



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo**

**GIOVANNA MENDES RIBEIRO**

**REMOÇÃO DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO  
POR FILTRAÇÃO EM MEIO GRANULAR REVESTIDO  
COM NITRATO DE PRATA**

**CAMPINAS**  
**2017**

**GIOVANNA MENDES RIBEIRO**

**REMOÇÃO DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO  
POR FILTRAÇÃO EM MEIO GRANULAR REVESTIDO  
COM NITRATO DE PRATA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA GIOVANNA MENDES RIBEIRO E ORIENTADA PELO PROF. DR. RICARDO DE LIMA ISAAC.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

---

**CAMPINAS**

**2017**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 165490/2015-2

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

R354r Ribeiro, Giovanna Mendes, 1991-  
Remoção de microesferas de poliestireno por filtração em meio granular revestido com nitrato de prata / Giovanna Mendes Ribeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ricardo de Lima Isaac.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Tratamento de água. 2. Filtração. 3. Materiais granulares. 4. Cryptosporidium. I. Isaac, Ricardo de Lima, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Removal of polystyrene microspheres by filtration in granular media coated with silver nitrate

**Palavras-chave em inglês:**

Water treatment

Filtration

Granular materials

Cryptosporidium

**Área de concentração:** Saneamento e Ambiente

**Titulação:** Mestra em Engenharia Civil

**Banca examinadora:**

Ricardo de Lima Isaac [Orientador]

Alexandre Nunes Ponezi

José Euclides Stipp Paterniani

**Data de defesa:** 21-12-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E**  
**URBANISMO**

**REMOÇÃO DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO POR**  
**FILTRAÇÃO EM MEIO GRANULAR REVESTIDO COM**  
**NITRATO DE PRATA**

**Giovanna Mendes Ribeiro**

**Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**

Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac  
**Presidente e Orientador/FEC - UNICAMP**

Prof. Dr. Alexandre Nunes Ponezi  
**UNICAMP**

Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani  
**FEAGRI - UNICAMP**

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 21 de dezembro de 2017

*Dedico este trabalho aos meus amados pais, Giovanne e Marcia, irmã, Victória, e namorado, Eric.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, pelo apoio e dedicação que recebi todos esses anos e por me ensinarem valores que levarei para a vida toda, e à minha irmã, Victória, por estar sempre ao meu lado. Eu amo vocês.

Ao meu orientador Ricardo de Lima Isaac, pelo aprendizado, liberdade e confiança.

Aos técnicos Thiago Neves, Daniel Bueno e Fernando Candello do LABSAN, Leonardo Oriole do LMSE, Daniel Godoy do DPM, Fernanda Batista e Scarlet Pazini do CNPEM e Erika Padilha da Sabesp. Agradeço imensamente a cada um de vocês pela atenção e auxílio nos momentos cruciais da pesquisa.

Aos meus amigos que estiveram presentes e me incentivaram a finalizar o trabalho.

Ao Eric, pelas revisões do artigo e por ser essa pessoa maravilhosa que eu amo e admiro tanto.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida, e a todas as pessoas que de alguma forma tornaram esta pesquisa possível.

*“Não haverá borboletas se a vida não passar por longas e silenciosas metamorfoses” – Rubem Alves*

## RESUMO

Este estudo avaliou a eficiência da areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium*. O revestimento da areia com nitrato de prata diminuiu o potencial zeta da areia limpa de -25,3 mV para -13,3 mV no pH 8, aumentando a tendência de aderência das partículas carregadas negativamente. Os ensaios foram realizados em colunas com 10 mm de altura de areia e taxa de filtração constante de 30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia (0,0347 cm/s). A concentração inicial da suspensão foi da ordem de 1000 microesferas/ml com variação da força iônica de 1 mM, 10 mM e 100 mM de NaNO<sub>3</sub>. Em todos os ensaios a areia revestida com nitrato de prata removeu uma quantidade de microesferas igual ou superior à areia não revestida.

**Palavras-chave:** areia revestida, *Cryptosporidium*, filtração, microesferas, tratamento de água.

## ABSTRACT

The efficiency of silver nitrate coated sand in the removal of polystyrene microspheres as *Cryptosporidium* oocysts surrogates was evaluated. Coating the sand diminished the zeta potential from -25.3 mV to -13.3 mV at pH 8, increasing the tendency of adhesion of the negatively charged particles. The tests were performed on columns with 10 mm length of sand and constant filtration rate of 30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.day (0.0347 cm/s). The initial concentration of the suspension was 1000 microspheres/ml with ionic strength values of 1 mM, 10 mM and 100 mM NaNO<sub>3</sub>. In every test, silver nitrate coated sand removed an equal or greater amount of microspheres than uncoated sand.

**Keywords:** coated sand, *Cryptosporidium*, filtration, microspheres, water treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Box plot da remoção de oocistos de <i>C. parvum</i> e microesferas de poliestireno durante diferentes condições operacionais de filtração. ....	22
Figura 2 – Principais mecanismos de transporte na filtração de água. ....	26
Figura 3 – Modelo conceitual de aderência e desprendimento durante a filtração. ..	27
Figura 4 – Forças de interação entre partículas em uma suspensão. (a) Forças atrativas de van der Waals. (b) Forças repulsivas da dupla camada elétrica. ....	29
Figura 5 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (DCE).....	30
Figura 6 – Curva de energia potencial total de interação em função da distância entre duas partículas.....	32
Figura 7 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM-6010 LA. ....	37
Figura 8 – Sistema Zetasizer Nano ZS90.....	37
Figura 9 – Contador de partículas HIAC 9703+.....	38
Figura 10 – Banho de imersão da areia em 0,1 M de NaOH na proporção de 1 para 5 (m/v) por 24 horas.....	39
Figura 11 – Banho de imersão da areia em 0,1 M de HCl na proporção de 2 para 5 (m/v) por 24 horas.....	39
Figura 12 – Banho de imersão da areia em 0,2 M de AgNO <sub>3</sub> na proporção de 1 para 1 (m/v) por 24 horas em mesa agitadora.....	40
Figura 13 – Banho de imersão da areia em solução a 2% de Fixacor na proporção de 1 para 1 (m/v) por 1 hora em mesa agitadora. ....	41
Figura 14 – Areia revestida com nitrato de prata armazenada em recipiente fechado de vidro. ....	41
Figura 15 – Amostra de grãos de areia revestidos com nitrato de prata sobre fita de carbono.....	42
Figura 16 – Montagem experimental com 4 colunas de vidro conectadas a 4 reservatórios de vidro transformados em vasos de Mariotte. ....	45
Figura 17 – Colunas preenchidas com pedrisco e A-R à esquerda e A-N à direita. .	45
Figura 18 – Funil conectado à mangueira. ....	47
Figura 19 – Micrografias eletrônicas de varredura da A-R. (a) Aumento de 60x. (b) Aumento de 430x.....	51
Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura da A-R. (a) Aumento de 1900x. (b) Aumento de 6500x.....	52

Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura da A-R (Pontos 001 e 002). .....	53
Figura 22 – Espectros de EDS dos pontos marcados na Figura 21. (a) Ponto 001 com Ag, Al, Fe, C, O e Si. (b) Ponto 002 com C, O e Si. ....	54
Figura 23 – PZ da A-N e A-R por pH. ....	55
Figura 24 – $C/C_0$ por VP do ensaio 1. ....	58
Figura 25 – $C/C_0$ por VP do ensaio 2. ....	58
Figura 26 – $C/C_0$ por VP do ensaio 3. ....	59
Figura 27 – $C/C_0$ por VP do ensaio 1. ....	59
Figura 28 – $C/C_0$ por VP do ensaio 2. ....	60
Figura 29 – $C/C_0$ por VP do ensaio 3. ....	60
Figura 30 – Eficiência de remoção por concentração molar de $\text{NaNO}_3$ . ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempos de coleta das amostras filtradas. ....	49
Tabela 2 – PZ da A-N e A-R em diferentes valores de pH. ....	56
Tabela 3 – Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 1. ....	69
Tabela 4 – Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 2. ....	70
Tabela 5 – Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 3. ....	71

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 <i>Cryptosporidium</i> .....	19
3.1.1 Importância, epidemiologia e ocorrência no Brasil .....	19
3.1.2 Microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> .....	22
3.2 Filtração em meio granular .....	23
3.2.1 Mecanismos de filtração .....	25
3.2.2 Modelo de filtração .....	27
3.2.3 Propriedades das partículas dispersas em um fluido .....	28
3.2.4 Estudos anteriores sobre a remoção de microorganismos por filtração em meio granular revestido com compostos metálicos.....	33
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1 Instalações e equipamentos utilizados .....	36
4.2 Preparação e caracterização do meio granular.....	38
4.3 Preparação da suspensão de microesferas de poliestireno .....	42
4.4 Montagem, procedimentos experimentais e amostragem .....	44
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>50</b>
5.1 Caracterização do meio granular .....	50
5.2 Caracterização da suspensão de microesferas de poliestireno .....	56
5.3 Filtração em meio granular revestido com nitrato de prata .....	57
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>64</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>65</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>66</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estimou que 1,5 milhão de pessoas de países de baixa e média renda morreram de diarreia no ano de 2012. Desse total, 842 mil mortes podem ser atribuídas a condições inadequadas de água potável, saneamento e higiene, representando 58% do total de mortes por diarreia nesses países e 1,5% da incidência total de doenças. Aproximadamente 361 mil das mortes foram de crianças com menos de cinco anos de idade, correspondente a 5,6% das causas de morte nessa faixa etária (PRÜSS-USTÜN et al., 2014; WHO, 2014). Esses dados sugerem a importância de garantir a proteção da população contra patógenos de veiculação hídrica que podem causar doenças diarreicas, como o *Cryptosporidium* e a *Giardia*.

O patógeno *Cryptosporidium* provoca maior preocupação devido à sua ampla distribuição e ocorrência de surtos em várias partes do mundo (BALDURSSON; KARANIS, 2011), com potencial risco de vida para indivíduos imunodeprimidos (CDC, 2015), mas, principalmente, por seus oocistos serem menores, menos densos e mais resistentes que cistos de *Giardia*. Em comparação com cistos de *Giardia*, oocistos de *Cryptosporidium* podem sobreviver por longos períodos de tempo no ambiente, oferecem maior dificuldade de remoção por processos de separação como decantação (PÁDUA, 2009) e resistência a processos de desinfecção comumente utilizados no tratamento de água devido à sua parede tricamada (TUFENKJI et al., 2006). A OMS inclusive classificou o *Cryptosporidium* como um patógeno de referência para a avaliação da qualidade da água potável dada a sua capacidade em representar grupos de patógenos similares (PÁDUA, 2009; RYAN et al., 2016).

A transmissão comprovada de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* por meio do consumo de água tratada e distribuída por redes de abastecimento ressalta a importância de um controle rigoroso do sistema de tratamento de água para abastecimento (PÁDUA, 2009). Como os oocistos de *Cryptosporidium* sobrevivem em diferentes condições ambientais e são resistentes à desinfecção, a sua remoção por processos físicos torna-se necessária (SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000). A operação sob condições otimizadas da filtração em

meio granular funciona como uma barreira particularmente efetiva contra a passagem de *Cryptosporidium* para a água potável. Foram descritas na literatura remoções de *C. parvum* em escala real de 2-log (i.e., 99%) a mais de 4-log (i.e., 99,99%) de eficiência. Essa grande variação pode ser em parte explicada pelas diferenças nas condições operacionais e metodológicas, que podem afetar grandemente a remoção de oocistos por filtros (EMELKO, 2001).

Os mecanismos de remoção de partículas por filtração são complexos e influenciados pelas características físicas e químicas das partículas e do meio filtrante, taxa de filtração, características químicas da água e modo de operação do filtro (YAO; HABIBIAN; O'MELIA, 1971; AMIRTHARAJAH, 1988; GINN; AMIRTHARAJAH; KARR, 1992; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; MOORE; RODRIGUEZ-LORENZO; HIRSCH, 2015). As partículas se movem através de poros que são de 100 a 1000 vezes maiores que o seu tamanho e devem ser transportadas para a proximidade da superfície dos grãos do filtro para serem retidas. À medida que as partículas são retidas, estas tendem a acumular e funcionar como coletores adicionais (AMIRTHARAJAH, 1988).

Oocistos de *Cryptosporidium* possuem carga elétrica superficial negativa na faixa de pH das fontes de água natural (entre 7 e 9), assim como o meio filtrante granular, de modo que a remoção de oocistos por filtração sem condicionamento químico é dificultada pela repulsão eletrostática com a superfície do meio filtrante (SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000) e a suspensão permanece estável a menos que as características sejam alteradas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Foi verificado que o revestimento do meio filtrante granular (areia) com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio pode melhorar a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* da água (SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000; ABUDALO et al., 2010).

No presente estudo investigou-se assim a eficiência da areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium* em diferentes condições da qualidade da água quanto à força iônica (FI), com base na hipótese de que o revestimento da areia com nitrato de prata poderia promover maior atração eletrostática entre as partículas e o meio filtrante quanto maior a FI. Adicionalmente, o nitrato de prata

ainda apresenta excelente ação antimicrobiana, geralmente associada à liberação de íons de prata como mecanismo antimicrobiano predominante (ZHANG; HU; DENG, 2016; CAMERON et al., 2016). As microesferas de poliestireno são indicadores quantitativos confiáveis de oocistos de *Cryptosporidium* durante a filtração (EMELKO; HUCK; DOUGLAS, 2003; EMELKO; HUCK, 2004) e se destacam pelo menor custo associado, ausência de risco à saúde e maior facilidade de manipulação e enumeração.

## 2 OBJETIVO

O presente estudo, desenvolvido em escala de laboratório, teve por objetivo:

Avaliar a eficiência da areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium*.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na primeira parte deste capítulo é apresentada a importância sanitária do *Cryptosporidium*, patógeno de referência para a avaliação da qualidade da água para consumo humano. Na segunda parte são destacados a filtração em meio granular, principal barreira sanitária para a retenção deste e de outros patógenos em Estações de Tratamento de Água (ETA), e os principais trabalhos científicos diretamente relacionados ao tema da pesquisa.

#### 3.1 *Cryptosporidium*

Dentre os microrganismos patogênicos oportunistas e de interesse emergente, destaca-se o protozoário denominado *Cryptosporidium*, cuja ocorrência, pelas razões a seguir descritas, tem exigido uma maior eficiência dos processos físico-químicos e operações unitárias de uma ETA convencional para a sua remoção.

##### 3.1.1 Importância, epidemiologia e ocorrência no Brasil

*Cryptosporidium* é um protozoário patogênico capaz de infectar homens, animais domésticos e selvagens (mamíferos, aves, peixes, marsupiais, répteis e anfíbios) (ZAHEDI et al., 2016), sendo transmitido via rota fecal-oral, tanto pela ingestão de água e alimentos contaminados quanto pelo contato direto de pessoa para pessoa e disseminação zoonótica (THOMPSON; KOH; CLODE, 2016). Esse protozoário causa a doença diarreica criptosporidiose, com potencial risco de vida em indivíduos imunodeprimidos (CDC, 2015). No período de 2004 a 2010, o *Cryptosporidium* spp. foi o agente etiológico de 60,3% dos surtos parasitários transmitidos pela água reportados no mundo, contra 35,2% dos casos provocados pela *Giardia lamblia* e 4,5% por outros protozoários (BALDURSSON; KARANIS, 2011).

