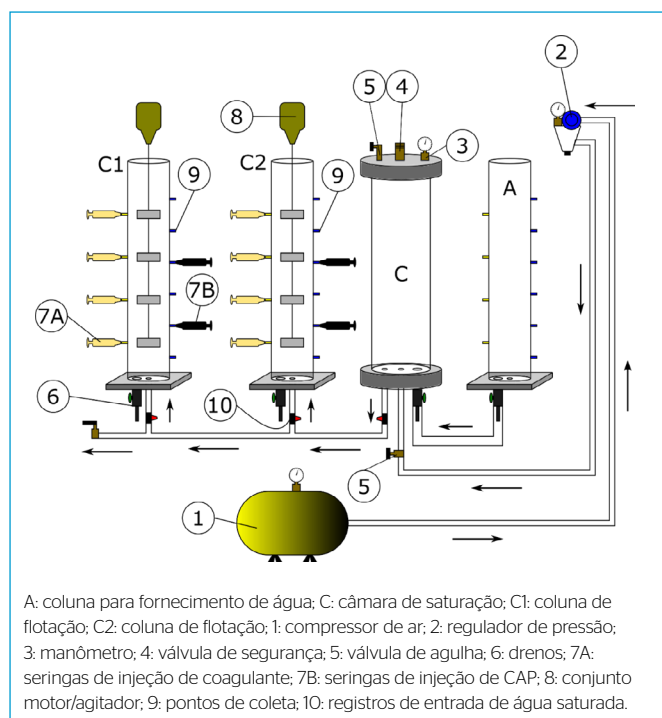


Figura 1 – Representação esquemática do flote de colunas

de estudo quando atingiram a fase exponencial de crescimento, caracterizada por uma densidade celular aproximada de 10^7 células/mL. O extrato de *R. raciborskii* foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Valencia-Cárdenas (2016).

Foram testados os coagulantes sulfato de alumínio e quitosana. Foi utilizado o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{-}18\text{H}_2\text{O}$) grau PA. A quitosana foi adquirida na forma pulverizada (Sigma-Aldrich), com grau de desacetilação entre 0,75 e 0,85 e baixo peso molecular (50 a 190 kDa). A solução de quitosana foi preparada em meio ácido, usando ácido clorídrico, conforme descrito por García (2011), alcançando uma concentração de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

O CAP avaliado é comercializado no Brasil e foi produzido a partir de madeira. O CAP tem área superficial BET de $904,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $1,4 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ de microporos, $0,34 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ de mesoporos e ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de 7,5. A suspensão de CAP foi preparada 24 horas antes da utilização nos ensaios seguindo o procedimento descrito por Valencia-Cárdenas (2016).

Os parâmetros operacionais e de projeto avaliados foram selecionados com base nos estudos prévios realizados por Valencia-Cárdenas (2016). Para a etapa de

coagulação, foi adotado um gradiente de velocidade de 780 s^{-1} , com tempo de mistura rápida de 1 minuto. A etapa de floculação foi conduzida com um gradiente de velocidade de 100 s^{-1} , durante 15 minutos. As dosagens de coagulantes e os valores de pH de coagulação também foram definidos a partir de ensaios de flotação realizados por Valencia-Cárdenas (2016). A dosagem otimizada de quitosana foi de $0,7$ e $9,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o sulfato de alumínio. Os valores do pH de coagulação foram estabelecidos em 6,5 para a quitosana e 6,0 para o sulfato de alumínio. O CAP foi dosado no início da mistura rápida, permitindo 16 minutos de tempo de contato com a fase aquosa, antes do início da flotação.

No que se refere à adsorção em CAP, foram testadas três condições distintas de dosagem: 0 mg/L , representando o controle (sem adição de CAP); $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondente à dosagem de referência, calculada a partir dos ensaios de capacidade adsorptiva realizados por Valencia-Cárdenas (2016); e $158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, equivalente a uma dose 75% maior que a dosagem de referência. As dosagens de CAP avaliadas, de acordo com Ho *et al.* (2011), são consideradas altas e pouco práticas para serem aplicadas em ETAs. Ainda assim, essas dosagens foram utilizadas para avaliar a eficiência de remoção de CYN em função da dosagem de CAP aplicada e a influência da dosagem de CAP na remoção de turbidez, cor aparente, $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ e clorofila-a em função da TAS ou da TR.

As TAS e as TR foram selecionadas com base nas faixas comumente utilizadas em sistemas de FAD. Podem ser empregadas TAS convencionais ou de alta taxa — essa escolha influencia diretamente o dimensionamento e o desempenho do processo. As TAS convencionais variam entre 100 e $300 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$, enquanto os sistemas de alta taxa operam com TAS entre 300 e $1000 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ (Crittenden; Trussell; Hand, 2012; Gregory; Edzwald, 2011). No presente estudo, foram avaliadas três TAS: $105,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$ e $211,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$, ambas dentro da faixa convencional, e $316,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{dia})$, considerada ainda como convencional, porém próxima do limite inferior da faixa de altas taxas.

Em relação à TR, ETAs que operam com FAD geralmente utilizam valores entre 6 e 12% (Crittenden; Trussell;

Hand, 2012; Gregory; Edzwald, 2011). Assim, para abranger essa faixa, foram testadas TR de 5, 10 e 15%.

Os ensaios foram realizados em duplicata e estruturados em duas fases com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros operacionais na remoção de turbidez, cor aparente, $UV_{254\text{ nm}}$, clorofila-a e CYN. Na primeira fase, foi investigado o efeito da TAS sobre a remoção dos parâmetros de qualidade da água de interesse. Nessa etapa, a TR foi mantida constante em 10%, sendo testadas todas as combinações possíveis entre as taxas de aplicação superficial (105,6; 211,2 e 316,8 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$) e as dosagens de CAP (0, 90 e 158 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Ao final dessa fase, foi selecionada a TAS que apresentou o melhor desempenho na remoção de turbidez e de cor aparente, para ser utilizada na fase seguinte. A segunda fase consistiu na avaliação da influência da TR. A TAS foi fixada no valor definido na fase anterior e, a partir dessa condição, foram testadas todas as combinações possíveis entre as diferentes TR (5, 10 e 15%) e as dosagens de CAP (0, 90 e 158 mg/L). Os mesmos parâmetros de qualidade da água avaliados na fase anterior foram considerados.

