



Gabriela dos Reis

**Eficiência de filtros de areia recoberta com
nanopartículas de prata na remoção de microesferas
de poliestireno**

Campinas

2014

i



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

Gabriela dos Reis

Eficiência de filtros de areia recoberta com nanopartículas de prata na remoção de microesferas de poliestireno

Orientador: Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac

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

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Gabriela dos Reis, e orientada pelo Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac.

Dr. Ricardo de Lima Isaac

Campinas

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R277e Reis, Gabriela dos, 1985-
Eficiência de filtros de areia recoberta com nanopartículas de prata na remoção de microesferas de poliestireno / Gabriela dos Reis. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

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

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

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Efficiency of sand filters coated with silver nanoparticles on polystyrene microspheres removal

Palavras-chave em inglês:

Cryptosporidium

Water treatment

Granular materials

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Ricardo de Lima Isaac [Orientador]

Gladis Camarini

Denis Miguel Roston

Data de defesa: 27-08-2014

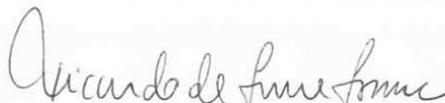
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

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

**EFICIÊNCIA DE FILTROS DE AREIA RECOBERTA COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA REMOÇÃO DE
MICROESFERAS DE POLIESTIRENO**

Gabriela dos Reis

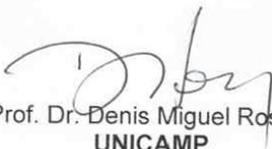
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



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



Profa. Dra. Gladis Camarini
UNICAMP



Prof. Dr. Denis Miguel Roston
UNICAMP

Campinas 27 de junho de 2014

Resumo

Dentre as etapas do tratamento de água para abastecimento público a filtração é essencial para remoção de partículas e microorganismos nocivos à saúde humana. Devido ao reduzido tamanho e resistência à cloração, os oocistos de *Cryptosporidium* tornam-se um problema nas estações de tratamento de água. Neste estudo foi investigada a eficiência da filtração em meio granular constituído de areia recoberta com nanopartículas de prata na remoção de microesferas de poliestireno, que simulam oocistos de *Cryptosporidium* spp.. A presença das nanopartículas de prata pode ser uma barreira adicional no tratamento de água, proporcionando ao grão de areia uma camada positiva, auxiliando na remoção de oocistos. O sistema de filtração em escala de laboratório foi composto de microcolunas de vidro borossilicato (diâmetro interno 1 cm) preenchidas com areia previamente impregnadas por imersão em solução de nanopartículas de prata (concentração 0,1 g/L). Os filtros foram alimentados por uma suspensão de água deionizada contendo microesferas de poliestireno (diâmetro médio 2 µm). A influência na qualidade da água na filtração foi avaliada quanto aos parâmetros: concentração de ácido húmico (2,5, 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹), pH (6, 7 e 8), força iônica (24, 48 e 105 mM) e concentração inicial de microesferas (1,3 x 10⁵, 2,4 x 10⁶ e 1,4 x 10⁷ partículas/mL). O efeito do parâmetro taxa de filtração foi avaliado sob a condição operacional de 2,4, 4,8 e 48 m³/m².dia. A remoção de partículas do filtro proposto foi da ordem de 99,0 % contra 92,0 % do filtro controle. Os filtros teste constituídos de camada de areia recoberta com prata tiveram desempenho superior, na remoção da turbidez, aos filtros controle, com eficiência de remoção da ordem de 81,1 %, ao se filtrar até 10 VP (volume de poros). Contudo, a turbidez não se mostrou um bom indicativo da remoção de microesferas. A impregnação por nanopartículas de prata tornou os filtros mais eficientes na remoção de microesferas de poliestireno que simulam oocistos de *Cryptosporidium*.

Palavras Chave: oocistos de *Cryptosporidium*, tratamento de água, filtração em meio granular