A OMS classificou o *Cryptosporidium* como um patógeno de referência para a avaliação da qualidade da água potável. Isso se deve à dificuldade de remoção e controle e à alta incidência de doenças provocadas pelo *Cryptosporidium*. São chamados patógenos de referência aqueles capazes de representar grupos de patógenos similares, possibilitando minimizar a coleta de informações para atestar a qualidade da água (PÁDUA, 2009; RYAN et al., 2016). Não existe nenhuma vacina contra o *Cryptosporidium* e as atuais opções de tratamento para a criptosporidiose são limitadas ao medicamento antiparasitário nitazoxanida, exibindo moderada eficácia em indivíduos imunodeprimidos e crianças e nenhuma eficácia em indivíduos com HIV (RYAN et al., 2016; THOMPSON; KOH; CLODE, 2016).

Uma ampla gama de espécies de *Cryptosporidium* foi identificada em água potável, águas pluviais, fluxo de sedimentos, águas residuárias e água do mar em diferentes localizações geográficas (ZAHEDI et al., 2016). As espécies *C. parvum* e *C. hominis* são as responsáveis pela maioria das infecções no homem, apesar de em alguns países o *C. meleagridis* prevalecer tanto quanto o *C. parvum* (RYAN et al., 2016). A dose requerida de *C. hominis* para causar infecção em 50% dos sujeitos experimentais ( $ID_{50}$ ) foi estimada em 10 oocistos em homens saudáveis quando considerada a definição clínica de infecção e 83 oocistos quando considerada a definição microbiológica. A definição clínica de infecção considera a eliminação de oocistos com ou sem diarreia, enquanto que a microbiológica considera a diarreia com ou sem a detecção de oocistos (CHAPPELL et al., 2006).

Oocistos de *C. parvum* podem se desenvolver com paredes finas ou grossas no hospedeiro. Acredita-se que oocistos de parede fina permaneçam dentro do hospedeiro e iniciem a autoinfecção, enquanto que oocistos de parede grossa são liberados pelas fezes no ambiente, podendo infectar outros hospedeiros. Oocistos de parede grossa exibem impressionante rigidez e elasticidade, atribuídas à parede tricamada de aproximadamente 40 nm de espessura formada principalmente por glicoproteínas, glicolipídios e lipoproteínas. Essas características conferem ao oocisto elevada resistência aos processos usuais de desinfecção (cloração) durante o tratamento de água e coloca em risco a proteção da população que consome água de ETA que apresentam deficiências operacionais e de controle do processo de filtração (TUFENKJI et al., 2006).

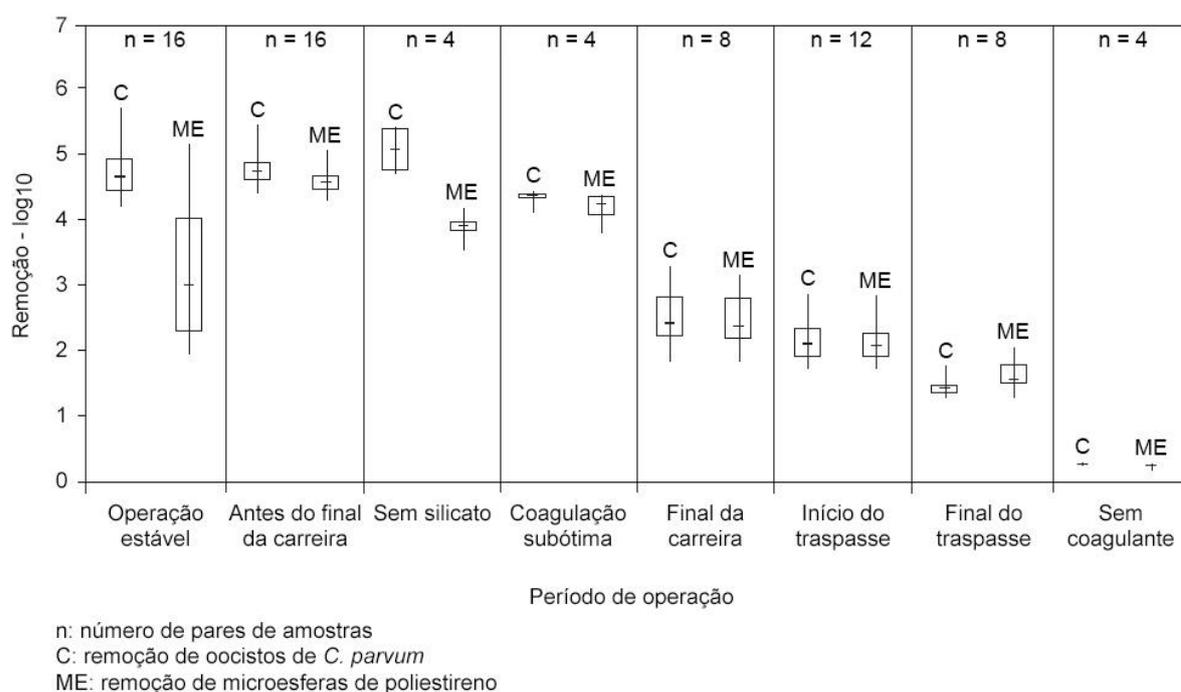
Surto de criptosporidiose têm sido documentados na América do Norte e no Reino Unido, com destaque ao maior surto em Milwaukee, nos Estados Unidos, em 1993. Mais de 400.000 pessoas foram infectadas e 87 pacientes imunodeprimidos morreram, tornando esse o maior surto de doenças de veiculação hídrica documentado nos Estados Unidos (EMELKO, 2001; TUFENKJI et al., 2006). Apesar de nenhum surto de criptosporidiose ter sido documentado no Brasil, os dados podem estar subnotificados, visto que a investigação de protozoários não é praticada como rotina nos laboratórios clínicos e de análises ambientais do país (CANTUSIO NETO et al., 2010). O surto em Milwaukee e outros surtos ocasionais ocorreram a partir de ETA em acordo com os padrões de qualidade da água, evidenciando a fragilidade dos processos de tratamento e normas padronizadas e a necessidade de pesquisas tecnológicas no setor (EMELKO, 2001; TUFENKJI et al., 2006).

Oocistos de *Cryptosporidium* são constantemente detectados em amostras ambientais ao redor do mundo. No período de 2005 a 2006, foram coletadas 8 amostras de água bruta do Rio Atibaia no ponto de recebimento da ETA de Campinas. Oocistos de *Cryptosporidium* estavam presentes em 62,5% das amostras nas concentrações de 15–60 oocistos/l (CANTUSIO NETO et al., 2010). Em outro estudo, foram coletadas 13 amostras de água bruta e 12 amostras de água potável no período de 2008 a 2009 na região sudeste do Brasil. Oocistos de *Cryptosporidium* estavam presentes em 7,6% das amostras de água bruta até a concentração de 0,1 oocistos/l e em 25% das amostras de água potável até a concentração de 0,01 oocistos/l. Mesmo presente em baixas concentrações, os autores enfatizaram a necessidade de monitorar organismos patogênicos nas águas bruta e potável (RAZZOLINI; SANTOS; BASTOS, 2010). Em ambos os estudos os autores atribuíram a presença de oocistos de *Cryptosporidium* na água à existência de fontes de contaminação (CANTUSIO NETO et al., 2010; RAZZOLINI; SANTOS; BASTOS, 2010).

### 3.1.2 Microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium*

O custo elevado, os riscos à saúde e a dificuldade de manipulação de oocistos viáveis torna desejável o estabelecimento de um parâmetro substituto quantitativamente confiável para avaliação da remoção por filtração em meio granular de oocistos de *Cryptosporidium*. Oocistos inativados de *Cryptosporidium* têm sido utilizados como substitutos de oocistos viáveis em muitas avaliações de desempenho, porém apresentam cargas superficiais diferentes dos oocistos vivos, afetando diretamente na sua remoção por filtração (EMELKO; HUCK, 2004). Emelko e Huck (2004) investigaram em escala piloto a utilização de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto potencial de oocistos de *Cryptosporidium* em diferentes condições operacionais de filtração. Oocistos e microesferas apresentaram resultados de remoção normalmente semelhantes durante as diferentes condições operacionais (Figura 1).

**Figura 1** – Box plot da remoção de oocistos de *C. parvum* e microesferas de poliestireno durante diferentes condições operacionais de filtração.



Fonte: adaptado de Emelko e Huck (2004).

No caso das condições de operação estável e sem silicato houve um desvio das tendências globais, associado a dados obtidos em investigações realizadas em outro período. Esses resultados sugerem a utilização de microesferas de poliestireno como indicadores quantitativos de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em ensaios de filtração. Entre as vantagens dessa substituição destacam-se o menor custo associado, a ausência de risco à saúde e a maior facilidade de manipulação e enumeração (EMELKO; HUCK; DOUGLAS, 2003; EMELKO; HUCK, 2004).

### 3.2 Filtração em meio granular

As tecnologias de tratamento de água para abastecimento são classificadas como convencionais quando incluem as etapas tradicionais do processo, como coagulação, floculação, decantação e filtração. Apesar da predominância do tratamento convencional no Brasil, tecnologias não convencionais como a filtração direta ascendente e descendente, a dupla filtração e a filtração lenta ou filtração em múltiplas etapas vêm se difundindo cada vez mais. Nas ETA de ciclo completo, os filtros retêm parte do material não removido nos decantadores ou flotadores, enquanto que naquelas com filtração direta, os filtros são a única unidade para retenção do material em suspensão. Em linhas gerais, as tecnologias de tratamento podem ser divididas nas que se baseiam em filtração rápida ou filtração lenta. As alternativas de filtração direta ascendente e descendente e de dupla filtração se inserem na filtração rápida, cujas etapas fundamentais para a clarificação da água são a coagulação, a floculação e a filtração. Na filtração lenta, a etapa básica é a filtração, sendo dispensável o uso de coagulantes. Em ambos os casos, a filtração pode ou não ser precedida de outros processos de clarificação (DI BERNARDO, 2003).

O processo de filtração consiste na remoção de partículas em suspensão e coloidais e de microorganismos presentes na água através de um meio poroso (DI BERNARDO, 2003). Estudos têm demonstrado considerável eficácia da filtração rápida em meio granular como barreira contra o *Cryptosporidium* (EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005). Cabe reforçar a importância da filtração no tratamento de água, pois geralmente essa é a última etapa de clarificação antes do processo de desinfecção (DI BERNARDO, 2003). Os mecanismos de remoção de partículas por

um filtro são complexos e influenciados pelas características físicas e químicas das partículas e do meio filtrante, taxa de filtração (i.e., velocidade com que a água passa pelo meio filtrante), características químicas da água e modo de operação do filtro. Como as partículas se movem por poros de 100 a 1000 vezes maiores que o seu tamanho, essas precisam ser transportadas para as proximidades da superfície dos grãos do filtro (coletores) para serem retidas. À medida que as partículas são retidas, essas tendem a se acumular e funcionar como coletores adicionais (AMIRTHARAJAH, 1988).

No Brasil, a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) reconhece a importância da filtração na garantia de água microbiologicamente segura e estabelece como um dos requisitos para potabilidade que águas provenientes de mananciais superficiais sejam submetidas ao processo de filtração. Essa Portaria dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Estabelece o valor máximo permitido para 95% das amostras mensais de 0,5 uT para água filtrada por filtração rápida e 1,0 uT para água filtrada por filtração lenta. Se identificada média geométrica anual de *Escherichia coli*/100 ml  $\geq$  1000, devem ser monitorados cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* nos pontos de captação de água. Quando a média aritmética da concentração de oocistos de *Cryptosporidium* for  $\geq$  3 oocistos/l, recomenda-se a obtenção de efluente em filtração rápida com valor de turbidez  $\leq$  0,3 uT em 95% das amostras mensais ou uso de processo de desinfecção que comprovadamente alcance a mesma eficiência de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*.

Conhecer as características da qualidade da água bruta do manancial permite uma melhor avaliação dos riscos químicos e microbiológicos, que nem sempre estão refletidos nos parâmetros de qualidade da água, e escolha da tecnologia de tratamento que garantirá água segura para o consumo humano. Um exemplo são as bactérias do grupo coliforme utilizadas para caracterizar a qualidade microbiológica da água que, no entanto, não funcionam como bons indicadores para a presença de cistos de protozoários na água; por isso a importância dos levantamentos sanitários na bacia hidrográfica e das informações sobre as práticas de proteção do manancial. Atualmente, é amplamente reconhecido o conceito de múltiplas barreiras de proteção no sistema de tratamento de água, onde o número de etapas

independentes determina o grau de confiabilidade do sistema. Um sistema de tratamento com uma eficiência de 4-log (i.e., 99,99%) na remoção ou inativação de patógenos é menos confiável do que um sistema com duas etapas, cada uma com uma eficiência de 2-log (i.e., 99%). Isso porque a probabilidade do sistema com duas etapas enfrentar uma falha total é menor do que o sistema com uma única etapa (DI BERNARDO, 2003).

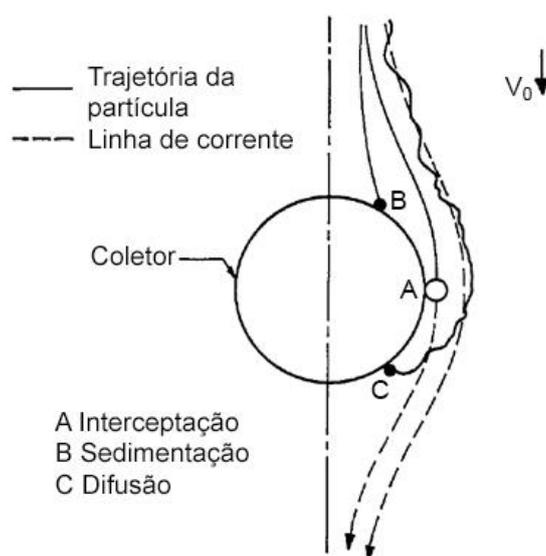
### 3.2.1 Mecanismos de filtração

Oocistos de *Cryptosporidium* tendem a ser removidos em processos de clarificação da água pelos mesmos mecanismos que outras partículas em suspensão (PÁDUA, 2009). A eficiência de remoção de partículas por filtração em meio granular envolve os mecanismos de transporte, aderência (*attachment*) e desprendimento (*detachment*). A aderência da partícula ao meio granular ou às partículas retidas previamente depende das propriedades da superfície desses materiais e das interações eletrostáticas, forças de van der Waals e interações químicas. Quando as forças hidrodinâmicas sobre a partícula aderida excedem as forças adesivas, as partículas são desprendidas e transportadas com a corrente, possivelmente readirindo em profundidades inferiores ou passando através do filtro (traspasse). A chegada de outras partículas também pode contribuir para o desprendimento. Em caso da taxa de filtração constante, as forças hidrodinâmicas superam as adesivas devido ao aumento da velocidade de escoamento da água entre os poros, provocado pela retenção de partículas. Os mecanismos de aderência e desprendimento ocorrem simultaneamente nas camadas filtrantes que atingem a saturação de partículas depositadas (AMIRTHARAJAH, 1988; EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005).