A turbidez, a cor aparente e a densidade celular de *R. raciborskii* foram determinadas seguindo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 1999). A medição do pH foi realizada por potenciometria. A clorofila-a foi quantificada conforme o método descrito por Nusch (1980). A concentração de CYN foi determinada por meio de ensaio imunológico tipo ELISA, utilizando

kit comercial e seguindo o procedimento recomendado pelo fabricante (Abraxis, 2014).

Os resultados obtidos em cada fase experimental foram inicialmente analisados de forma exploratória, por meio da avaliação visual dos dados, com o objetivo de identificar os principais efeitos associados aos parâmetros operacionais e às dosagens de CAP. Posteriormente, a influência dos parâmetros avaliados foi quantificada por meio de análises de variância (ANOVA). Foram realizadas duas ANOVAs com três fatores cada uma. A primeira ANOVA foi realizada para identificar e classificar os efeitos individuais e combinados do tipo de coagulante, da TAS e da dosagem de CAP, considerando a proporção em que contribuíram para a variação observada nos resultados da primeira fase. A segunda ANOVA teve como objetivo avaliar os efeitos do tipo de coagulante, da TR e da dosagem de CAP nos resultados obtidos na segunda fase. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* R, versão 4.4.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da água de estudo

Os resultados de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo empregada nos ensaios encontram-se na Tabela 1. A inoculação de culturas de *R. raciborskii* buscou reproduzir densidades celulares típicas de ambientes aquáticos eutrofizados. Os teores de clorofila-a na água de estudo situaram-se na faixa usualmente

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de qualidade medidos na água de estudo utilizada neste trabalho

Parâmetro	Unidades	Água do lago Paranoá	Água do lago Paranoá inoculada com células e extrato de <i>R. raciborskii</i>
pH	-	6,55	6,98
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	31	38
Turbidez	uT	3,76	8,83
Cor aparente	PtCo APHA	32	173
Condutividade	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	104	118,4
Absorbância $UV_{254\text{ nm}}$	cm^{-1}	0,025	0,044
Clorofila-a	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	9,2	143,02
Densidade celular	células/mL	-	$1,01 \times 10^6$
Cilindrospermopsinas	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	-	52,00

Fonte: elaboração própria.

reportada para corpos d'água eutrofizados (Bartram *et al.*, 1999). Observou-se, ainda, aumento da turbidez e da cor aparente em relação à água do lago Paranoá, atribuído ao aumento da concentração de partículas coloidais e à presença de células de *R. raciborskii* em suspensão.

Avaliação da influência da taxa de aplicação superficial, da dosagem de carvão ativado em pó e do tipo de coagulante

Foram evidenciados padrões distintos de remoção entre os parâmetros de qualidade da água analisados. Os resultados dos ensaios de flotação que embasam essa análise estão ilustrados na Figura 2. Nos ensaios com quitosana, sem adição de CAP, a remoção de turbidez manteve-se alta, próxima de 91% e sem evidente dependência da TAS. Quando foi adicionado CAP, o aumento da TAS reduziu a eficiência de remoção. Com a dosagem de CAP de 90 mg·L⁻¹, as remoções de turbidez diminuíram. Na dosagem de CAP de 158 mg·L⁻¹, as remoções foram ainda menores, com percentuais de 56, 34 e 22%, para as taxas de 105,6; 211,2; e 316,8 m³/(m²·dia), respectivamente. A cor aparente

seguiu uma tendência análoga. Em contraste, a remoção de absorbância UV_{254 nm} permaneceu estável e próxima de 61%, frente à variação de TAS e dose de CAP. A remoção de clorofila-a superou 99% quando foi adicionado CAP em todas as TAS. A remoção de CYN dependeu majoritariamente da dose de CAP, alcançando percentuais superiores a 83,35% com 158 mg·L⁻¹ de dosagem de CAP, independentemente da TAS.

Remoções comparáveis foram obtidas com sulfato de alumínio. Na ausência de CAP, as remoções de turbidez e de cor aparente mantiveram-se em torno de 85% para todas as TAS avaliadas. Com a adição de CAP, sobretudo na dosagem de 158 mg/L, a remoção de turbidez foi prejudicada, atingindo 3% na menor TAS e não superou 15% nas taxas superiores, enquanto a remoção de cor aparente teve impacto menos acentuado e permaneceu próxima de 47% em todas as TAS nessa maior dosagem de CAP. Diferentemente do comportamento observado para turbidez e a cor, UV_{254 nm} foi favorecida pela aplicação de CAP, com remoção média próxima de 82% a 158 mg·L⁻¹ de adsorvente. A clorofila-a apresentou remoções