Abstract

Among the steps in treating water for public supply filtration is essential for removal of particles and microorganisms harmful to human health. Due to the small size and resistance to chlorination, *Cryptosporidium* oocysts become a problem in water treatment stations. This study investigated the efficiency of the filtration medium consisting of granular sand coated with silver nanoparticles in the removal of polystyrene microspheres that simulate *Cryptosporidium* spp.. Presence of silver nanoparticles can be an additional barrier for water treatment, providing a positive layer, aiding in the removal of oocysts. The filtration laboratory scale system was composed of borosilicate glass micro columns (inner diameter 1 cm) filled with sand previously impregnated by immersion in a solution of silver nanoparticles (concentration 0.1 g/L). The filters were fed with a suspension of deionized water containing polystyrene microspheres (mean diameter 2 μm). The influence on water quality in filtration was evaluated for the following parameters: concentration of humic acid (2.5, 5.0 and 10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), pH (6, 7 and 8), ionic strength (24, 48 and 105 mM) and initial concentration of microspheres (1.3×10^5 , 2.4×10^6 and 1.4×10^7 particles/ml). The effect of the filtration rate parameter was evaluated under operating conditions of 2.4, 4.8 and 48 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$. The removal of particles of test filter was approximately 99.0 % compared with 92.0 % of the control filter. The test filters consisting of silver coated sand layer exhibited superior performance in the removal of turbidity, the control filters, with removal efficiency of about 81.1 % when filtering up to 10 filter PV (pore volume). However, turbidity was not a good indicator of removal of microspheres. The impregnation with silver nanoparticles made filters more effective on the removal of polystyrene microspheres that simulate *Cryptosporidium* oocysts.

Palavras Chave: *Cryptosporidium* oocysts, water treatment, granular media filtration.

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
2.1. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Saneamento e Saúde	5
3.2. <i>Cryptosporidium</i> spp.....	9
3.2.1. Histórico	9
3.2.2. Taxonomia e Ciclo de vida	9
3.2.3. Casos de criptosporidiose no Brasil.....	11
3.2.4. Métodos de Detecção.....	13
3.2.5. Monitoramento de protozoários em água para consumo humano na legislação brasileira. 16	
3.3. Filtração em meio granular	17
3.3.1. Mecanismos de filtração	18
3.3.2. Meio Filtrante	22
3.3.3. Taxa de filtração e modo de operação dos filtros	24
3.4. Nanopartículas Metálicas.....	36
3.4.1. Toxicidade da Prata	37
3.5. Indicadores para remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i>	38
3.5.1. Microesferas de poliestireno.....	39
4 MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1. Considerações Gerais.....	51
4.2. Montagem do Sistema de Filtração em microcolunas	51
4.3. Preparação da areia pré-impregnação	57
4.4. Impregnação da areia com prata	57
4.5. Preparação da suspensão de microesferas de poliestireno	61
4.6. Parâmetros de Controle Operacional e de Qualidade	62
4.6.1. pH	62

4.6.2.	Microesferas	62
4.6.3.	Matéria Orgânica	63
4.6.4.	Força iônica	64
4.6.5.	Duração dos ensaios de filtração e Taxa de filtração.....	65
4.7.	Prolongamento da duração da carreira de filtração.....	65
4.8.	Coleta de amostras	66
4.8.1.	Análises físico-químicas	66
4.8.2.	Contagem de partículas e Potencial Zeta.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1.	Influência do pH da água de estudo na filtração.....	72
5.2.	Influência da Força Iônica (FI) no sistema de filtração	82
5.3.	Influência da matéria orgânica na filtração.....	91
5.4.	Taxa de filtração	100
5.5.	Influência da concentração de microesferas no sistema de filtração	108
5.6.	Ensaio com duração da carreira de filtração até 36 VP.	116
5.6.1.	Concentração de microesferas	118
5.6.2.	Força Iônica	120
5.6.3.	Matéria Orgânica	121
6	CONCLUSÕES	123
7	RECOMENDAÇÕES	125
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria de Fatima e Carlos Roberto, pelos ensinamentos de vida dentre tantas outras ações em meu favor.

E ao Marcio por estar sempre ao meu lado.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por olhar por mim sempre e me dar forças para trilhar meu caminho.

Aos meus pais pelos infinitos financiamentos, caronas, incentivos, por sempre acreditarem que eu conseguiria e por terem feito o impossível para realização deste sonho.

Ao meu noivo, Marcio Gabrielli, pelo amor incondicional, pela paciência nas tardes de estudo, pelo apoio e compreensão, e por acreditar, sempre.

A toda minha família pelo apoio e oração.

Ao meu orientador Ricardo de Lima Isaac, pelo aprendizado, ajuda e orientação.

As amigas da pós-graduação Amanda Maia, Lays Paulino, Jenifer Pereira, Marcela Peres, Vanessa Urbano, Denise Vasquez, Thalita Rissi, Bibiana Munévar Pérez e Érika Moretti, pelos desabafos, pelo companheirismo, ajuda, pelas injeções de ânimo e pelas risadas.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção (LMC) Marcelo, Fábio, Luciano, Rodolfo e Marçal pela ajuda nos cálculos e caracterização da areia.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento Fernando e Enelton pela ajuda e paciência com as inúmeras dúvidas.