Os mecanismos de transporte são descritos como difusão, sedimentação, interceptação (Figura 2), ação hidrodinâmica e impacto inercial (AMIRTHARAJAH, 1988). Difusão e sedimentação são os mecanismos de transporte dominantes durante a filtração de água em ETA convencional. A combinação desses mecanismos produz uma eficiência mínima de transporte para partículas com tamanho da ordem de 1  $\mu\text{m}$  nas condições usuais de filtração em ETA; oocistos de *Cryptosporidium* se encontram geralmente na faixa de 3–6  $\mu\text{m}$  de diâmetro, próximo

da eficiência mínima de transporte (AMIRTHARAJAH, 1988; EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005). No transporte por difusão, as partículas não seguem uma linha de corrente, mas se movimentam aleatoriamente devido às colisões com as moléculas de água, chamado de movimento browniano. Esse mecanismo se torna mais importante para partículas com tamanho médio  $< 1 \mu\text{m}$ , à medida que se aproximam do tamanho da molécula de água. O mecanismo de sedimentação ocorre devido à força da gravidade e à velocidade de sedimentação da partícula, resultando no movimento da partícula pelas linhas de corrente até o grão coletor. Esse mecanismo predomina na remoção de partículas  $> 1 \mu\text{m}$ . A densidade da partícula e temperatura desempenham papéis importantes nesse caso. O mecanismo de interceptação ocorre quando a partícula se move ao longo de uma linha de corrente suficientemente perto do coletor, permitindo a sua aderência ao grão. Esse mecanismo é favorecido quando as linhas de corrente estão a uma distância inferior à metade do tamanho das partículas, por isso se torna mais importante com o aumento do tamanho da partícula. Os mecanismos de ação hidrodinâmica e de impacto inercial não apresentam importância no processo de filtração, pois se aplicam a partículas maiores (AMIRTHARAJAH, 1988; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

**Figura 2** – Principais mecanismos de transporte na filtração de água.

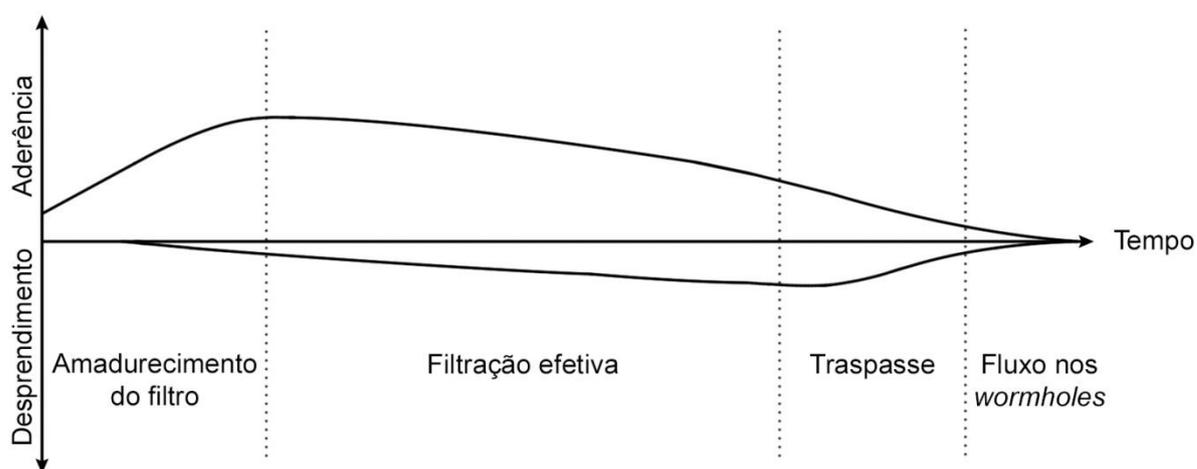


Fonte: adaptado de Yao, Habibian e O'Melia (1971).

### 3.2.2 Modelo de filtração

Ginn, Amirtharajah e Karr (1992) propuseram um modelo conceitual consistente de filtração para taxa de filtração e concentração afluentes constantes (Figura 3). A primeira fase do modelo é o amadurecimento (*ripening*) do filtro, onde ocorre o aumento da aderência de partículas que passam a atuar como coletores. A segunda fase é a filtração efetiva. Com o aumento da velocidade de escoamento provocado pela redução do espaço intersticial entre os grãos do meio filtrante, a aderência de partículas começa a diminuir, porém ainda é suficiente para remover parte das partículas afluentes. A terceira fase é o traspasse (*breakthrough*), identificado pelo aumento da turbidez do efluente, onde a aderência continua a diminuir e o desprendimento aumenta. Começam a se formar passagens tubulares preferenciais (*wormholes*) de fluxo, resultando na diminuição significativa da aderência de partículas nessas passagens. O desprendimento atinge o pico e começa a diminuir devido à contínua concentração de fluxos nas passagens onde ocorre pouca deposição de partículas. Após o traspasse, na quarta e última fase, as passagens preferenciais começam a dominar, exaurindo a capacidade filtrante do meio. Neste momento, não ocorre mais aderência ou desprendimento e a turbidez e concentração de partículas do efluente se aproximam rapidamente dos valores afluentes (GINN; AMIRTHARAJAH; KARR, 1992; EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005).

**Figura 3** – Modelo conceitual de aderência e desprendimento durante a filtração.



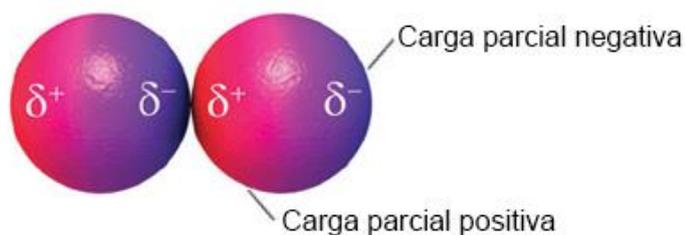
Fonte: adaptado de Ginn, Amirtharajah e Karr (1992).

### 3.2.3 Propriedades das partículas dispersas em um fluido

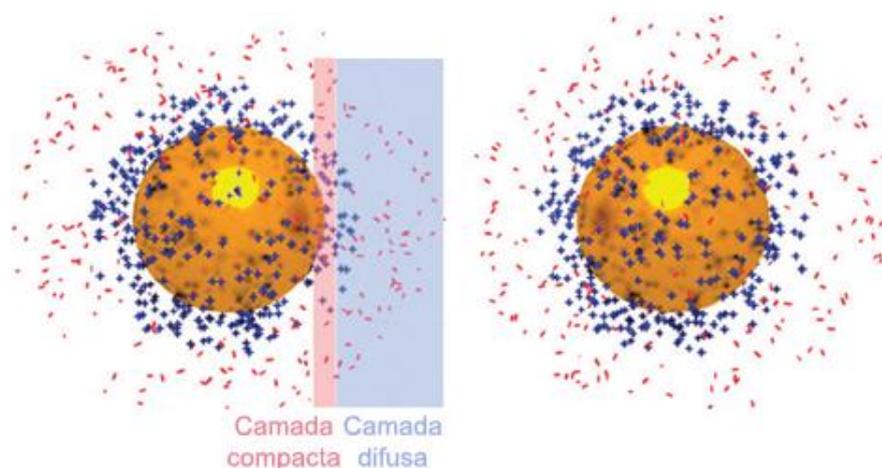
Para entender o mecanismo de aderência dos oocistos aos grãos coletores é preciso entender sobre a estabilidade das suspensões. Uma suspensão é dita estável quando as partículas se encontram dispersas em solução e instável quando se encontram agregadas. No geral, as impurezas apresentam-se com carga negativa na água, impedindo a aproximação uma das outras e mantendo a suspensão estável caso suas características não sejam alteradas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A estabilidade de uma suspensão depende do balanço entre as forças de atração de van der Waals, de repulsão devido à carga superficial das partículas e estéricas, que dependem da adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas. As forças atrativas resultam da interação de dipolos induzidos, instantâneos ou permanentes, desestabilizando a suspensão, porém são repelidas pela dupla camada elétrica (DCE) que se forma ao redor da partícula e estabiliza a suspensão (Figura 4). (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; MOORE et al., 2015).

**Figura 4** – Forças de interação entre partículas em uma suspensão. (a) Forças atrativas de van der Waals. (b) Forças repulsivas da dupla camada elétrica.

(a)



(b)

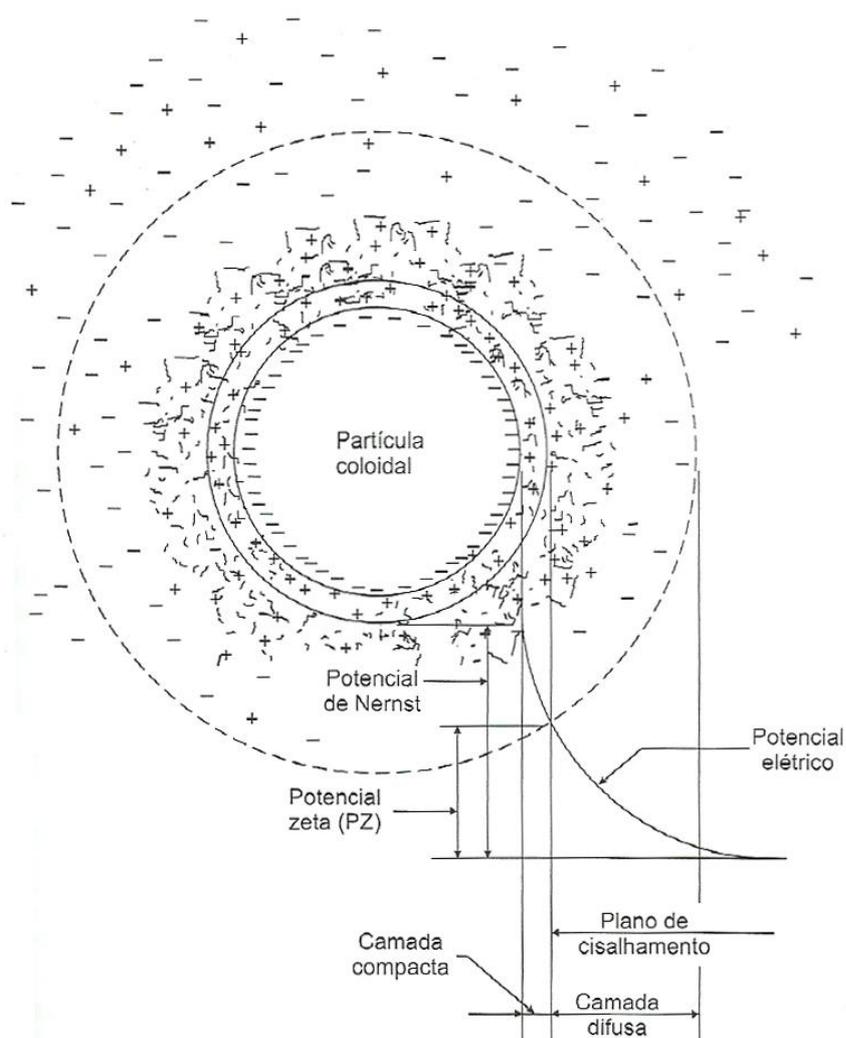


Fonte: adaptado de Moore, Rodriguez-Lorenzo, Hirsch et al. (2015).

O movimento browniano sobre as partículas provoca um balanço com os íons de carga contrária (contra-íons) presentes na água, mantendo a neutralidade elétrica do sistema. Os contra-íons podem se movimentar livremente no fluido, pois não são adsorvidos na superfície da partícula, embora sejam atraídos eletrostaticamente. O resultado é uma camada rígida, denominada camada compacta. Ao redor da camada rígida encontra-se uma outra camada, composta por íons distribuídos difusamente que atuam como uma barreira à aproximação de outras partículas. Essa camada corresponde à camada difusa, iniciando-se após a camada compacta (plano de Stern) e estendendo-se até o interior da solução. O conjunto dessas duas camadas forma a DCE (Figura 5) (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

A distribuição de íons a partir da superfície da partícula até o interior da solução gera diferentes potenciais elétricos, que diminuem com a distância (potencial de Nernst); o potencial elétrico decresce linearmente a partir da superfície da partícula até o plano de Stern e então exponencialmente até próximo de zero na camada difusa (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A caracterização da carga superficial das partículas é comumente realizada em termos do potencial zeta (PZ), ou potencial eletrocinético, correspondente à diferença de potencial elétrico entre o plano de cisalhamento, interface do líquido que acompanha a partícula em movimento, com o líquido independente (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

**Figura 5** – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (DCE).

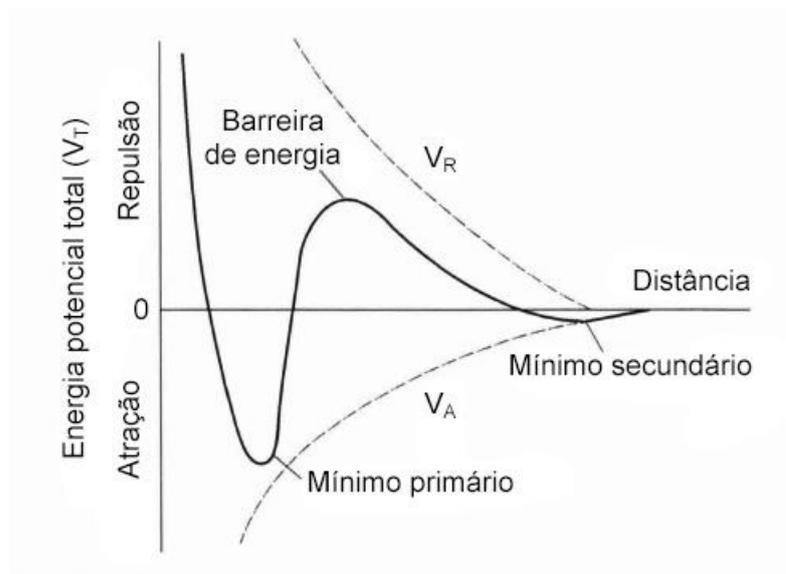


Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005).

Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek desenvolveram uma teoria quantitativa para descrever a interação entre as partículas em função da distância entre si, conhecida como teoria DLVO. Essa teoria utiliza a sobreposição das forças atrativas e repulsivas para prever a estabilidade da suspensão, que aumenta com o aumento da carga superficial líquida. A carga superficial de partículas anfóteras depende do pH da suspensão, sendo que para valores de pH próximos do ponto de carga zero das partículas, a carga superficial tende a ser neutra. Como consequência, a repulsão causada pela DCE diminui a favor das forças atrativas, promovendo a agregação (MOORE et al., 2015).

A energia potencial total de interação ( $V_T$ ) entre duas partículas resulta da soma da energia de repulsão ( $V_R$ ) com a energia de atração ( $V_A$ ) (Figura 6). A energia de repulsão diminui exponencialmente com a distância, enquanto que a de atração diminui com o inverso da distância, de forma que a atração de van der Waals predomina para curtas e longas distâncias e a repulsão da DCE predomina para distâncias intermediárias. Conforme a distância diminui, a energia de atração atinge o mínimo primário, no qual ocorre a agregação das partículas e desestabilização da suspensão. Em distâncias extremamente pequenas, as nuvens eletrônicas começam a se sobrepor (repulsão de Born), resultando no aumento acentuado da energia de repulsão. Quando a distância é suficientemente grande, a energia de repulsão cai rapidamente para zero, enquanto que a energia de atração decresce lentamente, formando o mínimo secundário, no qual ocorre uma agregação mais fraca entre as partículas (CHANG, 2016).

**Figura 6** – Curva de energia potencial total de interação em função da distância entre duas partículas.



Fonte: adaptado de Chang (2016).

Entre o mínimo primário e secundário,  $V_R$  excede  $V_A$ , formando um máximo de energia potencial (barreira de energia). Se a barreira de energia superar a energia térmica das partículas, essas permanecem dispersas e o sistema estável; caso contrário, as partículas se agregam e o sistema desestabiliza. Como  $V_A$  depende somente da constante de Hamaker, sua curva permanece constante, porém  $V_R$  muda com o PZ e a espessura da DCE. O aumento da concentração ou do número de carga dos eletrólitos (i.e., aumento da força iônica) diminui a espessura da DCE e, conseqüentemente, a barreira de energia, ao encurtar a distância na qual se verifica a sobreposição da DCE. À esta distância menor,  $V_A$  será relativamente mais elevada que  $V_R$ , conduzindo à agregação das partículas e desestabilização da suspensão (CHANG, 2016).