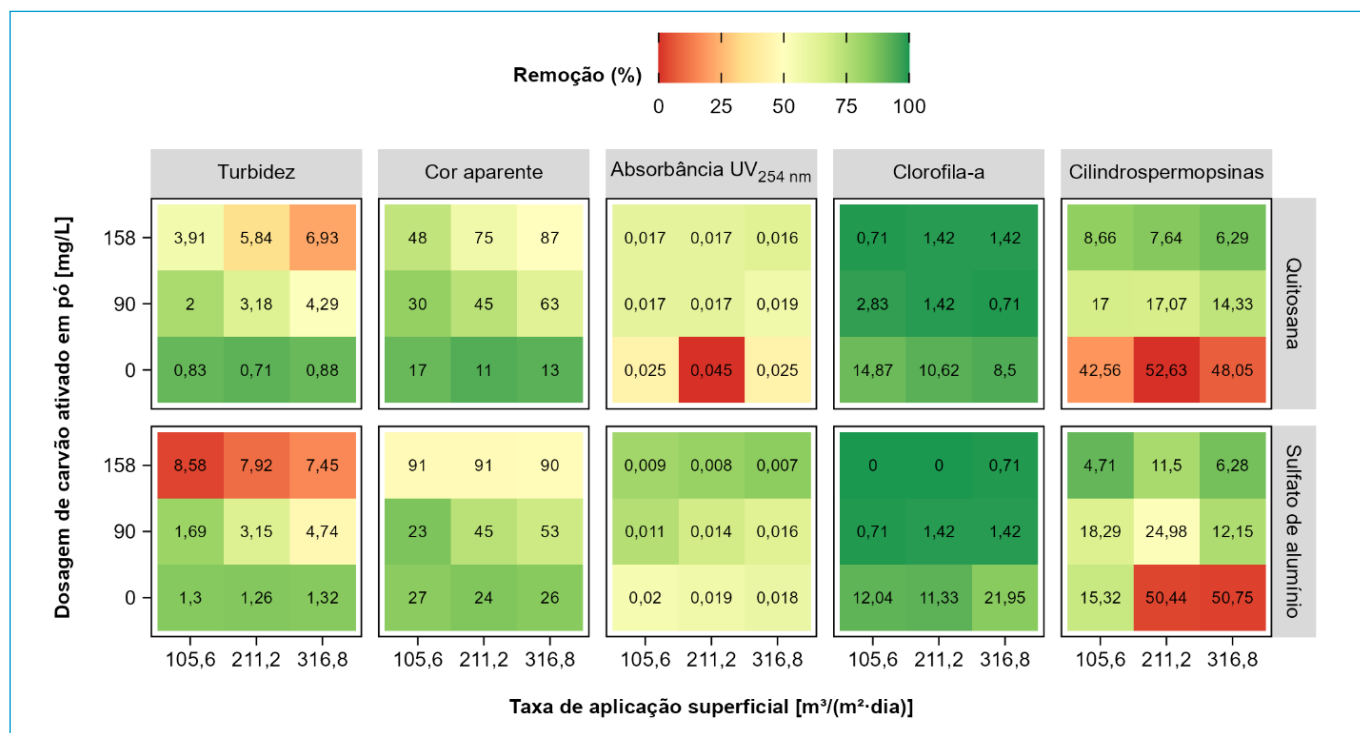


Figura 2 - Heatmap dos percentuais de remoção (escala de cores) e os residuais (valores no centro das células do heatmap) dos parâmetros de qualidade da água monitorados na avaliação da influência da taxa de aplicação superficial, da dosagem de carvão ativado em pó e do tipo de coagulante

superiores a 99,5% sempre que houve adição de CAP. Já a remoção de CYN aumentou com a dosagem de CAP, sendo mais eficiente a 158 mg·L⁻¹; mesmo assim, a concentração residual na água clarificada permaneceu acima do padrão de potabilidade brasileiro.

Os resultados dos ensaios com quitosana e com sulfato de alumínio mostraram um padrão comum. A dosagem de CAP aumentou a concentração de partículas em suspensão e impactou o processo de flotação, o que se traduziu na queda da eficiência de clarificação. Na ausência de CAP, a variação da TAS exerceu uma influência discreta sobre as remoções de turbidez e de cor aparente. Com o CAP, o aumento da TAS tendeu a reduzir progressivamente essas remoções, efeito compatível com o incremento de sólidos que passam a competir pela captura e pela ascensão das bolhas, conforme já relatado em estudos que combinaram pré-cloração, adsorção em CAP e flotação (Rosa, 2008).

A adição de CAP também favoreceu a redução de UV_{254 nm} e de CYN. Observou-se também um ganho adicional na remoção de clorofila-a quando o CAP foi aplicado, ainda que esse parâmetro represente majoritariamente a fração particulada de células de *R. raciborskii*. O aumento da dosagem de CAP resultou em incrementos na eficiência para esses parâmetros. Esse conjunto de resultados reforça a pertinência do uso combinado de FAD e adsorção, sobretudo para remover a fração extracelular de cianotoxinas.

Quando a TAS foi reduzida, a velocidade ascensional dos agregados floco-bolha também diminuiu, o que aumentou o tempo de interação e o tempo de residência

na coluna. Dessa forma, as bolhas de ar de menor diâmetro, que têm velocidades de ascensão inferiores às das bolhas maiores, conseguem alcançar a superfície com maior frequência. Como consequência, as menores TAS testadas resultaram em melhor desempenho para todos os parâmetros avaliados, sendo ainda mais evidente nos ensaios com maiores dosagens de CAP.

Embora as remoções tenham sido elevadas, os residuais de CYN permaneceram acima do valor de 1 µg·L⁻¹ estabelecido na Portaria GM/MS nº 888/2021 para água potável. Dessa forma, para atender ao padrão de potabilidade, recomenda-se ampliar o tempo de contato da água com o CAP, preferencialmente em unidade dedicada de adsorção, ou incorporar etapa complementar de tratamento, como a oxidação com cloro.

Em geral, os resultados indicam que a dosagem de CAP foi o fator que mais influenciou as remoções das substâncias dissolvidas, enquanto a variação da TAS exerceu papel secundário nesse conjunto de respostas. Em contrapartida, a TAS apresentou influência mais evidente sobre a clarificação, sobretudo na presença de CAP, o que se refletiu nas menores remoções de turbidez e de cor aparente.

A ANOVA de três fatores (Tabela 2) confirmou que a dosagem de CAP foi o principal determinante da eficiência de remoção, com diferenças estatisticamente significativas para todos os parâmetros ($p < 0,05$). Esses resultados foram condizentes com as tendências observadas e reforçam que o CAP, além de promover a remoção de contaminantes dissolvidos, influencia a eficiência global da clarificação, refletindo diretamente nos comportamentos de turbidez e cor aparente.