Ao amigo Leonardo Damigo por contribuir na redação deste texto e ceder seu local de trabalho.

Ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação da FEC e ao Ari, secretário do DSA, por toda ajuda, dicas e momentos de descontração.

A Sabesp pela valiosa ajuda em especial a técnica de sistema de saneamento, Erika Padilha e a Gabriela.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

A todos que acreditaram em mim e que, das formas mais variadas, contribuíram para elaboração desta dissertação, meu muito obrigado.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo.”

Rolihlahla Madiba Mandela (Nelson Mandela)

Índice de Figuras

Figura 1: Regressão linear simples entre a taxa de mortalidade infantil e cobertura por sistemas de esgotamento sanitário, 2008. TEIXEIRA <i>et al.</i> (2012).	7
Figura 2: Ciclo de vida e infecção pelo <i>Cryptosporidium</i> . (Adaptado de CDC, 2013)	10
Figura 3: Oocistos de <i>Cryptosporidium</i> spp. proveniente de coleta ambiental (A) e oocisto fixado em formalina durante 7 dias (B). Escala 5 µm. Fonte: BARUGAHARE <i>et al.</i> , 2011.....	11
Figura 4: Ilustração dos mecanismos de transporte na filtração (d = diâmetro). Adaptado de DI BERNARDO & DANTAS, 2005.	20
Figura 5: Curva típica de distribuição granulométrica de materiais filtrantes. Fonte: PROSAB, 2003.....	23
Figura 6: Representação esquemática da interação de cargas entre oocistos de <i>Cryptosporidium</i> e meio granular poroso impregnado com Silano medida por microscopia de força atômica. Fonte: BYRD & WALZ, 2007.	28
Figura 7: Comparação da adesão percentual média observada para diferentes forças iônicas de solução aquosa de: (a) NaCl e (b) CaCl ₂ . Fonte: BYRD & WALZ, 2007.....	29
Figura 8: Mobilidade eletroforética de oocistos de <i>Cryptosporidium parvum</i> viáveis, suspensos em soluções com força iônica (Δ) 0,915, (□), 9,15, e (○) 91,5 Mm (PBS – Tampão fosfato-salino do inglês Phosphate buffered saline. As medições foram efetuadas a 25 ± 2 °C. TUFENKJI <i>et al.</i> , 2006, reproduzido de Lytle <i>et al.</i> (2002).....	30
Figura 9: Comparação do potencial zeta de oocistos de <i>Cryptosporidium parvum</i> , na presença (●) e na ausência (Δ) de matéria orgânica natural como uma função da concentração de cálcio a pH 6,7. Fonte: TUFENKJI <i>et al.</i> , 2006, modificado de DAI & HOZALSKI (2002).	31
Figura 10: Potencial zeta de oocistos de <i>Cryptosporidium parvum</i> inativados com formalina e de areia de quartzo revestido por oxi-hidróxido de ferro em função da concentração de matéria orgânica dissolvida. Fonte: ABUDALO <i>et al.</i> , 2010.	32
Figura 11: Curvas de remoção dos oocistos <i>Cryptosporidium parvum</i> e de nitrato (traçador) como uma função da concentração de matéria orgânica dissolvida em solução 10 ⁻⁴ M de NaCl e pH 5,6-5,8 para areia recoberta com oxi-hidróxido de ferro. Fonte: ABUDALO <i>et al.</i> , 2010.....	33
Figura 12: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna de esferas de vidro em função do pH na presença de 0,01 M de perclorato (NaClO ₄) de sódio. Fonte: HSU <i>et al.</i> , 2001b.....	34