Embora o PZ forneça indicações sobre a estabilidade do sistema, este não informa sobre as forças de atração de van der Waals, portanto, não é incomum encontrar suspensões estáveis com baixos valores de PZ e vice-versa. Se a constante de Hamaker for baixa, conseqüentemente as forças de atração se tornam fracas, permitindo que mesmo baixas forças de repulsão, refletidas por baixos valores de PZ (e.g., 10–15 mV), sejam suficientes para assegurar a estabilidade do

sistema. Consideram-se suspensões com valores de PZ nas faixas de  $\pm 0-10$  mV,  $\pm 10-20$  mV,  $\pm 20-30$  mV e  $> \pm 30$  mV como altamente instáveis, relativamente estáveis, moderadamente estáveis e altamente estáveis, respectivamente (BHATTACHARJEE, 2016).

### 3.2.4 Estudos anteriores sobre a remoção de microorganismos por filtração em meio granular revestido com compostos metálicos

Em estudo sobre a influência do revestimento do meio granular com óxido de ferro e nanopartículas de prata (nanoprata) no transporte e viabilidade de *Escherichia coli* foi verificado que o revestimento com nanoprata tornou a superfície dos grãos de areia ligeiramente mais positiva, aumentando a aderência de *E. coli* em comparação com o meio não revestido. Os PZ medidos foram  $-30,2 \pm 1,2$  mV para areia limpa,  $-17,3 \pm 6,3$  mV para areia revestida com nanoprata e  $-33,4 \pm 1,13$  mV para a suspensão de *E. coli*. Existem relatos divergentes sobre o PZ das nanopartículas de prata, com predominância de valores negativos. Uma possível explicação é que o PZ pode variar dependendo do método de síntese e da composição eletrolítica da suspensão. Entre as configurações areia limpa, areia revestida com óxido de ferro e areia revestida com nanoprata, essa última registrou a menor sobrevivência de *E. coli*, confirmando as propriedades antimicrobianas da nanoprata (NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015).

Experimentos em colunas foram conduzidos sob diferentes condições físico-químicas para investigar o desempenho de meio granular filtrante revestido com compostos metálicos na remoção de oocistos de *Cryptosporidium*. Shaw, Walker e Koopman (2000) investigaram o efeito do revestimento de areia quartzosa com óxidos de alumínio e ferro na remoção de oocistos de *Cryptosporidium*. Foram filtradas suspensões de oocistos em água artificial com pH 7,0 e concentração de 500 a 1000 oocistos/ml de modo ascendente em colunas ( $\varnothing = 15$  mm) preenchidas com areia revestida e não revestida ( $\varnothing = 0,65$  mm) separadamente em diferentes condições experimentais. Foram investigadas taxas de filtração de 200 a 800  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ , representativas de sistemas de filtração rápida, e alturas de 10 a 40 cm do meio filtrante, tendo sido coletadas amostras entre os VP 71 e 75.

O revestimento metálico da areia aumentou o PZ de -40 para +45 mV em pH 7,0, favorecendo a sua interação com os oocistos negativamente carregados (-25 mV em pH 7,0). O ponto isoelétrico da areia não revestida foi 2,5, enquanto que o da areia revestida foi 8,0. Em todos os ensaios a areia revestida removeu significativamente mais oocistos do que a areia não revestida, com maior remoção quanto menor a taxa de filtração e maior a altura do meio filtrante. Esse resultado pode muito provavelmente ser atribuído à modificação do PZ da areia de eletronegativo para eletropositivo, diminuindo a repulsão eletrostática entre o oocisto e o meio filtrante. O aumento da rugosidade da superfície dos grãos de areia também pode ter contribuído para esse resultado. Os coeficientes de filtração da areia revestida foram 3 vezes maiores ( $\lambda = 3,0/m$  a  $8,8/m$ ) do que os da areia não revestida (i.e., a remoção de oocistos aumentou de 72 para 95%), indicando que o revestimento pode aumentar a confiabilidade de sistemas de filtração rápida e prevenir surtos de *Cryptosporidium* em períodos de condicionamento químico subótimos.

Reis (2014) investigou a eficiência da filtração em meio granular revestido com nanop prata na remoção de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium*. Enquanto a areia limpa removeu 92% das partículas, a areia revestida com nanop prata removeu 99%. A areia revestida também apresentou desempenho superior em relação à areia limpa na remoção da turbidez, com eficiência de remoção de 81% até 10 volumes de poros (VP), porém a turbidez não se mostrou um parâmetro confiável para a remoção de microesferas.

Abudalo et al. (2010) investigaram o efeito da matéria orgânica dissolvida (MOD) no transporte de oocistos de *Cryptosporidium* em meio granular filtrante parcialmente revestido com oxi-hidróxido de ferro. Os ensaios foram conduzidos em colunas ( $\varnothing = 15$  mm) preenchidas até 10 cm de altura com areia quartzosa ( $\varnothing = 0,92$  mm) revestida a 4% com oxi-hidróxido de ferro em solução de NaCl  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M com MOD na faixa de 0 a 20 mg/l no pH 5,7. Foram preparadas suspensões de oocistos inativados com concentração de aproximadamente  $1,0 \cdot 10^6$  oocistos/ml em solução de NaCl  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M com MOD na faixa de 0 a 20 mg/l no pH 5,7. A taxa de filtração foi ajustada em  $2,0 \pm 0,1$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e o volume médio dos poros ficou em 6,7 ml, tendo sido coletadas de 20 a 25 amostras de 3 ml. As suspensões de oocistos foram

filtradas em volumes de 5 ml intercaladas com volumes iguais de  $\text{NaNO}_3$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  M (traçador conservativo).

Os resultados não mostraram nenhum efeito da MOD sobre o PZ dos oocistos nas condições investigadas, porém o PZ da areia revestida com oxi-hidróxido de ferro diminuiu com o aumento da concentração da MOD. Uma inversão do PZ da areia de positivo para negativo ocorreu em baixas concentrações de MOD (0–1,9 mg/l). O aumento da concentração de MOD de 0 a 20 mg/l nos ensaios de filtração resultou na redução em 2 vezes ( $\alpha = 0,26$  a  $0,12$ ) da eficiência de colisão dos oocistos (i.e., o traspasse de oocistos no filtro aumentou em 66%). Na ausência de MOD, a areia revestida aumentou a eficiência de colisão dos oocistos em 4 vezes ( $\alpha = 0,06$  a  $0,26$ ) em comparação com a areia não revestida (i.e., o revestimento com oxi-hidróxido de ferro foi responsável por 77% da remoção de oocistos contra 23% da areia não revestida). Os resultados mostraram que a MOD melhora o transporte de oocistos de *Cryptosporidium* ao reduzir a capacidade do revestimento com oxi-hidróxido de ferro em promover a atração eletrostática entre o oocisto e o meio filtrante.

## 4 METODOLOGIA

Este estudo avaliou a eficiência da areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno como parâmetro substituto de oocistos de *Cryptosporidium* a partir de dados de concentração relativa de partículas ( $C/C_0$ ).

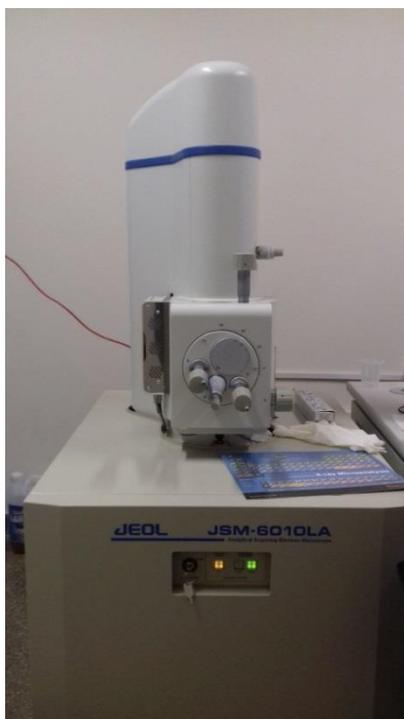
### 4.1 Instalações e equipamentos utilizados

Os ensaios de filtração e preparação do meio granular foram realizados no Laboratório Estação Escola de Tratamento de Água (LABEETA) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

O peneiramento do meio granular foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos e Estradas "Luiz Eduardo Meyer" (LMSE) e no Laboratório de Estruturas (LES) da FEC. A impregnação da areia e a preparação das amostras para a medição de potencial zeta (PZ) foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LABSAN) da FEC.

A caracterização da superfície dos grãos de areia foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) com a utilização do JSM-6010 LA da Jeol® (Figura 7).

**Figura 7** – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM-6010 LA.



As medições de PZ foram realizadas no Zetasizer Nano ZS90 da Malvern® (Figura 8) do Laboratório Nacional de Bociências (LNBio) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas.

**Figura 8** – Sistema Zetasizer Nano ZS90.



A contagem de partículas das amostras foi realizada no HIAC 9703+ da Hach® (Figura 9) da ETA Guaraú da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) localizada na cidade de São Paulo.

**Figura 9** – Contador de partículas HIAC 9703+.



#### 4.2 Preparação e caracterização do meio granular

Porções de areia de sílica comum foram peneiradas manualmente em peneiras com aberturas de 0,250 mm e 0,150 mm para a obtenção de um diâmetro médio (média geométrica =  $\sqrt{\text{abertura 1} \times \text{abertura 2}}$ ) utilizado em toda a camada filtrante de 0,194 mm. Essa granulometria satisfaz a relação de 50:1 entre o diâmetro da coluna filtrante (10 mm) e o diâmetro médio dos grãos de areia para evitar o chamado efeito parede (i.e., maior porosidade entre a interface dos grãos com a parede da coluna de filtração do que no meio filtrante) (DI BERNARDO, 2003; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O pedrisco utilizado como camada suporte foi peneirado manualmente em peneiras com aberturas de 2,4 mm e 4,8 mm para a obtenção de um diâmetro médio de 3,4 mm.

Com o objetivo de remover impurezas como matéria orgânica e metais da areia e do pedrisco, ambos foram imersos separadamente em 0,1 M de NaOH (3,9 g/l) na proporção de massa por volume de 1 para 5 por 24 horas (Figura 10). A solução foi então drenada e ambos os materiais lavados com água de abastecimento (até que a água saísse limpa) e secos em estufa a 60°C por 24

horas. O procedimento foi repetido com 0,1 M (3,6 g/l) de HCl na proporção de 2 para 5 (m/v) (Figura 11). A areia e o pedrisco secos foram armazenados em recipientes fechados de vidro, reservando parte da areia para uso nas colunas preenchidas com areia não revestida.

**Figura 10** – Banho de imersão da areia em 0,1 M de NaOH na proporção de 1 para 5 (m/v) por 24 horas.



**Figura 11** – Banho de imersão da areia em 0,1 M de HCl na proporção de 2 para 5 (m/v) por 24 horas.

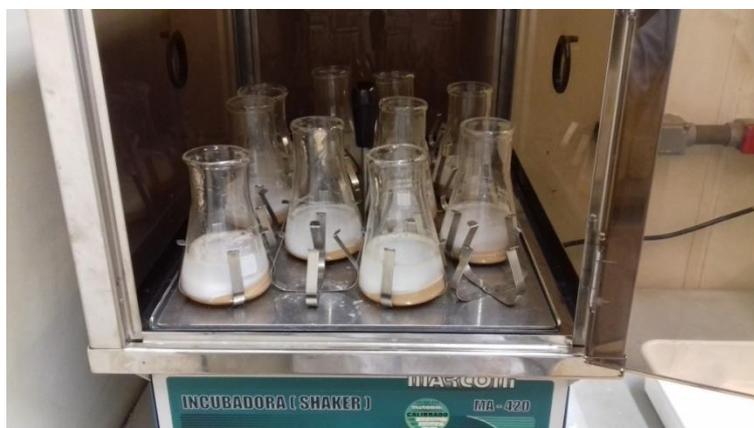


Uma fração da areia preparada foi revestida com nitrato de prata a partir da imersão em uma solução 0,2 M de  $\text{AgNO}_3$  (3,3.10 g/l) de pH 4,13 na proporção de 1 para 1 (m/v) por 24 horas em mesa agitadora (Figura 12). A solução foi então drenada e a areia seca em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, a areia foi imersa em uma solução a 2% (2,0.10 g/l) de Fixacor (Guarany®) de pH 4,83 na proporção de 1 para 1 (m/v) por 1 h em agitação (Figura 13). Esse composto constitui um fixador (ligante) para tecidos derivado da condensação de metanal-amida. A solução foi então drenada e a areia seca em estufa a 100°C por 24 horas. Por fim, a areia foi lavada com água deionizada até que a água saísse limpa, seca em estufa a 100°C por 24 horas e armazenada em recipiente fechado de vidro (Figura 14).

**Figura 12** – Banho de imersão da areia em 0,2 M de  $\text{AgNO}_3$  na proporção de 1 para 1 (m/v) por 24 horas em mesa agitadora.



**Figura 13** – Banho de imersão da areia em solução a 2% de Fixacor na proporção de 1 para 1 (m/v) por 1 hora em mesa agitadora.



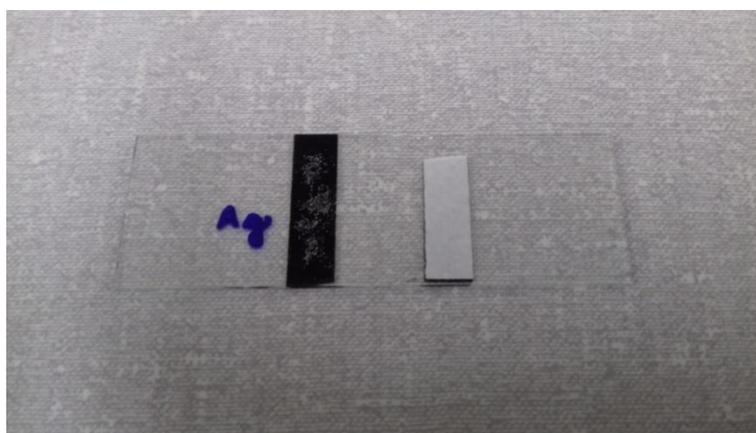
**Figura 14** – Areia revestida com nitrato de prata armazenada em recipiente fechado de vidro.



Os grãos de areia revestidos com nitrato de prata foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e imagens por elétrons retroespalhados geradas por microscópio eletrônico de varredura (MEV). A amostra foi montada

sobre fita de carbono (Figura 15) e a análise realizada com tensão de aceleração de 20 kV. Foram medidos os potenciais zeta (PZ) da areia revestida (A-R) e não revestida (A-N) em suspensões de  $\approx 300$  mg/l em 1 mM de NaCl ( $5,8 \cdot 10^{-2}$  g/l) na faixa de pH de 3 a 11 (NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015).