Tabela 2 – Resultados da ANOVA de três fatores para a identificação e a classificação dos efeitos individuais e combinados do tipo de coagulante, da taxa de aplicação superficial e da dosagem de carvão ativado em pó

Parâmetro	Efeito	Estatística F	Valor p	Significância (p < 0,05)	% da variação total
Clorofila-a	Dosagem de CAP	79,041	4,89×10 ⁻⁵	*	86,12
CYN	Dosagem de CAP	37,684	4,01×10 ⁻⁴	*	83,74
Turbidez	Dosagem de CAP	2106,819	2,87×10 ⁻⁹	*	82,26
Cor aparente	Dosagem de CAP	388,665	4,49×10 ⁻⁷	*	80,80
UV _{254 nm}	Dosagem de CAP	6,132	3,50×10 ⁻²	*	57,98

CAP: carvão ativado em pó.
Fonte: elaboração própria.

Avaliação da influência da taxa de recirculação, da dosagem de carvão ativado em pó e do tipo de coagulante

Nesta etapa, investigou-se a influência da TR, da dosagem de CAP e do tipo de coagulante mantendo a TAS fixa em 105,6 m³/(m²·dia). Esse valor foi selecionado a partir dos resultados da fase anterior por apresentar o melhor desempenho na remoção dos parâmetros de qualidade da água. Os resultados dos ensaios de flotação estão apresentados na Figura 3.

Nos ensaios com quitosana, a turbidez foi removida em cerca de 88% quando não houve adição de CAP, com pouca sensibilidade à variação da TR nas três condições avaliadas. Com 90 mg·L⁻¹ de dosagem de CAP, as eficiências diminuíram e houve melhor desempenho na TR de 10%, quando a remoção atingiu 77%. Ao aumentar a dose de CAP para 158 mg·L⁻¹, as remoções tornaram-se ainda menores, com valor máximo de 56% também na TR de 10%. A cor aparente acompanhou essa tendência, com os maiores percentuais registrados na ausência de CAP.

Diferentemente do comportamento observado na turbidez e na cor aparente, o processo forneceu maior eficiência na remoção de UV_{254 nm} na TR de 5% para todas as dosagens de CAP. Nessa TR, as remoções foram de 61, 77 e 89% para as dosagens de 0, 90 e 158 mg·L⁻¹, respectivamente.

A remoção de clorofila-a foi superior a 99% em todas as condições com adição de CAP, independentemente da TR. Na ausência de CAP, as remoções ficaram ao redor de 90%. Para CYN, o desempenho foi predominantemente dependente da presença de CAP, alcançando 67,5 e 87% para as dosagens de 90 e 158 mg·L⁻¹, respectivamente, com pouca influência da variação da TR. Sem CAP, foram registrados valores negativos nas TR de 5 e 15%, o que pode ser atribuído à incerteza do método ELISA e não ao aumento da concentração da toxina na água.

Com sulfato de alumínio, o comportamento foi similar ao observado com quitosana. Sem CAP, a remoção de turbidez aumentou discretamente com a TR, partindo de cerca de 80% na TR de 5% e alcançando aproximadamente 85% nas TR de 10 e 15%. Com 90 mg·L⁻¹ de dosagem de CAP, o melhor desempenho ocorreu na TR de 10%, enquanto

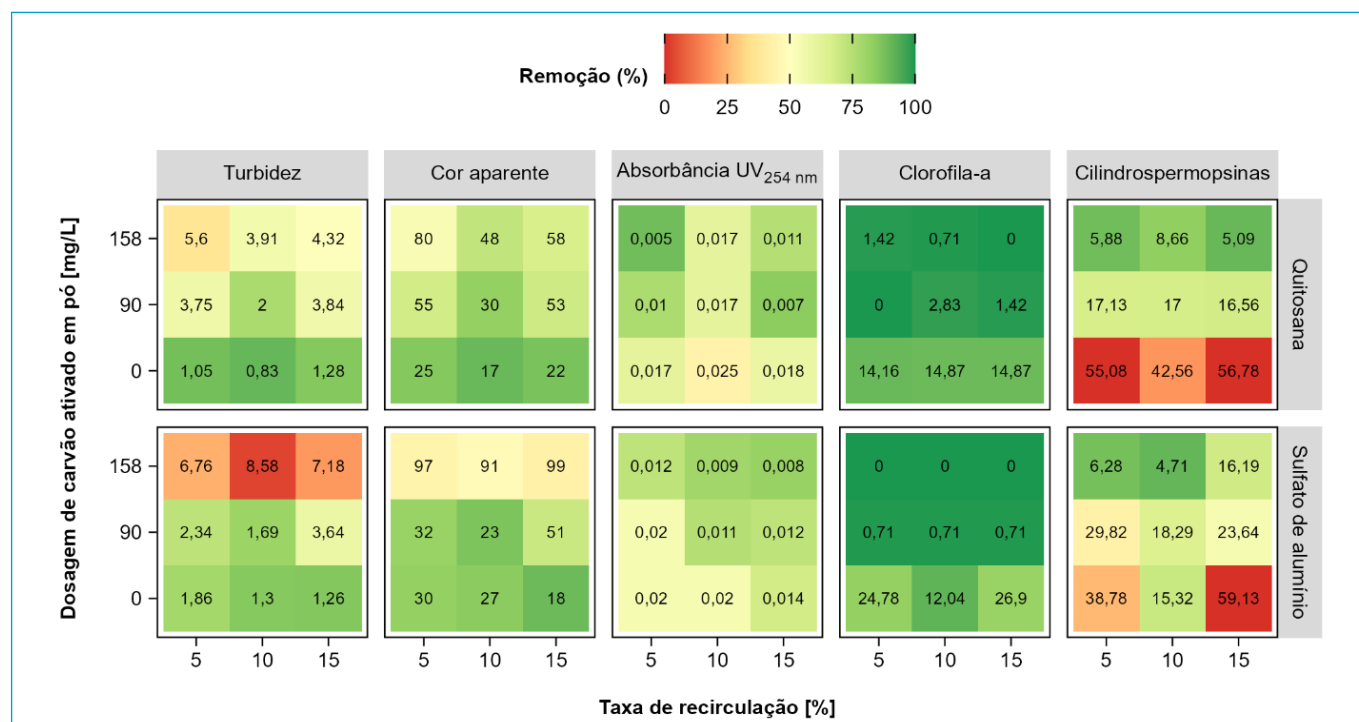


Figura 3 - Heatmap dos percentuais de remoção (escala de cores) e residuais (valores no centro das células do heatmap) dos parâmetros de qualidade da água na avaliação da influência da taxa de recirculação, da dosagem de carvão ativado em pó e do tipo de coagulante