Figura 13: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna de esferas de poliestireno em função do pH na presença de 0,01 M de perclorato (NaClO ₄) de sódio. Fonte: HSU <i>et al.</i> , 2001b.	35
Figura 14: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna preenchida com esferas de poliestireno em função da concentração de perclorato de sódio (NaClO ₄) em pH 5,6. Fonte: HSU <i>et al.</i> , 2001b.....	35
Figura 15: Remoção de oocistos e microesferas durante o processo de filtração. Fonte: Emelko <i>et al.</i> , 2003.....	40
Figura 16: Relação entre <i>Cryptosporidium</i> e microesferas na remoção por filtro de dupla camada em escala piloto. Fonte: Emelko <i>et al.</i> , 2003.	41
Figura 17: Vista parcial do Sistema de Filtração constituído de 12 microcolunas com diâmetro 10 mm, altura 50 cm, contendo camada de areia de altura 20 cm e camada suporte. Cada conjunto de 4 filtros era constituído de um filtro contendo areia não recoberta com prata (1) e três filtros contendo areia recoberta com prata (2, 3 e 4) para se replicar cada condição experimental.	52
Figura 18: Vista frontal da base da microcoluna contendo subcamadas suporte de pedrisco com altura 3cm (1) e de areia grossa com altura 1cm (2) e camada filtrante de areia com altura 20 cm (3) apoiada em estrutura suporte metálica.	53
Figura 19: Equipos médicos, utilizados no transporte da amostra até a <i>micro coluna</i> (A) e scalpns utilizados na perfuração e transporte das amostras para as microcolunas (B).	53
Figura 20: Vista frontal do sistema de filtração constituído de 12 microcolunas de vidro (6) alimentadas por reservatórios plásticos independentes com volume de 500 mL cada um (1) através de scalpns (2) e equipos (3), além de termômetro (4) e coletores de descarte da água filtrada (5).....	54
Figura 21: Detalhe dos reservatórios de alimentação das microcolunas contendo solução de 1,4 x 10 ⁷ microesferas/ml.....	54
Figura 22: Frasco de coleta universal (80 ml).....	55
Figura 23: Tubos contendo soluções teste de nanopartículas de prata em água deionizada preparadas nas concentrações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g L ⁻¹ (da esquerda para a direita da figura).	58
Figura 24 A e B: Tubos contendo areia e solução de prata nas concentrações 0,6 e 0,8 g/L (da esquerda para a direita de figura) após 24 horas de repouso (A) e solução de prata na concentração 0,8 g/L após agitação, com precipitado (B).	58

Figura 25 A e B: Solução estoque de Nanopartículas de Prata (A) e areia sendo banhada pela solução estoque (B).	59
Figura 26: Fluxograma da preparação e impregnação da areia por nanopartículas de prata.	60
Figura 27: Frasco contendo solução aquosa comercial de microesferas de poliestireno.	63
Figura 28: Água de estudo - concentração $1,4 \times 10^7$ microesferas/mL.	63
Figura 29: Frascos contendo soluções de estudo nas concentrações de 5 mg.L^{-1} (A) e 10 mg.L^{-1} (B) de matéria orgânica (ácido húmico).	64
Figura 30: Contador de Partículas (Hach modelo Hiac 9703).	67
Figura 31: Sonda amostradora do contador de partículas.	67
Figura 32: Sensor modelo HRLD 150.	67
Figura 33: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia recoberta para diferentes valores de pH da água afluyente.	73
Figura 34: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia não recoberta para diferentes valores de pH da água afluyente.	73
Figura 35: Evolução do pH da água filtrada nas microcolunas com camada de areia impregnada por nanopartículas de prata e não impregnadas (taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$).	74
Figura 36: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C_0) nas microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de $2,4 \times 10^6$, taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, turbidez inicial 20,8 uT).	78
Figura 37: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C_0) nas microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de $2,4 \times 10^6$, taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, turbidez inicial 20,8 uT).	79
Figura 38: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C_0) nas microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de $2,4 \times 10^6$, taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, turbidez inicial 20,8 uT).	80
Figura 39: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes forças iônicas, com camada de areia impregnada por nanopartículas de prata.	83
Figura 40: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes forças iônicas, com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata.	83

Figura 41: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml, Força iônica 24, 48 e 105 mM com pH inicial de 7,7, 7,6, 7,3, respectivamente e taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$).....	84
Figura 42: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6$ /ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	88
Figura 43: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6$ /ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	89
Figura 44: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6$ /ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	90
Figura 45 Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia recoberta por nanopartículas de prata para amostras fortificadas com ácido húmico nas concentrações 2,5, 5 e 10 mg/L, e turbidez de, respectivamente, 4,6 uT, 3,4 uT e 4,2 uT.	92
Figura 46: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia não recoberta por nanopartículas de prata para amostras fortificadas com ácido húmico nas concentrações 2,5, 5 e 10 mg/L, e turbidez de, respectivamente, 4,6 uT, 3,4 uT e 4,2 uT.	93
Figura 47: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia impregnada e não impregnada por nanopartículas de prata com concentrações de 2,5, 5, 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido húmico e pH inicial de 8,5, 8,3 e 8,3 +/- 0,1, respectivamente, taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ e concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml).	94
Figura 48: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6$ /ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	97
Figura 49: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6$ /ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	98