**Figura 15** – Amostra de grãos de areia revestidos com nitrato de prata sobre fita de carbono.



#### 4.3 Preparação da suspensão de microesferas de poliestireno

Foram utilizadas microesferas de poliestireno carboxilado fluorescentes da Sigma-Aldrich® com diâmetro médio de  $2,0 \mu\text{m}$  na concentração da ordem de  $10^5$  microesferas/ml em substituição a oocistos de *Cryptosporidium*. Essas partículas apresentam carga superficial negativa, massa específica de  $1,05 \text{ g/cm}^3$  e se apresentam em suspensão aquosa a 2,5% (i.e.,  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ). O número total calculado de microesferas no frasco de 1 ml foi da ordem de  $10^9$  microesferas/ml (Equação 1).

$$N_m = \frac{M_t}{M_m} \quad (1)$$

$$N_m = \frac{\rho_s V_t}{\mu_m V_m}$$

$$N_m = \frac{\rho_s V_t}{\mu_m \frac{4}{3} \pi r^3}$$

$$N_m = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 1,0}{1,05 \times \frac{4}{3} \pi (10^{-4})^3}$$

$$N_m = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{4,4 \cdot 10^{-12}}$$

$$N_m = 5,68 \cdot 10^9 \text{ microesferas}$$

Em que:

$N_m$ : número total de microesferas no frasco

$M_t$ : massa total de microesferas no frasco (g)

$M_m$ : massa de uma microesfera (g)

$\rho_s$ : densidade de sólidos no frasco (especificação do produto) ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$V_t$ : volume total do frasco ( $\text{cm}^3$ )

$\mu_m$ : massa específica das microesferas (especificação do produto) ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$V_m$ : volume de uma microesfera ( $\text{cm}^3$ )

$r$ : raio da microesfera (cm)

A suspensão foi preparada a partir da diluição do frasco de 1 ml com  $\approx 10^9$  microesferas em 9 ml de água deionizada ( $V = 10$  ml) (Equação 2), seguida da diluição de 1 ml dessa nova suspensão em 999 ml de água deionizada ( $V = 1000$  ml) (Equação 3). Esta última diluição foi repetida 3 vezes para a preparação de 3 suspensões de 1000 ml com  $\approx 10^5$  microesferas/ml e  $\text{pH} \approx 8$ . Foi adicionado em cada suspensão 1mM, 10mM ou 100 mM de  $\text{NaNO}_3$  ( $8,5 \cdot 10^{-2}$  g/l,  $8,5 \cdot 10^{-1}$  g/l e  $8,5 \cdot 10$  g/l, respectivamente) para o aumento da FI.

$$V_0C_0 = VC \quad (2)$$

$$1,0 \times 5,68 \cdot 10^9 = 10,0 \times C$$

$$C = 5,68 \cdot 10^8 \text{ microesferas.cm}^{-3}$$

$$V_0C_0 = VC \quad (3)$$

$$1,0 \times 5,68 \cdot 10^8 = V \times 5,68 \cdot 10^5$$

$$V = 1000,0 \text{ cm}^3$$

Em que:

$V_0$ : volume da suspensão inicial ( $\text{cm}^3$ )

$C_0$ : concentração da suspensão inicial ( $\text{microesferas.cm}^{-3}$ )

$V$ : volume da suspensão final ( $\text{cm}^3$ )

$C$ : concentração da suspensão final ( $\text{microesferas.cm}^{-3}$ )

Foram medidos os potenciais zeta (PZ) das suspensões iniciais de microesferas já ajustadas com 1 mM, 10 mM e 100 mM de  $\text{NaNO}_3$ . Estas mesmas suspensões e as amostras filtradas foram preparadas diluindo-se 1 ml em 19 ml de água deionizada para a contagem diferencial de partículas de 2,0  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$  (i.e., todas as partículas de tamanho  $\geq 2,0 \mu\text{m}$  e  $< 4,0 \mu\text{m}$ ).

#### 4.4 Montagem, procedimentos experimentais e amostragem

Os ensaios foram conduzidos em colunas de vidro (buretas de borosilicato) com 10 mm de diâmetro interno e 50 cm de altura conectadas a reservatórios de vidro (funis de decantação) com capacidade de 1000 ml. Cada ensaio foi conduzido simultaneamente em uma coluna com areia não revestida (A-N) e três com areia revestida (A-R) (triplicata) (Figura 16). As colunas foram preenchidas inicialmente com 6 g (4,5 cm) de pedrisco seguidos de 16,4 g (10 cm) de areia, mesma altura da camada filtrante utilizada por Abudalo et al. (2010), tendo sido substituídos totalmente a cada ensaio para manter sempre as mesmas condições iniciais (Figura 17).

**Figura 16** – Montagem experimental com 4 colunas de vidro conectadas a 4 reservatórios de vidro transformados em vasos de Mariotte.



**Figura 17** – Colunas preenchidas com pedrisco e A-R à esquerda e A-N à direita.



A porosidade média (Equação 4) do meio filtrante foi de 0,38 e o volume de poros (VP) (i.e., o volume disponível no filtro após a adição da areia que pode ser preenchido com água) (Equação 5) foi de  $\approx 3$  ml. Determinou-se como volume de coleta o volume de 1 VP (SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000; ABUDALO et al., 2010; NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015).

$$\varepsilon = \frac{V_c - V_{ad}}{V_c} \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{r^2 \pi h_c - r^2 \pi h_{ad}}{r^2 \pi h_c}$$

$$\varepsilon = \frac{(0,5^2 \pi \times 10,0) - (0,5^2 \pi \times 6,2)}{0,5^2 \pi \times 10,0}$$

$$\varepsilon = \frac{7,85 - 4,87}{7,85}$$

$$\varepsilon = 0,38$$

$$VP = \varepsilon V_c \quad (5)$$

$$VP = \varepsilon r^2 \pi h_c$$

$$VP = 0,38 \times 0,5^2 \pi \times 10,0$$

$$VP = 2,98 \text{ cm}^3$$

Em que:

$\varepsilon$ : porosidade média

$V_c$ : volume da camada de areia ( $\text{cm}^3$ )

$V_{ad}$ : volume da camada de água deslocada ( $\text{cm}^3$ )

$r$ : raio da coluna de filtração (cm)

$h_c$ : altura da camada de areia (cm)

$h_{ad}$ : altura da camada de água deslocada (cm)

VP: volume de poros ( $\text{cm}^3$ )

Cada coluna foi saturada com 15 ml de água deionizada no início do procedimento de colocação do pedrisco e da areia a fim de se evitar a formação de bolhas de ar na camada filtrante. Ambos foram introduzidos com o auxílio de um funil conectado a uma mangueira (Figura 18) com a abertura posicionada abaixo do nível

d'água. Foram dadas leves batidas nas laterais das colunas durante a inserção da camada de pedrisco para melhor acomodá-lo e assim prevenir o carreamento da areia. Antes e após a inserção da camada de pedrisco as torneiras foram abertas para um rápido gotejamento a fim de se garantir a ausência de ar nas extremidades inferiores das colunas.

**Figura 18** – Funil conectado à mangueira.



Imediatamente antes de cada ensaio as colunas foram acondicionadas com 10 VP ( $\approx 30$  ml) de água deionizada com 1 mM, 10 mM ou 100 mM de  $\text{NaNO}_3$ . Os reservatórios e as colunas foram calibrados manualmente durante o acondicionamento para uma taxa de filtração constante de  $\approx 30 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  ( $0,0347 \text{ cm/s}$ ), similar à taxa de filtração utilizada nos experimentos de traspasse de Tufenkji et al. (2004), onde as torneiras foram calibradas para a vazão de 1 VP ( $\approx 3$  ml) a cada 1 min 50 s (Equação 6).

$$t_1 = \frac{VP t_2}{V_1} \quad (6)$$

$$t_1 = \frac{VP t_2}{\left(\frac{A_1 V_2}{A_2}\right)}$$

$$t_1 = \frac{3,0 \times 86400,0}{\left(\frac{r^2 \pi \times 3,0 \cdot 10^7}{10^4}\right)}$$

$$t_1 = \frac{3,0 \times 86400,0}{\left(\frac{0,5^2 \pi \times 3,0 \cdot 10^7}{10^4}\right)}$$

$$t_1 = \frac{259200,0}{2356,19}$$

$$t_1 = 110 \text{ s}$$

Em que:

$t_1$ : tempo de coleta de cada VP (s)

$t_2$ : tempo de coleta segundo a taxa de filtração (s)

VP: volume de poros ( $\text{cm}^3$ )

$V_1$ : volume filtrado pela coluna de filtração ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$ : volume filtrado segundo a taxa de filtração ( $\text{cm}^3$ )

$A_1$ : área superficial da coluna de filtração ( $\text{cm}^2$ )

$A_2$ : área superficial segundo a taxa de filtração ( $\text{cm}^2$ )

r: raio da coluna de filtração (cm)

Para que a vazão nos reservatórios permanecesse constante mesmo com a diminuição do nível dos reservatórios, estes foram fechados com rolhas perfuradas por tubos borbulhadores de ar de vidro (pipetas) permanentemente em contato com a suspensão (i.e., vasos de Mariotte) (Figura 16). Baseando-se nos experimentos de traspasse de Tufenkji et al. (2004) para partículas de látex com  $1,9 \mu\text{m}$  de diâmetro, determinou-se a duração dos ensaios em 30 VP. Foram coletadas amostras em frascos de vidro correspondentes ao 5º, 10º, 15º, 20º, 25º e 30º VP, ou seja, após passados 4 VP ( $\approx 12 \text{ ml}$ ) pelo filtro, iniciou-se a coleta do 5º VP, que terminou com o início do 6º VP ( $\approx 15 \text{ ml}$ ), e assim por diante, de acordo com os intervalos de coleta da Tabela 1.

**Tabela 1** – Tempos de coleta das amostras filtradas.

VP	Tempo de coleta (min:s)	
	Início	Término
5	07:20	09:10
10	16:30	18:20
15	25:40	27:30
20	34:50	36:40
25	44:00	45:50
30	53:10	55:00

Foram realizados 5 ensaios para a adequação dos procedimentos experimentais antes dos 3 ensaios oficiais onde se variou a adição de 1mM, 10mM ou 100 mM de NaNO<sub>3</sub> à suspensão a ser filtrada. Foram mantidos nos ensaios pH inicial  $\approx 8$ , temperatura  $\approx 20^{\circ}\text{C}$ , concentração da ordem de  $10^5$  microesferas/ml e taxa de filtração constante de  $\approx 30 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  ( $0,0347 \text{ cm/s}$ ). O desempenho da A-R e A-N nos ensaios de filtração com variação da FI foi avaliado em termos de concentração relativa de partículas ( $C/C_0$ ) por VP e eficiência de remoção de partículas ( $1-(C/C_0)$ ) (i.e., microesferas retidas no filtro) por concentração molar de NaNO<sub>3</sub>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

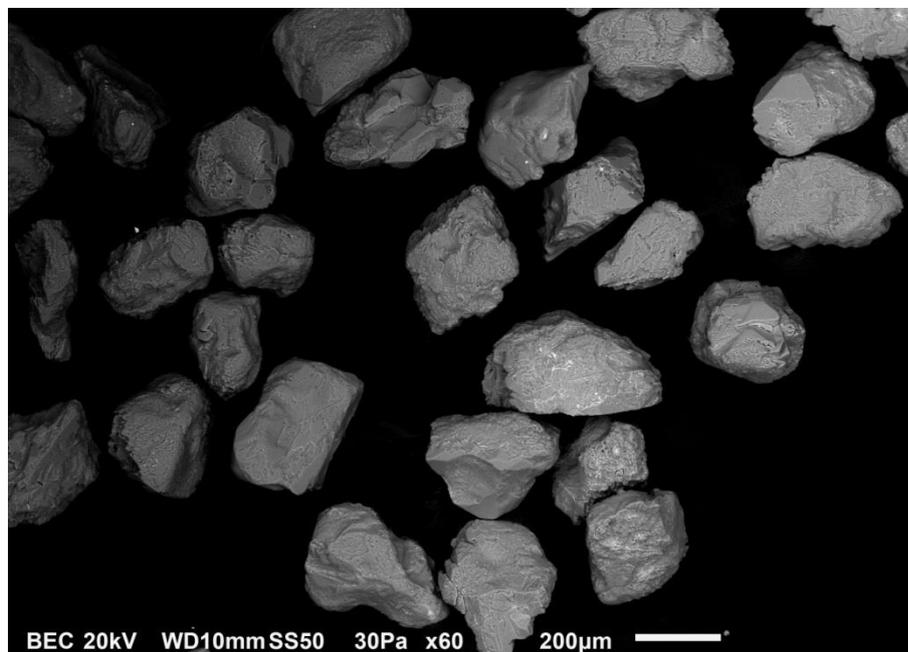
Neste capítulo são apresentados – notadamente em forma de gráficos e tabelas – e discutidos os resultados obtidos na etapa experimental, desenvolvida em escala de laboratório. No Apêndice, os dados experimentais complementares são apresentados em tabelas.

### 5.1 Caracterização do meio granular

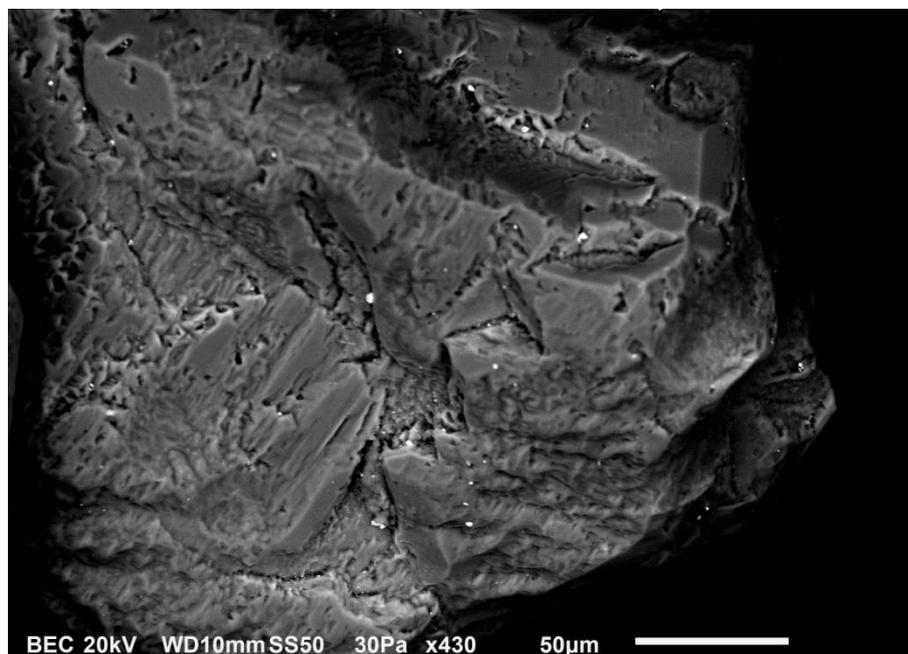
As micrografias eletrônicas de varredura mostraram pontos muito brilhantes na superfície da A-R, identificados como partículas de prata pela análise qualitativa por EDS. Também apareceram algumas partículas de prata desligadas dos grãos de areia (Figura 19). Os pontos muito brilhantes apresentaram tamanho variado e uma morfologia característica de prata cristalizada (Figura 20). Observou-se uma distribuição não uniforme majoritariamente associada às fissuras das superfícies dos grãos, sugerindo que as partículas de prata foram presas nessas rugosidades.