a dosagem de 158 mg·L⁻¹ reduziu as eficiências em todas as condições. Para a cor aparente, os ensaios sem CAP e com 90 mg·L⁻¹ apresentaram resultados próximos nas TR de 5 e 10%; já a maior dose de CAP resultou novamente em menores remoções.

O aumento da dosagem de CAP favoreceu a remoção de UV_{254 nm}, principalmente nas TR de 10 e 15%, com remoções superiores a 80%. A remoção de clorofila-a se manteve acima de 99,5% em todas as condições com CAP. Já a remoção de CYN foi favorecida pelo uso do adsorvente, atingindo até 91% na TR de 10% quando aplicada a dosagem de 158 mg·L⁻¹.

De modo geral, para ambos os coagulantes, as TR de 10% proporcionaram os melhores resultados de remoção de turbidez, cor aparente e CYN, com destaque para as condições com adição de CAP. As três taxas avaliadas produziram remoções de turbidez compatíveis com a recomendação de 5,00 uT para água clarificada, conforme Di Bernardo e Paz (2008). No entanto, os ensaios sem CAP ou com 90 mg·L⁻¹ não alcançaram as maiores remoções de CYN, que ocorreram apenas com a dosagem de CAP de 158 mg·L⁻¹.

A influência da TR sobre o desempenho da flotação está coerente com o que descreve a literatura. Edzwald *et al.* (1992) apontam a existência de uma TR mínima necessária para assegurar a remoção efetiva de turbidez, com valor dependente da qualidade da água bruta. Bui, Nam e Han (2015) destacam que aumentos além desse patamar tendem a não produzir melhorias significativas. No sistema avaliado, a TR de 10% mostrou-se a condição mínima eficaz, pois o aumento para 15% não resultou em

melhorias apreciáveis nas remoções dos parâmetros de qualidade da água.

Conforme a Tabela 3, a análise de variância de três fatores confirmou a dosagem de CAP como o principal determinante dos comportamentos observados. Foi verificada diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) para clorofila-a, CYN, turbidez e cor aparente. Para UV_{254 nm}, o efeito da dosagem de CAP não foi estatisticamente significativo, o que indica que outros fatores podem ter exercido influência na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas. Esses resultados corroboram a interpretação de que a dosagem de CAP é determinante para a remoção de toxinas, enquanto a TR atuou sobretudo na otimização operacional sem alterar o comportamento geral do tratamento.

Mecanismos de remoção

No presente estudo, a remoção de células de *R. raciborskii* pode ser relacionada às etapas de coagulação, floculação e FAD. A coagulação reduz a estabilidade coloidal das células e filamentos e de partículas presentes, permitindo a aproximação e a formação de flocos. A floculação promove a formação e o crescimento dos flocos. Por último, na FAD, microbolhas de ar aderem aos flocos, formando aglomerados floco-bolha, com tendência ascensional e que se concentram no lodo flotado.

Os resultados obtidos indicam que, para a remoção de células, a etapa limitante do processo não esteve associada à separação física propriamente dita na FAD, mas sim à formação de flocos com características adequadas para, posteriormente, favorecer a captura por microbolhas.

Tabela 3 – Resultados da ANOVA de três fatores para a identificação e a classificação dos efeitos individuais e combinados do tipo de coagulante, da taxa de recirculação e da dosagem de carvão ativado em pó

Parâmetro	Efeito	Estatística F	Valor p	Significância (p < 0,05)	% da variação total
Clorofila-a	Dosagem de CAP	27,422	9,59×10 ⁻⁴	*	94,33
CYN	Dosagem de CAP	13,176	6,00×10 ⁻³	*	86,71
Turbidez	Dosagem de CAP	36,586	4,35×10 ⁻⁴	*	82,24
Cor aparente	Dosagem de CAP	29,98	7,53×10 ⁻⁴	*	80,24
UV _{254 nm}	Dosagem de CAP	4,395	6,70×10 ⁻²	ns	69,86

CAP: carvão ativado em pó; ns: sem diferença significativa.
Fonte: elaboração própria.

A literatura indica que, quando as condições de coagulação e floculação são otimizadas, a FAD é capaz de promover elevadas remoções de células de cianobactérias, sem evidências de lise celular significativa (Teixeira; Rosa, 2006a).

As variações de TAS e de TR não resultaram em aumentos proporcionais na remoção de clorofila-a (indicador da contagem de cianobactérias), sugerindo uma robustez nas faixas testadas para esses parâmetros. Esse comportamento indica que a limitação do processo pôde estar mais relacionada à eficiência da desestabilização na coagulação e à formação dos flocos do que aos parâmetros operacionais avaliados. Em sistemas de FAD, a eficiência depende da probabilidade de colisão, da adesão e da estabilidade do aglomerado floco-bolha. Flocos com dimensões reduzidas, baixa resistência mecânica ou com uma neutralização de cargas superficiais insuficiente podem não ser devidamente flotados, mesmo com TAS e TR que favoreçam uma adequada quantidade de bolhas e de tempo de flotação suficiente.

Estudos comparativos entre FAD e sedimentação têm mostrado que a eficiência da FAD depende das condições de coagulação e floculação, sendo influenciada pela presença de matéria orgânica natural, que aumenta a demanda de coagulante e pode dificultar a formação de flocos (Teixeira; Rosa, 2006b). Portanto, os resultados sugerem que a otimização do processo deve priorizar o controle das condições de coagulação e floculação, uma vez que, sob tais condições, a etapa de separação por FAD tende a ser eficiente.