Figura 50: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	99
Figura 51: Turbidez da água filtrada nas microcolunas para diferentes taxas de filtração com camada de areia com impregnação por nanopartículas de prata (Turbidez inicial 4,5 uT).....	102
Figura 52: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes taxas de filtração com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata. (Turbidez inicial 4,5 uT).	102
Figura 53: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (pH inicial 8,34, concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$)	103
Figura 54: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	105
Figura 55: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	106
Figura 56: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).	107
Figura 57: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes concentrações de microesferas com camada de areia com impregnação por nanopartículas de prata.	109
Figura 58: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes concentrações de microesferas, com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata.	110
Figura 59: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, com pH inicial 8,3, 8,3, 8,5, respectivamente e taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$).....	111
Figura 60: Influência da concentração de microesferas no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).	113

Figura 61: Influência da concentração de microesferas no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).	114
Figura 62: Influência da concentração de microesferas no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7, concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).	115
Figura 63: Valores de pH dos testes de 12 horas com $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ (a), força iônica 105 Mm (b) e 10 mg.L^{-1} de matéria orgânica (c). Todos com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7 e concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$	118
Figura 64: Influência da concentração de microesferas na turbidez e no traspasse de microesferas, com concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 8,0.	119
Figura 65: Turbidez e traspasse de microesferas no teste com força iônica 105 mM, concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 7.	120
Figura 66: Turbidez e traspasse de microesferas no teste com concentração de matéria orgânica 10 mg.L^{-1} , concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 7.	121

Lista de Quadros

Quadro 1: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao <i>Cryptosporidium</i> . Adaptado e atualizado de Emelko <i>et al.</i> , 2005.	44
Quadro 2: Condições experimentais investigadas quanto à combinação de parâmetros operacionais e de qualidade.	64
Quadro 3: Condições experimentais do ensaio de prolongamento de tempo com duração de 12 horas.	65
Quadro 4: Análises físico-químicas.	66
Quadro 5: Amostra nas quais foi medido o potencial zeta.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 1: Acesso ao saneamento, condições de moradia e prevalência de diarreia em crianças de 0 a 2 anos de idade (n = 817) no Recreio de São Jorge, maio de 2005 a abril de 2006 (RP: Razão de Prevalência, IC: Intervalo de confiança) . Fonte: PAZ <i>et al.</i> , 2012.	6
Tabela 2: Tendência da prevalência (%) de enteroparasitoses. Crianças entre zero e 59 meses de idade da cidade de São Paulo, SP, 1984/85 e 1995/96. *Inclui os casos de infestação por mais de uma espécie de parasitas. Fonte: FERREIRA <i>et al.</i> , 2000.....	8
Tabela 3: Frequência da infecção por <i>Cryptosporidium</i> em crianças com diarreia, conforme idade. Fonte: MANGINI <i>et al.</i> , 1992.	12
Tabela 4: Valores médios de turbidez (em uT) da água filtrada de cada uma das colunas de filtração.	73
Tabela 5: Potencial zeta (mV) de amostras de água filtrada na microcoluna 1, preenchida com ANI e da microcoluna 2, preenchida com AI, para ensaios de filtração efetuados com pH da água afluyente 6 e 7.	75
Tabela 6: Eficiência de remoção média (%) de microesferas nas condições de variação de pH. .77	
Tabela 7: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as variações de força iônica testadas e o controle.....	82
Tabela 8: Potencial zeta (mV) das colunas controle, preenchidas com ANI e das colunas teste, preenchidas com AI, utilizando água de estudo com força iônica 24, 48 e 105 mM.....	85
Tabela 9: Eficiência de remoção média (%) de microesferas nas condições de variação de força iônica.	86
Tabela 10: Turbidez inicial da solução estoque de microesferas e diferentes concentrações de matéria orgânica.	91
Tabela 11: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as variações de matéria orgânica testada e o controle.....	92
Tabela 12: Potencial zeta (mV) das amostras de água filtrada nas microcoluna 1, 5 e 9 (controle, preenchidas com ANI) e das microcolunas 2, 6 e 10 (preenchidas com AI), utilizando água de estudo com 2,5, 5 e 10 mg L ⁻¹ ácido húmico. (Potencial zeta da água de estudo de, respectivamente, - 33,7 mV, - 33,9 mV e -45,7 mV).....	95
Tabela 13: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação de concentração de matéria orgânica.	96

Tabela 14: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as taxas de filtração testadas e o controle.	101
Tabela 15: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação de taxa de filtração.	103
Tabela 16: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as taxas de filtração testadas e o controle. Turbidez inicial de 0,5, 4,4 e 130 uT para, respectivamente $1,3 \times 10^5$, $2,4 \times 10^6$ e $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml.....	109
Tabela 17: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação microesferas.	111
Tabela 18: Valores iniciais de pH (pH_0) dos ensaios com duração de 12 horas.....	117

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AI – Areia Impregnada por nanopartículas de prata