**Figura 19** – Micrografias eletrônicas de varredura da A-R. (a) Aumento de 60x. (b) Aumento de 430x.

(a)

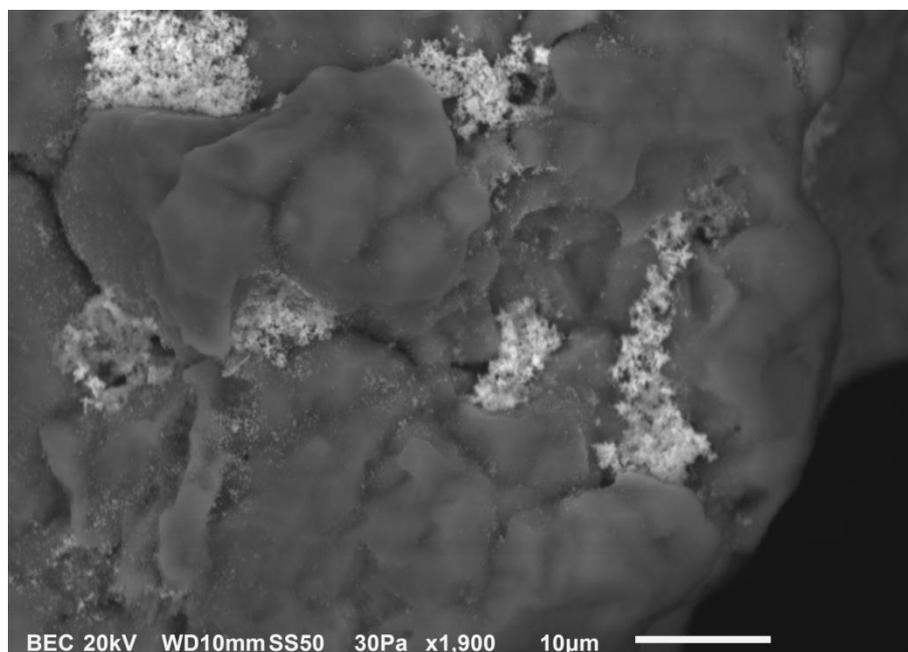


(b)

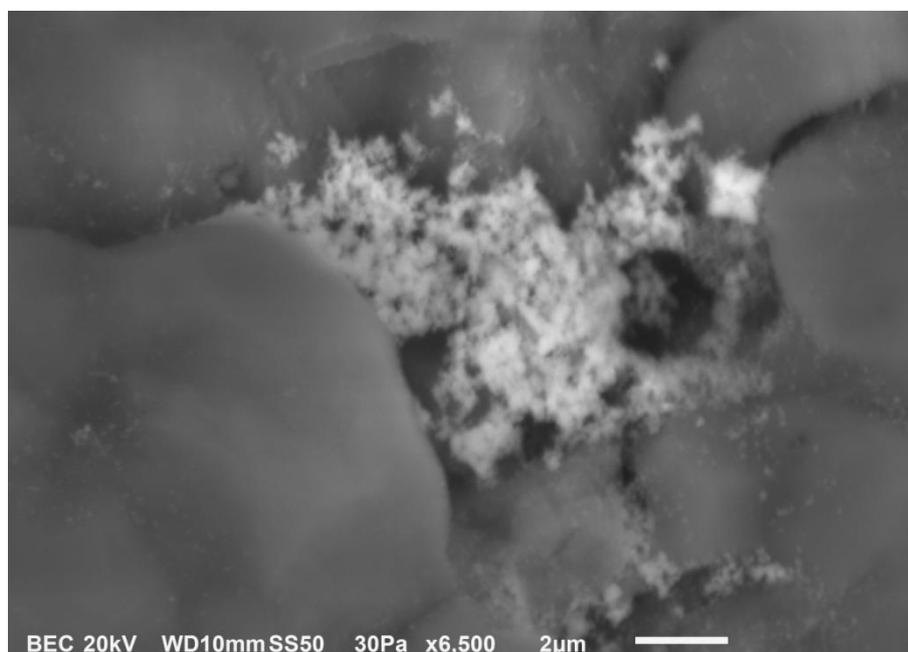


**Figura 20** – Micrografias eletrônicas de varredura da A-R. (a) Aumento de 1900x. (b) Aumento de 6500x.

(a)



(b)



A análise qualitativa por EDS também identificou pontos com Fe, Al e C (Figuras 21 e 22). O carbono estava presente em todos os pontos analisados,

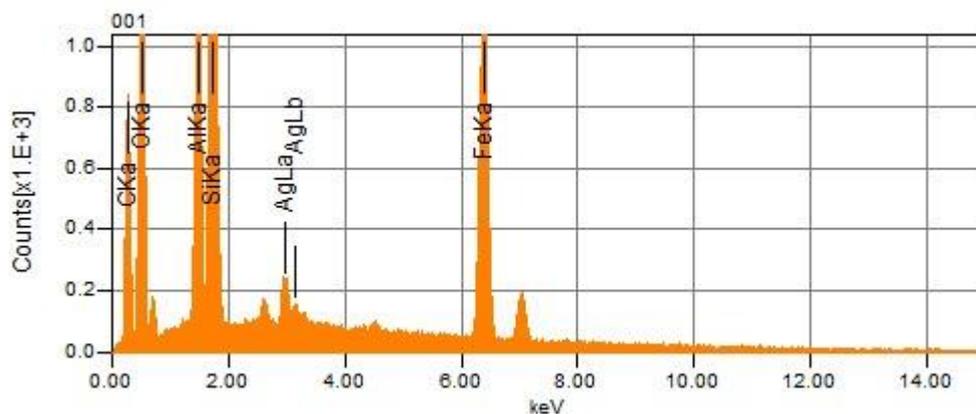
sugerindo um recobrimento uniforme dos grãos pelo composto orgânico. Como o único composto orgânico utilizado nos processos pelos quais a areia passou foi o ligante (i.e., um polímero) derivado da condensação de metanal-amida (Fixacor), presume-se que essa seja a fonte do C. Talvez a dispersão da prata diretamente no composto polimérico para o revestimento dos grãos de areia seja mais eficiente e melhore a aderência do metal à sua superfície.

**Figura 21** – Micrografia eletrônica de varredura da A-R (Pontos 001 e 002).

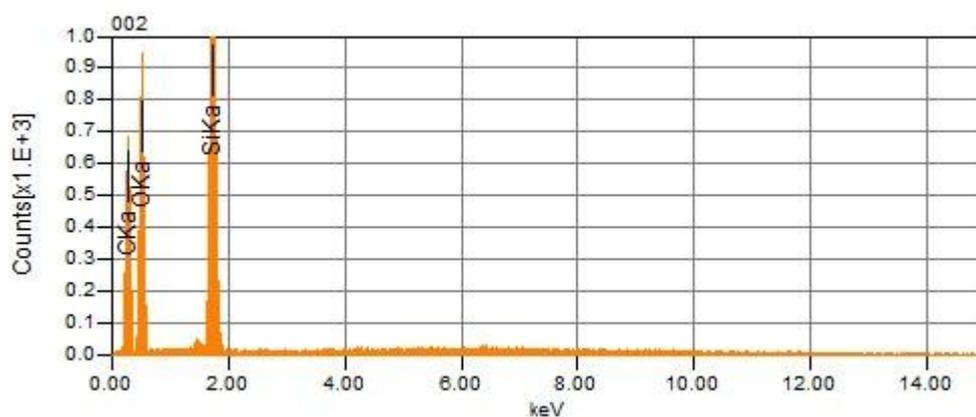


**Figura 22** – Espectros de EDS dos pontos marcados na Figura 21. (a) Ponto 001 com Ag, Al, Fe, C, O e Si. (b) Ponto 002 com C, O e Si.

(a)



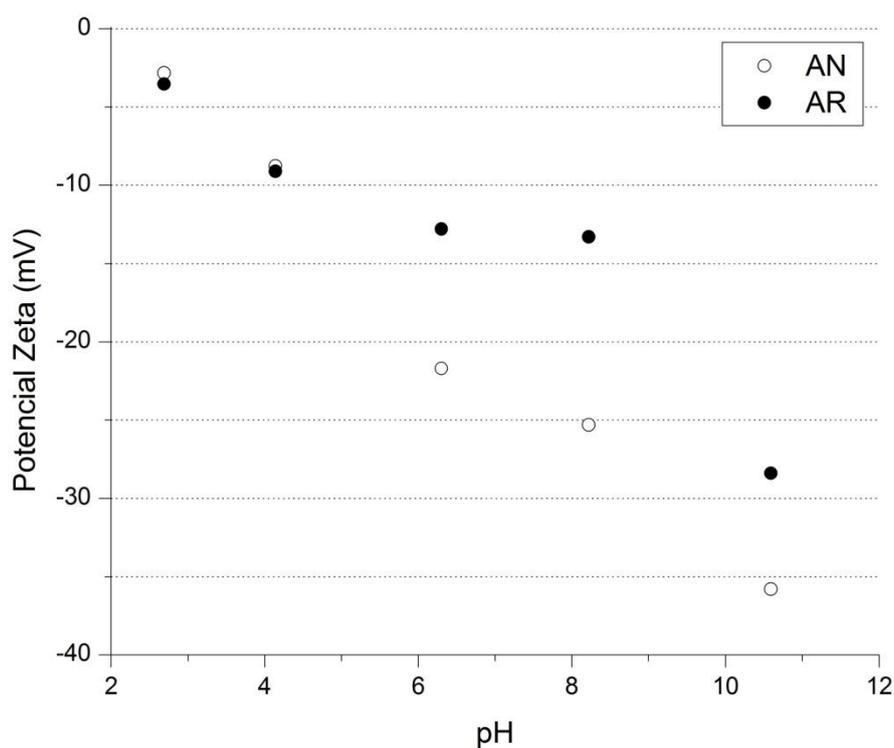
(b)



As amostras de A-N e A-R apresentaram PZ negativos em toda a faixa de pH analisado, com valores próximos em  $\text{pH} \leq 4,14$ . O PZ da A-N variou de -2,82 mV em  $\text{pH} 2,69$  a -35,8 mV em  $\text{pH} 10,59$ , enquanto que o da A-R variou de -3,53 mV a -28,4 mV na mesma faixa de pH. O revestimento dos grãos de areia com nitrato de prata deixou o PZ da areia menos eletronegativo com o aumento do pH (i.e.,  $\text{pH} \geq 6,3$ ) (Figura 23). Essa redução do valor absoluto foi de pelo menos 1,26 vezes no  $\text{pH} 10,59$ , chegando a 1,9 vezes no  $\text{pH} 8,22$ . No  $\text{pH}$  de estudo (i.e.,  $\approx 8$ ), a A-N apresentou PZ de -25,3 mV e a A-R de -13,3 mV.

A transição do PZ do meio filtrante para valores menos eletronegativos aumenta a tendência de aderência das partículas negativamente carregadas ao diminuir a repulsão eletrostática entre ambos. Esses resultados são consistentes com outros estudos que apresentaram valores de PZ menos eletronegativos em areias revestidas com óxidos e hidróxidos metálicos em comparação com o PZ de areias não revestidas (SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000; NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015). Todas as medições de PZ encontram-se na Tabela 2.

**Figura 23 – PZ da A-N e A-R por pH.**



**Tabela 2 – PZ da A-N e A-R em diferentes valores de pH.**

pH	Potencial zeta (mV)	
	Areia não revestida	Areia revestida
2,7	-2,82	-3,53
4,1	-8,76	-9,11
6,3	-21,7	-12,8
8,2	-25,3	-13,3
10,6	-35,8	-28,4

## 5.2 Caracterização da suspensão de microesferas de poliestireno

A contagem diferencial de partículas de 2,0  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$  das suspensões iniciais de microesferas resultou em 2436, 4298 e 3996 partículas/ml para os ensaios com adição de 1 mM (ensaio 1), 10 mM (ensaio 2) e 100 mM (ensaio 3) de  $\text{NaNO}_3$ , respectivamente. Esses valores da ordem de grandeza de  $10^3$  partículas/ml foram 100 vezes menores que a concentração teórica de  $10^5$  partículas/ml. Quando observada a contagem cumulativa de partículas a partir de 2,0  $\mu\text{m}$  (i.e., todas as partículas de tamanho  $\geq 2,0 \mu\text{m}$ ), os valores passaram para 3164, 5160 e 5328 partículas/ml, respectivamente, representando uma diferença de 728, 862 e 1332 partículas/ml, respectivamente.

Talvez a inconsistência dos resultados obtidos com a concentração teórica de partículas possa ser atribuída à agregação das partículas, uma vez que para a formação de uma única partícula de 10,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro, por exemplo, são utilizadas mais de 100 partículas de 2,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Admitindo-se que a diferença na contagem de partículas da ordem de  $10^3$  partículas/ml seja de partículas de 10,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro, mais de  $10^5$  partículas de 2,0  $\mu\text{m}$  estariam contidas nesse valor, de modo que a concentração de partículas medida estaria em acordo com a concentração de partículas calculada. Como os resultados dos ensaios de filtração foram analisados com base na concentração relativa de partículas ( $C/C_0$ ) e todas as três concentrações iniciais apresentaram a mesma

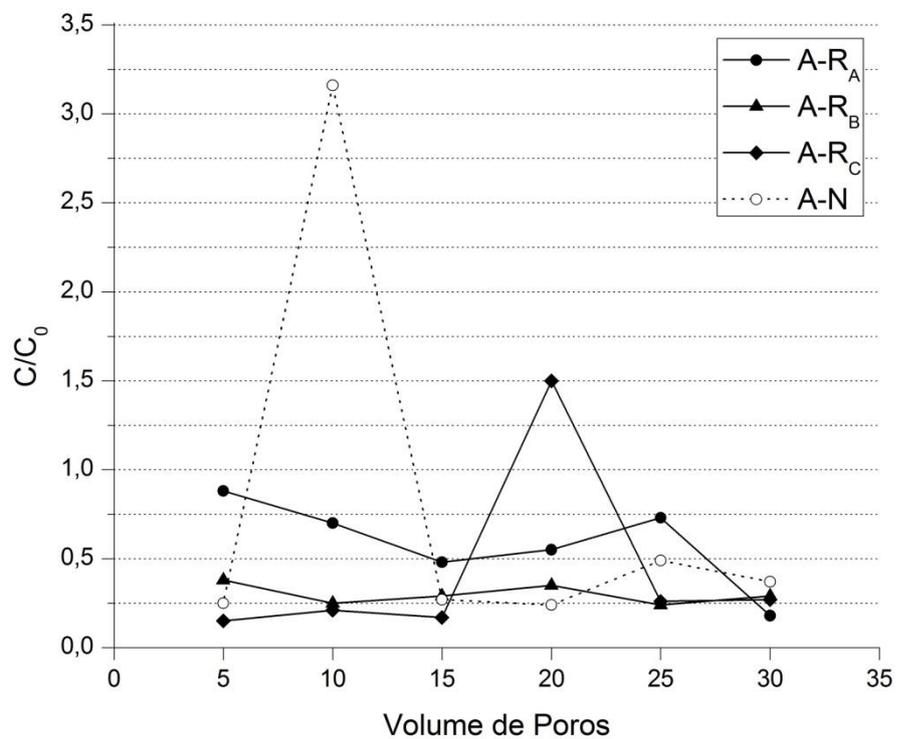
ordem de grandeza de  $10^3$  partículas/ml, a comparação dos resultados dos ensaios entre si não foi prejudicada.

Os PZ das suspensões iniciais de microesferas já ajustadas com 1 mM, 10 mM e 100 mM de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{pH} \approx 8$  foram de -21,3 mV, -8,70 mV e -4,57 mV, respectivamente. Os valores absolutos de PZ ficaram menores com o aumento da força iônica devido à redução da espessura da camada difusa da DCE das partículas. Essa redução encurta a distância na qual se verifica a sobreposição das DCE e diminui a barreira de energia a ser superada para a desestabilização da suspensão e conseqüente agregação das partículas. Stenkamp e Benjamin (1994) também observaram a diminuição dos valores absolutos de PZ de partículas de látex com o aumento da força iônica de 10 para 100 mM de  $\text{NaNO}_3$ .