A elucidação dos mecanismos de remoção de CYN foi separada para a fração intracelular e para a fração dissolvida. A toxina intracelular é removida quando os aglomerados floco-bolha, contendo células de *R. raciborskii*, são removidos. A fração dissolvida não é removida efetivamente na FAD e, portanto, é importante a combinação com adsorção em CAP.

A remoção de CYN e de outras substâncias dissolvidas inicia-se no momento da dosagem do CAP na água, permanecendo em contato com a matriz aquosa durante as etapas subsequentes de coagulação, floculação e FAD. Ao longo desse período, a adsorção na superfície sólida do CAP constitui o principal mecanismo de remoção,

caracterizado pela adesão das moléculas dissolvidas à estrutura porosa do CAP. Paralelamente ao processo de adsorção, as partículas de CAP suspensas passam pelas mesmas etapas descritas para as células. Dessa forma, as partículas de CAP carregadas com CYN e outras substâncias dissolvidas são retiradas da matriz de água junto ao lodo flotado.

Um dos principais limitantes para a adsorção de CYN identificado foi o tempo de contato que as etapas de coagulação, floculação e FAD permitiram entre o CAP e a fase líquida. Presume-se que maiores tempos de contato poderiam favorecer uma maior adsorção de CYN dissolvida, uma vez que o processo pode apresentar limitações cinéticas. Valencia-Cárdenas (2016) demonstrou que um CAP com características físico-químicas semelhantes, aplicado na dosagem de 50 mg·L⁻¹, com um tempo de contato de 1 hora, reduziu em aproximadamente 85% uma concentração inicial de CYN dissolvida de cerca de 70 µg·L⁻¹, em uma matriz de água natural. Dessa forma, evidencia-se a influência do tempo de contato e da dosagem de CAP na eficiência de remoção das substâncias dissolvidas.

A Figura 4 apresenta um esquema dos principais mecanismos elucidados neste estudo para remoção de células de *R. raciborskii* e de CYN no processo de coagulação, floculação e FAD combinado com adsorção em CAP. A remoção de células ocorre pela desestabilização de cargas na coagulação, na formação de flocos na floculação e posterior adesão de microbolhas aos flocos, promovendo sua ascensão e formação do lodo flotado, junto à fração intracelular de CYN. Paralelamente, a CYN dissolvida e outras substâncias orgânicas dissolvidas são removidas predominantemente por adsorção, que permanece em contato com a água ao longo de todas as etapas do tratamento. As partículas de CAP carregadas com os compostos adsorvidos são, por sua vez, incorporadas aos flocos e removidas por FAD, integrando o lodo formado na superfície.

Considerações gerais sobre os resultados

Os resultados experimentais e a literatura reforçam que os principais mecanismos atuantes nesse processo são complementares. A FAD (incluindo a coagulação e a floculação) é a etapa determinante para células e material particulado,

enquanto o CAP é determinante para a fração dissolvida de toxinas e matéria orgânica. Em estudos prévios (Teixeira; Rosa, 2006a; 2006b), remoções de clorofila-a (como indicativo de células de *Microcystis aeruginosa*) por coagulação/floculação/FAD atingiram percentuais entre 92 e 98% em matrizes de água com diferentes teores de matéria orgânica, corroborando o padrão observado neste trabalho (remoções de clorofila-a > 95%) e sustentando a interpretação de que TAS e TR, nas faixas avaliadas, atuaram sem influenciar significativamente a remoção de células. Oliveira (2005) também relatou melhor desempenho da FAD em relação à sedimentação sob condições ótimas de coagulação, com remoções médias de clorofila-a de 89%

na FAD. Isso ratifica que a FAD é uma técnica apropriada para a remoção de células de cianobactérias.

Por outro lado, para as cianotoxinas dissolvidas, a literatura indica que a remoção depende de outros processos diferentes do tratamento convencional. Ho *et al.* (2011) demonstraram que dosagens de CAP entre 25 e 50 mg·L⁻¹ conseguiram reduzir uma concentração de CYN de 20 µg·L⁻¹ para valores inferiores a 1 µg·L⁻¹, com um tempo de contato variando entre 30 e 60 minutos, que não foi determinante na eficiência de adsorção; enquanto Valencia-Cárdenas (2016) reportou que, em água natural, a concentração inicial de CYN dissolvida de 69,30 µg·L⁻¹ foi reduzida para 9,53 µg·L⁻¹, com uma dose de CAP de 50