ANI – Areia não Impregnada por nanopartículas de prata

CD – Coeficiente de Desuniformidade

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

d_{10} – Diâmetro efetivo da areia

E. coli – *Escherichia coli*

ETA – Estação de Tratamento de Água

IMS – Separação imunomagnética

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

MON – Matéria Orgânica Natural

MS – Ministério da Saúde

NBR – Norma Brasileira

NP – Nanopartículas

PZ – Potencial Zeta

USEPA – Agência Americana de Proteção Ambiental (United States Environmental Protection Agency)

1 INTRODUÇÃO

As águas superficiais vêm sendo degradadas por poluentes químicos, físicos e biológicos, provenientes principalmente do despejo de esgoto doméstico e industrial sem tratamento adequado, além das emissões de fontes de poluição difusa. No sudeste do Brasil, região mais densamente povoada e industrializada do País, somente 48,0 % dos municípios tratam o esgoto produzido, o aumento da população não foi acompanhado pela construção de novas redes, mesmo levando-se em conta que nem a extensão nem a qualidade da rede de coleta estão incluídas nas estatísticas oficiais (IBGE, 2010; BARROS JUNIOR, 2011).

A falta de coleta e tratamento de esgoto pode causar a contaminação das águas superficiais por diferentes microrganismos patogênicos, como o *Cryptosporidium* spp.. Este protozoário é causador da criptosporidiose, doença gastrointestinal que provoca diarreia intensa e está relacionada principalmente ao saneamento inadequado. Estima-se que 1,5 milhões de crianças morram de diarreia por ano, constituindo cerca de 15% de todas as mortes de crianças menores de cinco anos em países em desenvolvimento (ONU, 2013; DIAS *et al.*, 2008). A criptosporidiose está entre as doenças de veiculação hídrica de maior relevância para saúde pública. Juntos, *Cryptosporidium* e *Giardia* foram os vetores em 90% dos surtos de gastroenterite ocorridos nos últimos 25 anos em países como Estado Unidos, Canadá e Japão (CANTUSIO NETO *et al.*, 2011).

Os métodos de detecção dos oocistos de *Cryptosporidium* são diretamente influenciados pelas características físicas e químicas das amostras recolhidas, tais métodos, em sua grande maioria, são de alto custo e baixas recuperações. Por isso vários estudos têm avaliado a substituição destes métodos pelo uso de outros parâmetros substitutos que permitam estimar a remoção de oocistos no tratamento de água, como turbidez, concentração de microesferas e contagem de partículas (SILVA, 2008; EMELKO *et al.*, 2003).

Os oocistos podem atravessar o processo de tratamento de água convencional, sendo assim, atenção especial deve ser dada ao projeto e operação do filtro, para minimizar os riscos de traspasse de oocistos de *Cryptosporidium*, pois estes não serão efetivamente inativados na

desinfecção com cloro (FRANCO *et al.*, 2012a; CANTUSIO NETO *et al.*, 2011; SMITH & NICHOLS, 2010).

Usualmente os grãos coletores e as partículas, inclusive oocistos, presentes na água tem cargas superficiais negativas, o que pode ser alterado quando há o recobrimento com partículas metálicas. A impregnação de metais em materiais filtrantes tornou-se objeto de estudo devido a capacidade de pequenas quantidades de metais potencialmente tóxicos exercerem atividade antimicrobiana, conhecida também como ação oligodinâmica. Segundo Rodrigues (2011), entre todos os metais a prata tem apresentado as melhores propriedades antimicrobianas e menor toxicidade aos mamíferos.

O presente estudo – parte integrante de um projeto de inovação tecnológica, intitulado “Desenvolvimento de novos meios filtrantes para tratamento de água para consumo humano” – avaliou, em escala de bancada (microcolunas de filtração) a eficiência da areia impregnada com nanopartículas de prata na remoção de microesferas de poliestireno.

2 OBJETIVO

Avaliar a eficiência da filtração em meio granular utilizando como meio filtrante a areia superficialmente impregnada com nanopartículas de prata na retenção de microesferas de poliestireno que simulam oocistos de *Cryptosporidium* spp.