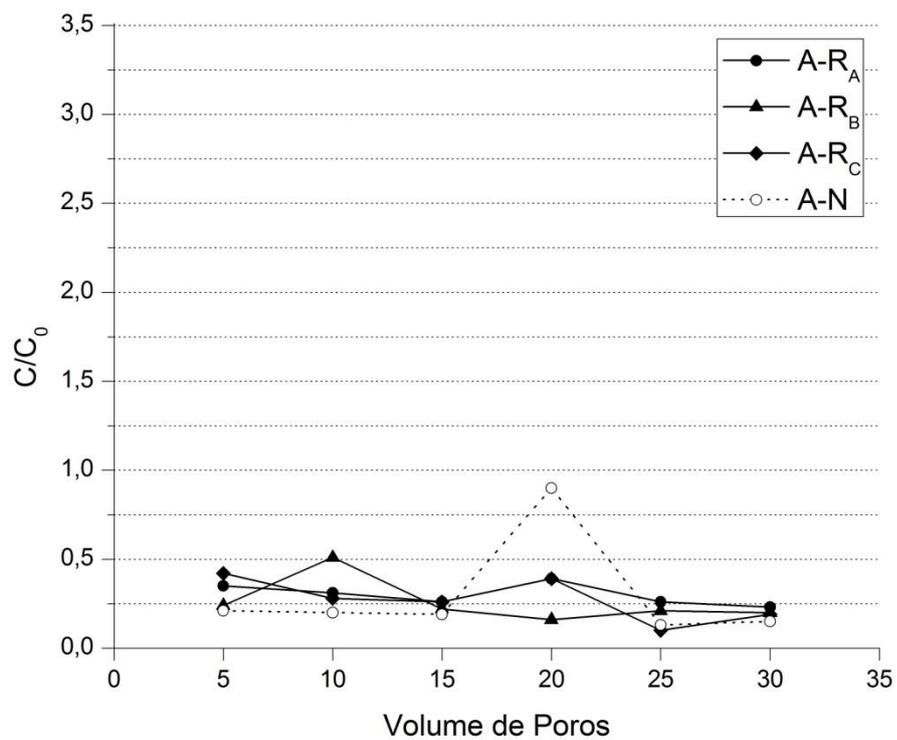
### 5.3 Filtração em meio granular revestido com nitrato de prata

Nas Figuras de 24 a 26 são apresentados os resultados dos ensaios de filtração em termos de concentração relativa de partículas ( $C/C_0$ ) por VP da A-N e da triplicata A- $R_A$ , A- $R_B$  e A- $R_C$ . No entanto, foram construídas as Figuras de 27 a 29 com a média aritmética da triplicata para a análise de dados. Os dados da contagem diferencial de partículas de 2,0  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$  utilizados para a construção dos gráficos são apresentados nas Tabelas de 3 a 5 no Apêndice.

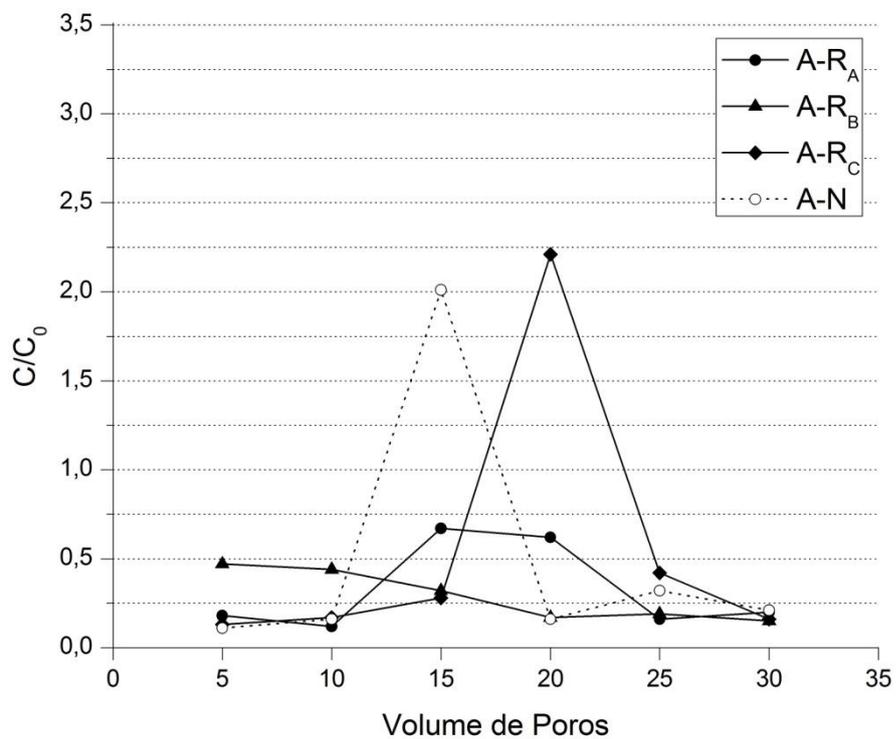
**Figura 24 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 1.**



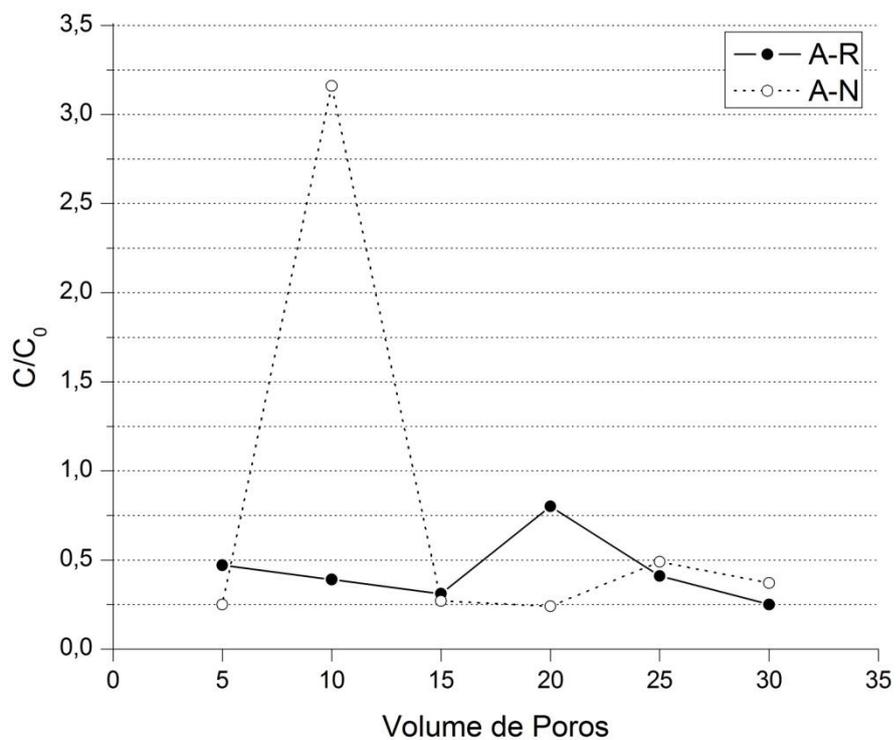
**Figura 25 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 2.**

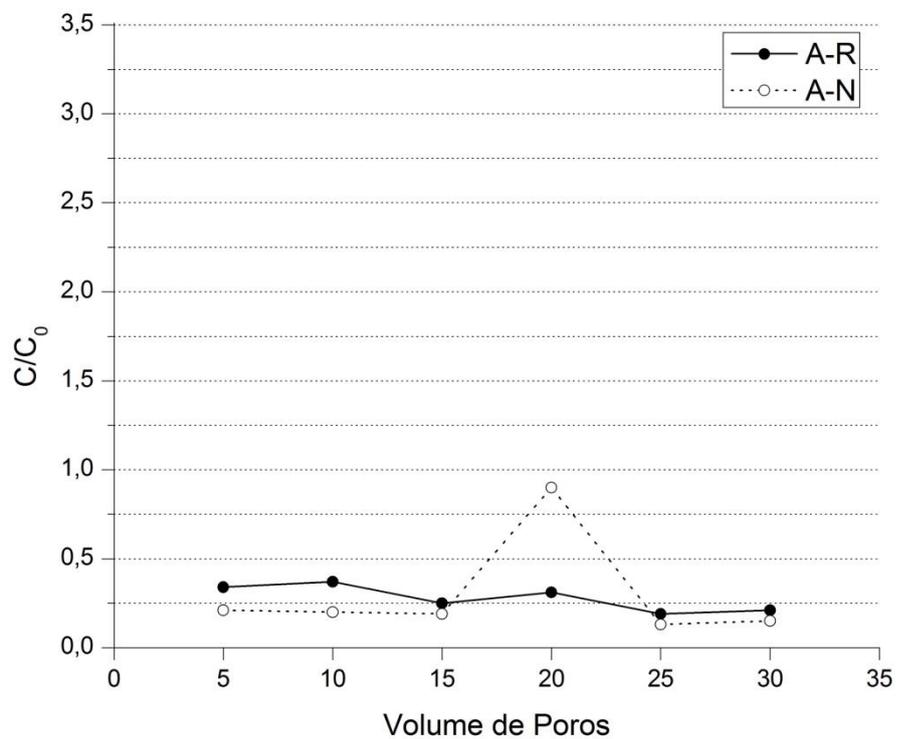
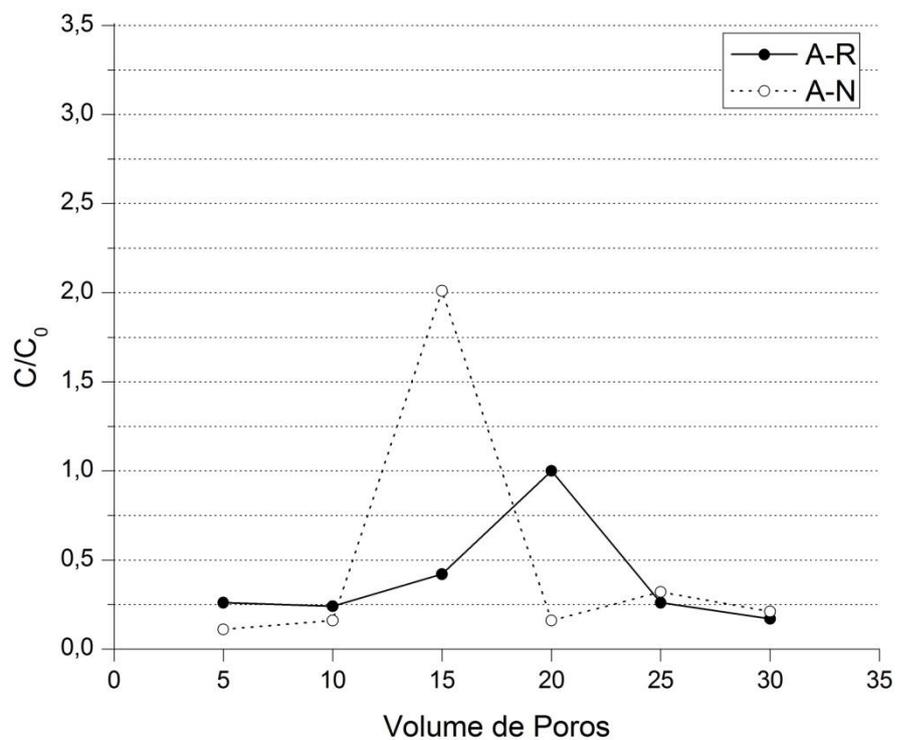


**Figura 26 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 3.**



**Figura 27 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 1.**



**Figura 28 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 2.****Figura 29 –  $C/C_0$  por VP do ensaio 3.**

De acordo com as Figuras de 27 a 29, as colunas com A-R apresentaram maior remoção de partículas ( $< C/C_0$ ) no final da carreira de filtração (30º VP) do que no início (5º VP) em todos os ensaios. A concentração de partículas efluentes foi de 1,5 a 1,9 vezes menor no final da carreira de filtração do que no início. Nas colunas com A-N isso foi observado apenas no ensaio 2, com a redução da concentração de partículas em 1,4 vezes. Nos ensaios 1 e 3 com A-N, no entanto, a concentração de partículas efluentes aumentou de 1,5 a 1,9 vezes com o decorrer do tempo.

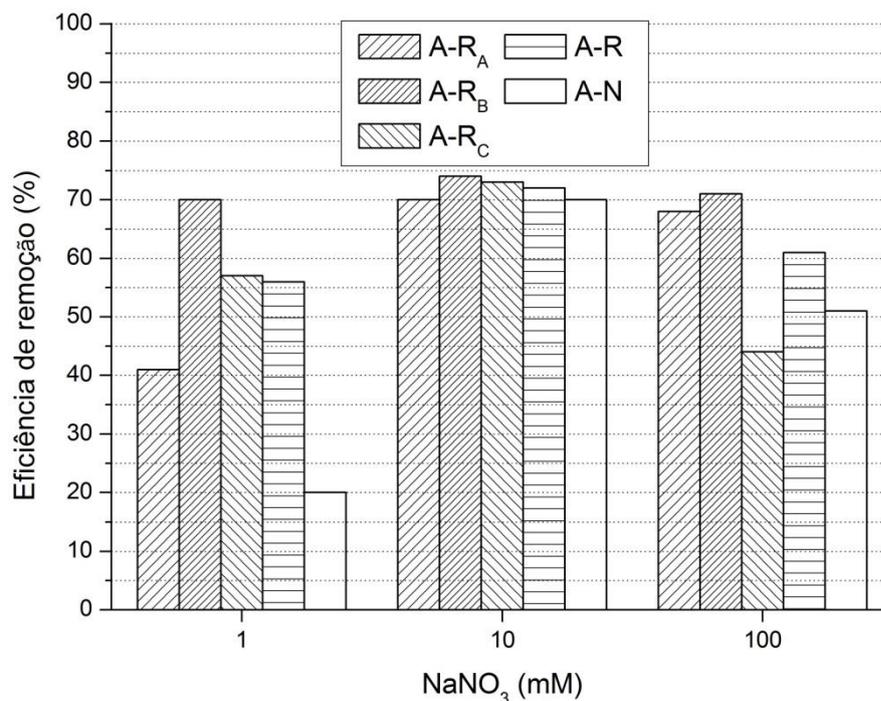
A concentração final de partículas superou a inicial ( $C/C_0 > 1$ ) em apenas 2 pontos em todos os ensaios com A-N e A-R, indicando obrigatoriamente o despreendimento de partículas previamente retidas pelo meio filtrante. Isso ocorreu apenas com a A-N, no 10º VP do ensaio 1 e 15º VP do ensaio 3. Na coluna com A-N do ensaio 2 houve um pico na concentração de partículas no 20º VP, porém não superior à 1. Diferentemente de todos os ensaios com A-N, apenas 2 ensaios com A-R apresentaram picos nas concentrações de partículas, os ensaios 1 e 3. No entanto, os picos para A-R foram pelo menos 2 vezes menores que os picos para A-N.

Na coluna com A-R do ensaio 2 a remoção de partículas manteve-se praticamente constante durante a carreira de filtração, com amplitude de 0,2. Nesse mesmo ensaio, a coluna com A-N apresentou amplitude de 0,8, 4 vezes maior que a da coluna com A-R. No ensaio 1 houve maior remoção de partículas pela A-R do que pela A-N em metade dos pontos analisados, nos 10º, 25º e 30º VP. No ensaio 2 a A-R removeu ligeiramente menos partículas do que a A-N em todos os pontos, exceto no 20º VP, onde a A-N apresentou um pico na concentração de partículas. Assim como no ensaio 1, no ensaio 3 houve maior remoção de partículas pela A-R do que pela A-N nos 15º, 25º e 30º VP.