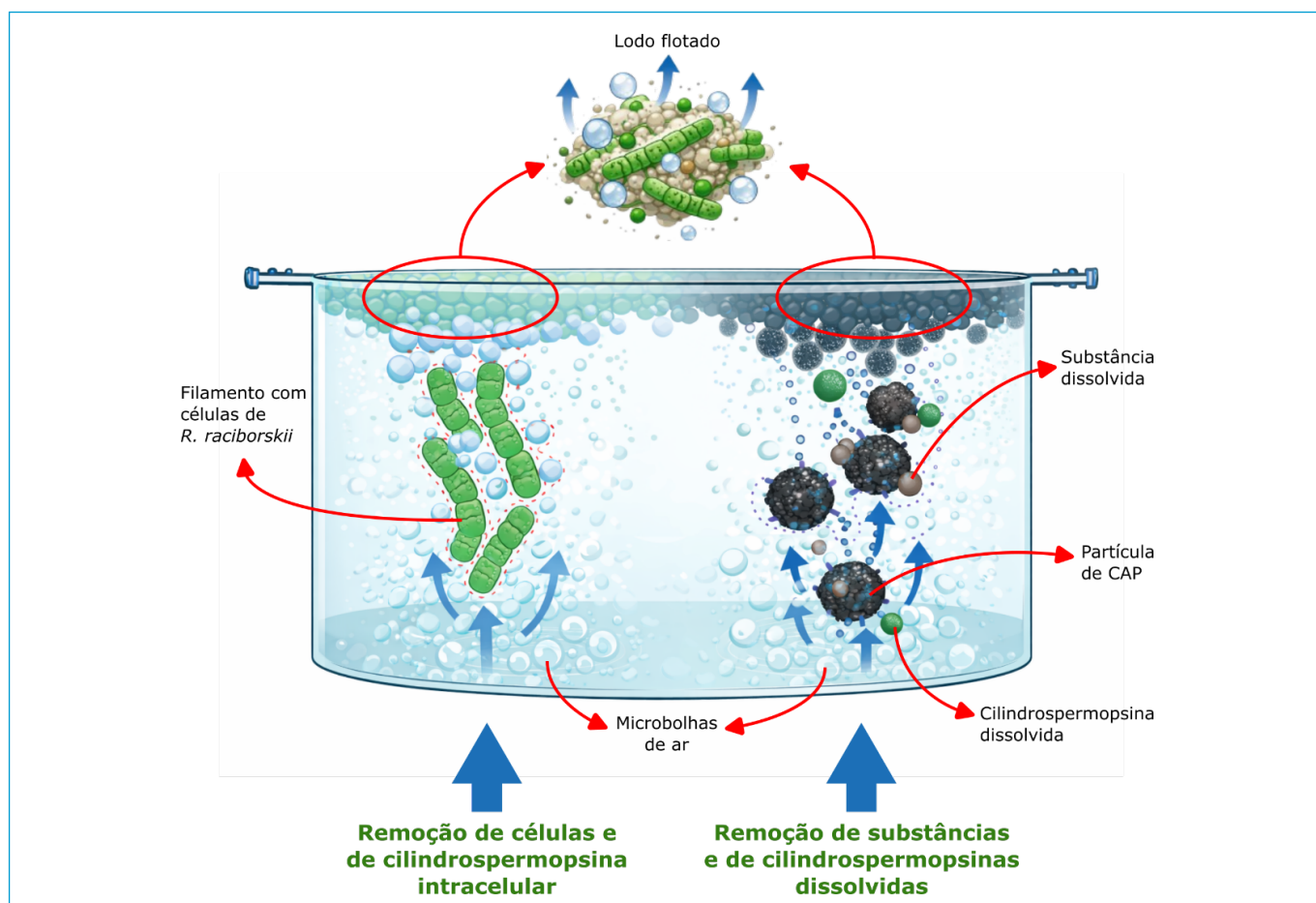


Figura 4 - Representação esquemática dos mecanismos envolvidos na remoção de células de *R. raciborskii* e CYN no processo combinado de flotação por ar dissolvido e adsorção em carvão ativado em pó. Após a dosagem do coagulante, ocorre a desestabilização das cargas superficiais das células e partículas suspensas, favorecendo a formação de flocos durante a floculação. Na etapa de flotação por ar dissolvido, microbolhas de ar aderem aos flocos formados, promovendo sua ascensão e formação do lodo flotado. A CYN intracelular é removida junto às células. Paralelamente, a fração dissolvida de CYN e outras substâncias orgânicas é removida predominantemente por adsorção na superfície do carvão ativado em pó. As partículas de carvão ativado em pó carregadas com compostos adsorvidos são incorporadas aos flocos e removidas por ascensão com as microbolhas, integrando o lodo flotado na superfície

mg·L⁻¹ com 1 hora de tempo de contato. Ambos os estudos evidenciam um efeito da matriz de água e da cinética sobre residuais de CYN.

Os resultados de estudos anteriores são coerentes com os resultados do presente estudo, em que um aumento da dosagem de CAP aumentou a remoção de CYN, mas sem atingir residuais inferiores a 1 µg·L⁻¹. Também foi possível auxiliar na interpretação da relação de compensação existente entre os parâmetros operacionais avaliados. O CAP acrescenta sólidos em suspensão e pode reduzir a eficiência de remoção de turbidez e cor aparente por FAD, fenômeno também discutido por Rosa (2008). Assim, além de aumentar a dose, a otimização do processo pode requerer um aumento do tempo de contato com o CAP ou a utilização de unidades de tratamento complementares, mantendo TAS e TR que minimizem a perda de eficiência da FAD por sobrecarga de sólidos.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo demonstram que o processo combinado de FAD e adsorção em CAP pode ser aplicado na remoção de células de *R. raciborskii* e de CYN no tratamento de água para consumo humano. Tanto a TAS quanto a TR não influenciaram de forma relevante a eficiência de remoção de clorofila-a, independentemente do coagulante utilizado. Em todas as condições avaliadas, as remoções de clorofila-a permaneceram acima de 95%, o que evidencia a robustez da flotação para a remoção de células.

As remoções de CYN e UV_{254 nm} dependeram da dosagem de CAP e foram pouco sensíveis às variações de TAS e de TR. A maior dosagem de CAP, 158 mg·L⁻¹, proporcionou as melhores eficiências, com remoções de CYN superiores a 85% sob várias condições operacionais. Esses

resultados destacam a importância da integração da adsorção para a remoção da fração extracelular das toxinas, uma vez que a FAD isolada não foi eficiente na remoção da CYN dissolvida.

As remoções de turbidez e de cor aparente foram influenciadas pela TAS, pela TR e pela dosagem de CAP. Maiores TAS e doses de CAP elevaram o teor de sólidos em suspensão e reduziram a eficiência da flotação, quando usados ambos os coagulantes. A TR de 10% ofereceu os melhores resultados, enquanto a TR de 15% não trouxe melhorias.

A análise estatística por ANOVA de três fatores confirmou a dosagem de CAP como o principal fator influente nas remoções de clorofila-a, CYN, turbidez e cor aparente. Esse resultado está de acordo com as observações experimentais e demonstra a relevância do CAP na eficiência do processo combinado.