2.1. Objetivos específicos

Avaliar a influência no processo dos seguintes parâmetros:

- Concentração de ácidos húmicos
- Valor de pH
- Concentração de microesferas
- Força iônica
- Taxa de filtração

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Saneamento e Saúde

O crescimento urbano desordenado traz consigo consequências, como o aumento na quantidade de efluentes gerados e a necessidade de infraestrutura sanitária adequada para a coleta e tratamento deste resíduo. A água, por conta de sua capacidade de dispersão, tem grande poder de disseminação de doenças o que pode reduzir as possibilidades de uso. Nem mesmo os avanços políticos e os investimentos na área de saneamento, ocorridos nos últimos anos, conseguiram diminuir a deficiência de tecnologia e serviços ambientais, atingindo milhões de pessoas que não dispõem de coleta e afastamento de esgoto. Segundo dados do SNIS de 2011, somente 48,1 % da população contavam com rede coletora de esgoto, e dentre esses, o tratamento dos esgotos gerados chegou a apenas 37,5 %. Há uma inseparável relação entre saúde humana, afastamento de esgoto e o acesso à água de boa qualidade (PHILIPPI JR., 2005).

A falta de acesso sustentável à água potável e carência de infraestrutura de saneamento básico pode representar uma barreira para o desenvolvimento socioeconômico de um país e para a qualidade de vida do indivíduo, a vivência da população em situações de risco à saúde, pode ocasionar o aumento dos casos de doenças infecciosas agudas e a prevalência de doenças crônicas, que acometem especialmente crianças, idosos, desnutridos e imunodeprimidos. Em localidades economicamente desfavorecidas o acesso a serviços de saúde normalmente é limitado, o que agrava ainda mais o quadro sanitário e compromete a qualidade de vida da população (RAZZOLINI & GÜNTHER, 2008).

Em estudo na área do bairro Recreio de São Jorge, município de Guarulhos, São Paulo (SP), com população estimada de 17.502 habitantes no ano de 2006, Paz *et al.* (2012) verificaram que o bairro tinha índices de saneamento insatisfatórios, com 88,7 % dos domicílios servidos pelo sistema de abastecimento público de água e apenas 16,9 % por coleta pública de esgotos. Foram estudadas as crianças na faixa etária de 0 a 2 anos durante o período de referência (817 crianças no total), assim como as famílias responsáveis por estas crianças (771 famílias), baseando-se em variáveis como: tipo de material utilizado na construção do domicílio: madeira, material reaproveitado, tijolo e outros; número de cômodos no domicílio;

número de pessoas residentes no domicílio; adultos residentes no domicílio, por faixa etária; condição de abastecimento de água: por rede pública, por poço ou nascente e outros; tipo de tratamento de água no domicílio: por filtração, fervura, cloração ou sem tratamento; destino de lixo: por coleta pública; queimado ou enterrado; e a céu aberto; e destino dos esgotos: coleta por rede pública; fossa; e a céu aberto. Alguns dos resultados obtidos no referido trabalho estão na Tabela 1.

Tabela 1: Acesso ao saneamento, condições de moradia e prevalência de diarreia em crianças de 0 a 2 anos de idade (n = 817) no Recreio de São Jorge, maio de 2005 a abril de 2006 (RP: Razão de Prevalência, IC: Intervalo de confiança) . Fonte: PAZ *et al.*, 2012.

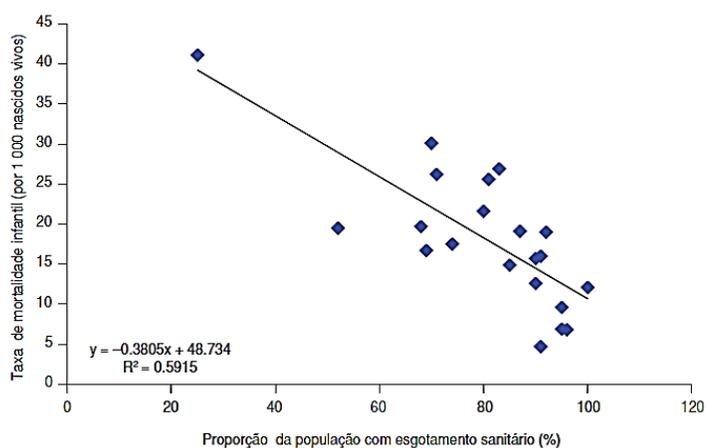
Características do domicílio		Ocorrência de diarreia				Total N°	RP	IC (95%)	P
		Sim		Não					
		N°	%	N°	%				
Abastecimento de água	Não	4	16,0	21	84,0	25	1,04	0,42; 2,60	0,935
	Sim	93	15,4	511	84,6	604	1		
Tratamento da água no domicílio	Não	37	18,1	167	81,9	204	1,28	0,88; 1,87	0,191
	Sim	60	14,1	365	85,9	425	1		
Coleta de esgoto	Não	65	16,5	328	83,5	393	1,21	0,84; 1,76	0,300
	Sim	38	13,6	241	86,4	279	1		
Tipo de material da moradia	Outros	25	62,5	15	37,5	40	5,14	3,72; 7,10	<0,001
	Tijolo	72	12,2	520	87,8	592	1		
N° Pessoa/cômodo	Acima 1,5	32	33,0	65	67,0	97	0,098	-0,15; 0,45	0,656
	Até 1,5	189	35,3	346	64,7	535	1		
Idoso	Presença	5	22,73	17	77,27	22	1,09	0,86; 1,36	0,207
	Ausência	118	16,12	614	83,88	732	1		