Na Figura 30 são apresentados os resultados de eficiência de remoção de partículas ( $1-(C/C_0)$ ) (i.e., microesferas retidas no filtro) da A-R e da A-N por concentração molar de  $\text{NaNO}_3$ . O termo força iônica foi substituído por concentração molar de  $\text{NaNO}_3$  uma vez que as microesferas são negativamente carregadas e não se teve conhecimento da sua contribuição no valor total da FI das suspensões preparadas. Foram calculados os valores para cada coluna de cada ensaio mais a média aritmética da eficiência das triplicatas. Os valores de concentração relativa de

partículas ( $C/C_0$ ) de cada coluna foram calculados a partir da média aritmética do 5º ao 30º VP.

**Figura 30** – Eficiência de remoção por concentração molar de  $\text{NaNO}_3$ .



Em todos os ensaios a média da triplicata A-R removeu uma quantidade de microesferas igual ou superior à A-N. As interações eletrostáticas entre o meio filtrante e as microesferas foram repulsivas nos ensaios 1 e 2, de modo que a melhoria na eficiência de remoção de partículas com o aumento da FI foi consistente com a diminuição do potencial de interação. O mesmo não se pode afirmar para o ensaio 3, pois o aumento de 10 para 100 mM de  $\text{NaNO}_3$  provocou uma diminuição na eficiência de remoção, possivelmente devido a uma alteração do PZ do meio filtrante pelo aumento da FI para valores desfavoráveis à adesão de partículas.

No ensaio 1, com concentração molar de 1 mM de  $\text{NaNO}_3$ , as colunas A- $R_A$ , A- $R_B$  e A- $R_C$  apresentaram valores bastante diferentes de eficiência de remoção de partículas, de 41% a 70%, com média de 56%. No entanto, o valor de eficiência de remoção da coluna com A-N alcançou menos da metade do menor valor da triplicata com A-R, apresentando uma eficiência de remoção de apenas 20%. De todos os

ensaios, esse apresentou a maior diferença entre a eficiência média de remoção de partículas das colunas com A-R em relação às colunas com A-N. Nesse caso, o revestimento da areia com nitrato de prata aumentou em 2,8 vezes a eficiência de remoção de partículas.

No ensaio 2, com concentração molar de 10 mM de  $\text{NaNO}_3$ , as colunas A-R<sub>A</sub>, A-R<sub>B</sub> e A-R<sub>C</sub> e a coluna A-N apresentaram valores semelhantes de eficiência de remoção de partículas. Nessa condição experimental, a A-R não apresentou vantagem significativa em relação à A-N. No ensaio 3, com concentração molar de 100 mM de  $\text{NaNO}_3$ , as colunas A-R<sub>A</sub> e A-R<sub>B</sub> apresentaram valores semelhantes de eficiência de remoção, de 68% e 71%, respectivamente. A coluna A-R<sub>C</sub>, com 44% de eficiência de remoção, ficou abaixo dos 51% da coluna A-N. Esse foi o único caso em que a eficiência de remoção de uma coluna com A-R ficou abaixo da de uma coluna com A-N. No entanto, a eficiência média de remoção da triplicata foi superior à da coluna A-N, com 61% contra 51%.

O desempenho das colunas com A-N melhorou com o aumento de 1 para 10 mM de  $\text{NaNO}_3$ , porém decaiu em relação ao anterior com o aumento para 100 mM de  $\text{NaNO}_3$ . O mesmo comportamento foi observado com a A-R, porém com valores sempre superiores aos das colunas com A-N. A eficiência de remoção máxima de partículas tanto para as colunas com A-R como para as colunas com A-N foi observada no ensaio 2, com concentração molar de 10 mM de  $\text{NaNO}_3$ . No entanto, como os valores foram semelhantes para ambos os casos, as colunas com A-R apresentaram melhor desempenho em relação às colunas com A-N no ensaio 1, com concentração molar de  $\text{NaNO}_3$  10 vezes menor que no ensaio 2.

Os resultados experimentais discutidos acima indicaram que o comportamento de transporte e retenção de partículas depende da concentração de eletrólitos da suspensão. O aumento da força iônica pode ser benéfico para a melhoria da eficiência de remoção de partículas até certo ponto, a partir do qual o aumento da concentração de eletrólitos começa a interferir negativamente. O desempenho dos dois meios filtrantes refletiu o fato de que as interações eletrostáticas entre os grãos coletores e as partículas foram, em todos os casos, igualmente ou mais favoráveis (ou, de forma equivalente, menos repulsivas) para a areia revestida com nitrato de prata do que para a areia não revestida.

## 6 CONCLUSÕES

As principais conclusões da pesquisa relativas à avaliação da eficiência da filtração, em escala de laboratório, em meio granular constituído de grãos de areia revestidos com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno de tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$  foram:

- a) Em todos os ensaios a areia revestida com nitrato de prata removeu uma quantidade de microesferas igual ou superior à areia não revestida.
- b) O revestimento da areia com nitrato de prata diminuiu o PZ da areia limpa de -25,3 mV para -13,3 mV no pH 8.
- c) O aumento da força iônica da suspensão diminuiu o PZ das partículas devido à redução da espessura da DCE.
- d) Houve maior remoção de microesferas com o aumento da força iônica de 1 para 10 mM de  $\text{NaNO}_3$ , porém o aumento para 100 mM de  $\text{NaNO}_3$  resultou em um efeito contrário.
- e) Os resultados mostraram que a retenção de microesferas é sensível à variação da força iônica, nem sempre benéfica para a eficiência do filtro.

## 7 RECOMENDAÇÕES

As principais recomendações depreendidas da experimentação e reflexão desenvolvidas nesta pesquisa são:

- a) Evitar o uso de buretas como microcolunas de filtração devido à dificuldade de calibração das torneiras principalmente para baixas vazões.
- b) Procurar substituir os funis de decantação por reservatórios com constante homogeneização da suspensão e controle de vazão automatizado.
- c) Testar o revestimento da areia com nitrato de prata em conjunto com o ligante em uma mesma etapa ou etapa anterior.
- d) Homogeneizar o frasco de microesferas por processos como sonicação antes da preparação da suspensão.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUDALO, R. A.; RYAN, J. N.; HARVEY, R. W.; METGE, D. W.; LANDKAMER, L. Influence of organic matter on the transport of *Cryptosporidium parvum* oocysts in a ferric oxyhydroxide-coated quartz sand saturated porous medium. **Water Research**, v. 44, n. 4, p. 1104–1113, 2010.
- AMIRTHARAJAH, A. Some theoretical and conceptual views of filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 80, n. 12, p. 36–46, 1988.
- BALDURSSON, S.; KARANIS, P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks – an update 2004–2010. **Water Research**, v. 45, n. 20, p. 6603–6614, 2011.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 dez. 2011.
- CAMERON, P.; GAISER, B. K.; BHANDARI, B.; BARTLEY, P. M.; KATZER, F.; BRIDLE, H. Silver nanoparticles decrease the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 82, n. 2, p. 431–437, 2016.
- CANTUSIO NETO, R.; SANTOS, L. U. DOS; SATO, M. I. Z.; FRANCO, R. M. B. *Cryptosporidium* spp. and *Giardia* spp. in surface water supply of Campinas, Southeast Brazil. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 217–222, 2010.
- CDC – Centers for Disease Control and Prevention. **Parasites: Cryptosporidium** (also known as "Crypto"). 2015. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/parasites/crypto/>>. Acesso em: 21 out 2016.
- CHANG, Q. Electrical Properties. In: \_\_\_\_\_. **Colloid and interface chemistry for water quality control**. 1st ed. London: Elsevier Academic Press, 2016. p. 79–136.
- CHAPPELL, C. L.; OKHUYSEN, P. C.; LANGER-CURRY, R.; WIDMER, G.; AKIYOSHI, D. E.; TANRIVERDI, S.; TZIPORI, S. *Cryptosporidium hominis*: experimental challenge of healthy adults. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 75, n. 5, p. 851–857, 2006.
- DI BERNARDO, L. (Coord.). **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v. 1.
- EMELKO, M. B. **Removal of *Cryptosporidium parvum* by granular media filtration**. 2001. 356 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Civil Engineering) – University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2001.

E MELKO, M. B.; HUCK, P. M.; COFFEY, B. M. A review of *Cryptosporidium* removal by granular media filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 97, n. 12, p. 101–115, 2005.

E MELKO, M. B.; HUCK, P. M.; DOUGLAS, I. P. *Cryptosporidium* and microsphere removal during late in-cycle filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 95, n. 5, p. 173–182, 2003.

E MELKO, M. B.; HUCK. Microspheres as surrogates for *Cryptosporidium*. **Journal American Water Works Association**, v. 96, n. 3, p. 94–105, 2004.

GINN, T. M.; AMIRTHARAJAH, A.; KARR, P. R. Effects of particle detachment in granular-media filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 84, n. 2, p. 66–76, 1992.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

MOORE, T. L.; RODRIGUEZ-LORENZO, L.; HIRSCH, V.; BALOG, S.; URBAN, D.; JUD, C.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B.; LATTUADA, M.; PETRI-FINK, A. Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 6287–6305, 2015.

NGWENYA, B. T.; CURRY, P.; KAPETAS, L. Transport and viability of *Escherichia coli* cells in clean and iron oxide coated sand following coating with silver nanoparticles. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 179, p. 35–46, 2015.

PÁDUA, V. L. (Coord.). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PRÜSS-USTÜN, A.; BARTRAM, J.; CLASEN, T.; COLFORD JR, J. M.; CUMMING, O.; CURTIS, V.; BONJOUR, S.; DANGOUR, A. D.; DE FRANCE, J.; FEWTRELL, L.; FREEMAN, M. C.; GORDON, B.; HUNTER, P. R.; JOHNSTON, R. B.; MATHERS, C.; MÄUSEZAHN, D.; MEDLICOTT, K.; NEIRA, M.; STOCKS, M.; WOLF, J.; CAIRNCROSS, S. Burden of disease from inadequate water, sanitation and hygiene in low- and middle-income settings: a retrospective analysis of data from 145 countries. **Tropical Medicine and International Health**, v. 19, n. 8, p. 894–905, 2014.

PRÜSS-USTÜN, A.; BARTRAM, J.; CLASEN, T.; COLFORD JR, J. M.; CUMMING, O.; CURTIS, V.; BONJOUR, S.; DANGOUR, A. D.; DE FRANCE, J.; FEWTRELL, L.; FREEMAN, M. C.; GORDON, B.; HUNTER, P. R.; JOHNSTON, R. B.; MATHERS, C.; MÄUSEZAHN, D.; MEDLICOTT, K.; NEIRA, M.; STOCKS, M.; WOLF, J.; CAIRNCROSS, S

RAZZOLINI, M. T. P.; SANTOS, T. F. S.; BASTOS, V. K. Detection of *Giardia* and *Cryptosporidium* cysts/oocysts in watersheds and drinking water sources in Brazil urban areas. **Journal of Water and Health**, v. 8, n. 2, p. 399–404, 2010.

REIS, G. DOS. **Eficiência de filtros de areia recoberta com nanopartículas de prata na remoção de microesferas de poliestireno**. 2014. 136 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

RYAN, U.; PAPANINI, A.; MONIS, P.; HIJJAWI, N. It's official – *Cryptosporidium* is a gregarine: what are the implications for the water industry? **Water Research**, v. 105, p. 305–313, 2016.

SHAW, K.; WALKER, S.; KOOPMAN, B. Improving filtration of *Cryptosporidium*. **Journal American Water Works Association**, v. 92, n. 11, p. 103–111, 2000.

STENKAMP, V. S.; BENJAMIN, M. M. Effect of iron oxide coating on sand filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 86, n. 8, p. 37–50, 1994.

THOMPSON, R. C. A.; KOH, W. H.; CLODE, P. L. *Cryptosporidium* – What is it? **Food and Waterborne Parasitology**, v. 4, p. 54–61, 2016.

TUFENKJI, N.; DIXON, D. R.; CONSIDINE, R.; DRUMMOND, C. J. Multi-scale *Cryptosporidium*/sand interactions in water treatment. **Water Research**, v. 40, n. 18, p. 3315–3331, 2006.

TUFENKJI, N.; MILLER, G. F.; RYAN, J. N.; HARVEY, R. W.; ELIMELECH, M. Transport of *Cryptosporidium* oocysts in porous media: role of straining and physicochemical filtration. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 22, p. 5932–5938, 2004.

WHO. **Preventing diarrhoea through better water, sanitation and hygiene: exposures and impacts in low- and middle-income countries**. Geneva: World Health Organization, 2014.

YAO, K.; HABIBIAN, M. T.; O'MELIA, C. R. Water and waste water filtration: concepts and applications. **Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 11, p. 1105–1112, 1971.

ZAHEDI, A.; PAPANINI, A.; JIAN, F.; ROBERTSON, I.; RYAN, U. Public health significance of zoonotic *Cryptosporidium* species in wildlife: critical insights into better drinking water management. **International Journal for Parasitology: Parasites and Wildlife**, v. 5, n. 1, p. 88–109, 2016.

ZHANG, C.; HU, Z.; DENG, B. Silver nanoparticles in aquatic environments: physicochemical behavior and antimicrobial mechanisms. **Water Research**, v. 88, p. 403–427, 2016.

## APÊNDICE

Nas Tabelas de 3 a 5 são apresentados os resultados de concentração absoluta e relativa de partículas das amostras filtradas dos três ensaios.

**Tabela 3** – Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 1.

VP	Concentração absoluta (nº de partículas/ml)				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	2148	924	358	1143	604
10	1694	598	516	936	7686
15	1170	698	424	764	648
20	1330	862	3644	1945	574
25	1768	578	638	995	1184
30	438	698	662	599	898
VP	Concentração relativa (C/C <sub>0</sub> )				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	0,88	0,38	0,15	0,47	0,25
10	0,70	0,25	0,21	0,39	3,16
15	0,48	0,29	0,17	0,31	0,27
20	0,55	0,35	1,50	0,80	0,24
25	0,73	0,24	0,26	0,41	0,49
30	0,18	0,29	0,27	0,25	0,37

**Tabela 4 –** Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 2.

VP	Concentração absoluta (nº de partículas/ml)				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	1498	1036	1784	1439	894
10	1348	2172	1194	1571	870
15	1118	938	1106	1054	812
20	1690	706	1660	1352	3850
25	1130	918	418	822	550
30	992	872	838	901	638
VP	Concentração relativa (C/C <sub>0</sub> )				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	0,35	0,24	0,42	0,34	0,21
10	0,31	0,51	0,28	0,37	0,20
15	0,26	0,22	0,26	0,25	0,19
20	0,39	0,16	0,39	0,31	0,90
25	0,26	0,21	0,10	0,19	0,13
30	0,23	0,20	0,19	0,21	0,15

**Tabela 5** – Concentração absoluta e relativa de partículas do ensaio 3.

VP	Concentração absoluta (nº de partículas/ml)				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	704	1880	528	1037	422
10	474	1752	694	973	648
15	2680	1266	1122	1689	8018
20	2482	670	8824	3992	638
25	630	774	1680	1028	1288
30	806	580	638	675	848
VP	Concentração relativa (C/C <sub>0</sub> )				
	Coluna A-R <sub>A</sub>	Coluna A-R <sub>B</sub>	Coluna A-R <sub>C</sub>	Coluna A-R	Coluna A-N
5	0,18	0,47	0,13	0,26	0,11
10	0,12	0,44	0,17	0,24	0,16
15	0,67	0,32	0,28	0,42	2,01
20	0,62	0,17	2,21	1,00	0,16
25	0,16	0,19	0,42	0,26	0,32
30	0,20	0,15	0,16	0,17	0,21