Apesar de obter remoções elevadas, o residual de CYN na água clarificada permaneceu acima do valor de 1 µg L⁻¹ estabelecido no padrão de potabilidade vigente no Brasil. Para alcançar a conformidade com a legislação, recomenda-se ampliar o tempo de contato em unidades dedicadas à adsorção ou empregar outra técnica avançada complementar, de forma que se atenda ao padrão de qualidade.

Conclui-se que a associação entre FAD e adsorção em CAP, com quitosana ou sulfato de alumínio como coagulantes, é viável para enfrentar episódios de contaminação por cianobactérias e suas toxinas. A otimização operacional é ainda necessária para ajustar dosagens, TAS e TR às condições específicas de qualidade da água bruta, especialmente em cenários de ocorrência de florações no manancial de abastecimento.

REFERÊNCIAS

ABRAXIS. **Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Cylindrospermopsin in Water Samples**. 2014. Disponível em: <http://www.abraxiskits.com/wp-content/uploads/2015/02/Cylindrospermopsin-Insert-R021215.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.

ASSIS, R. 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. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 2006.

BARTRAM, Jamie; CARMICHAEL, Wayne W.; CHORUS, Ingrid; JONES, Gary; SKULBERG, Olav M. Introduction. *In*: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (eds.). **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London and New York: E & FN Spon, 1999. p. 12-24.

BOUVY, Marc; FALCÃO, Diogo; MARINHO, Mauro; PAGANO, Marc; MOURA, Ariadne. Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 23, p. 13-27, 2000.

BOUVY, Marc; MOLICA, Renato; OLIVEIRA, Simone de; MARINHO, Mauro; BEKER, Beatriz. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 20, n. 3, p. 285-297, 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 07 maio 2021.

BUI, Thi Thuy; NAM, Seong-Nam; HAN, Mooyoung. Micro-bubble flotation of freshwater algae: a comparative study of differing shapes and sizes. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 7, p. 1066-1072, 2015.

CRITTENDEN, John C.; TRUSSELL, R. Rhodes; HAND, David W. Gravity Separation. *In*: **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. Hoboken, US: Wiley, 2012. p. 641-725.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Campo Grande: RiMa, 2005. v. 1, 552 p.

DI BERNARDO, Luiz; SABOGAL-PAZ, Lyda Patricia. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos: LIDIBE LTDA, 2008. v. 1, 540 p.

EDZWALD, James K.; WALSH, John P.; KAMINSKI, Gary S.; DUNN, Howard J. Flocculation and Air Requirements for Dissolved Air Flotation. **Journal (American Water Works Association)**, v. 84, n. 3, p. 92-100, 1992.

FALCONER, Ian R. Toxic cyanobacterial bloom problems in Australian waters: risks and impacts on human health. **Phycologia**, v. 40, n. 3, p. 228-233, 2001.

FALCONER, Ian R.; HUMPAGE, Andrew R. Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins in Water Supplies: Cylindrospermopsins. **Environmental Toxicology**, v. 21, n. 4, 2006, p. 299-304. <https://doi.org/10.1002/tox.20194>

GARCÍA, Indiana. **Removal of Natural Organic Matter to reduce the presence of Trihalomethanes in drinking water**. 2011. Tese (Doutorado) – Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2011.

GREGORY, Ross; EDZWALD, James K. Sedimentation and Flotation. *In*: EDZWALD, J. K. (Ed.). **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p. 91-998.

HAANDE, Sigrid; ROHRLACK, Thomas; BALLOT, Andreas; RØBERG, Kjetil; BECK, Martin; WIEDNER, Claudia. Genetic characterisation of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) isolates from Africa and Europe. **Harmful Algae**, v. 7, n. 5, p. 692-701, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2008.02.010>

HO, Lionel; LAMBLING, Paul; BUSTAMANTE, Heriberto; DUKER, Phil; NEWCOMBE, Gayle. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2954-2964, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.014>

HO, Lionel; SLYMAN, Najwa; KAEDING, Uwe; NEWCOMBE, Gayle. Optimizing PAC and chlorination practices for cylindrospermopsin removal. **Journal - American Water Works Association**, v. 100, n. 11, p. 88-96, 2008. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2008.tb09776.x>

HUMPAGE, A. R.; FALCONER, Ian R. Oral Toxicity of the Cyanobacterial Toxin Cylindrospermopsin in Male Swiss Albino Mice: Determination of No Observed Adverse Effect Level for Deriving a Drinking Water Guideline Value. **Environmental Toxicology**, v. 18, n. 2, 2003, p. 94-103. <https://doi.org/10.1002/tox.10104>

MASHILE, Prudence Phodiso; DIMPE, Mogolodi K.; NOMNGONGO, Philiswa Nosizo. Application of waste tyre-based powdered activated carbon for the adsorptive removal of cylindrospermopsin toxins from environmental matrices: Optimization using response surface methodology and desirability function. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 7, p. 1-7, 2019.

NUSCH, Eberhard A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. **Archiv für Hydrobiologie-Beiheft Ergebnisse der Limnologie**, v. 14, p. 14-36, 1980.

OLIVEIRA, Jailma Marinho Bezerra. **Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por Meio de Sedimentação e de Flotação**: Avaliação em Escala de Bancada. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 2005.

PINTO FILHO, Antonio Carlos Teixeira. **Avaliação do potencial da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento para efluentes do processo de lodos ativados, de reatores UASB e de lagoas de alta taxa.** 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 1999, 164 p.

ROSA, Andrey Alexsandro. **Pré-cloração associada à adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

ROSADO, Lucas Taraleskof de Moraes. **Utilização do SISAGUA e SNIRH para avaliação da qualidade de água com foco em cianobactérias e cianotoxinas.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília, Brasília, 2022. 157 p.

TEIXEIRA, Margarida Ribau; ROSA, Maria João. 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, 2006a.

TEIXEIRA, Margarida Ribau; ROSA, Maria João. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 126-134, 2006b.

VALENCIA-CÁRDENAS, Daniel. **Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.** 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 2016. 132 p.