O tipo de material usado na construção do domicílio foi identificado como fator de risco para ocorrência de diarreia, assim como falta de coleta de esgoto, pois, interfere nas condições de saúde das crianças por poluir o ambiente e possibilitar a veiculação de doenças relacionadas à excretas, o acesso à água e a ocorrência de diarreia não apresentaram associação significativa com o despejo, possivelmente porque quase toda a população tinha acesso à rede de abastecimento de água. Nessas condições, concluiu-se que o risco de ocorrência de diarreia em crianças é quase 15 vezes maior do que entre aquelas que vivem em condições adequadas de habitação e saneamento.

O fato da principal rota de contaminação de enteroparasitoses ser por via oral-fecal faz com que os níveis de contaminação sejam maiores em regiões onde há baixos níveis de higiene pessoal, alta densidade demográfica e falta de estrutura sanitária.

Teixeira *et al.*, 2012, desenvolveram um estudo sobre a associação entre cobertura por serviços de saneamento e indicadores epidemiológicos nos países da América Latina, segundo os autores os indicadores de cobertura por sistemas de esgotamento sanitário e gasto público anual com saúde apresentaram um coeficiente angular da correlação linear negativo, mostrando uma relação inversamente proporcional com a taxa de mortalidade infantil nos países da América Latina. Na Figura 1, observa-se que quanto maior a cobertura populacional por serviços de esgotamento sanitário menor é a mortalidade infantil.

Figura 1: Regressão linear simples entre a taxa de mortalidade infantil e cobertura por sistemas de esgotamento sanitário, 2008. TEIXEIRA *et al.* (2012).



O estudo mostra também que Cuba possui a menor taxa de mortalidade em crianças com menos de 1 ano, com ocorrências de 4,7 óbitos a cada 1000 nascidos vivos, e a Bolívia tem a maior taxa de mortalidade, 50 óbitos a cada 1000 nascidos vivos (dados de 2008). A menor taxa de mortalidade por enfermidades diarreicas agudas em crianças menores de 5 anos foi 5,8% dados da Costa Rica, e a maior taxa de 13,1% na Guatemala. No estudo foi observada uma relação diretamente proporcional entre mortalidade por enfermidades diarreicas agudas em crianças menores de 5 anos e a taxa de crescimento anual. Dentre as recomendações do estudo estão: a melhoria da saúde pública na América Latina ampliando o acesso aos serviços públicos de abastecimento de água e de esgotamento sanitário, associada, entre outros, à ampliação de campanhas de educação sanitária e à implantação de políticas públicas ligadas à atenção primária à saúde.

Ferreira *et al.* (2000) coletou amostras de fezes em investigações em 1984/85 e outra em 1995/96 e as submeteu a exame parasitológico pela técnica de sedimentação, realizando leituras de preparações simples e de preparações coradas com lugol para exame de cistos de protozoários. Para critérios de comparação o estudo da distribuição social das parasitoses levou em conta valores da renda familiar *per capita*, sendo realizados também em 1984/85 e 1995/96, fazendo uso de estimativas referentes à frequência e à distribuição social das enteroparasitoses na infância, em uma amostra probabilística de 4.560 domicílios da cidade de São Paulo. O estudo obteve resultados que mostraram a redução expressiva na prevalência das parasitoses durante os anos de 1984 e 1996, respectivamente, no geral de 30,9 % para 10,7 %, especificadamente das helmintoses de 22,3 % para 4,8 %, da giardíase de 14,5 % para 5,5 %, e do poliparasitismo intestinal (crianças parasitadas por duas ou mais espécies de parasitas) de 13,1 % para 0,5 %, como na Tabela 2. Os autores acreditam que, da implantação e sucesso de políticas públicas que promovem o crescimento econômico, a melhor distribuição da renda e a universalização do acesso à educação e aos serviços de saneamento e de saúde, dependerá o completo controle das enteroparasitoses na cidade de São Paulo.

Tabela 2: Tendência da prevalência (%) de enteroparasitoses. Crianças entre zero e 59 meses de idade da cidade de São Paulo, SP, 1984/85 e 1995/96. *Inclui os casos de infestação por mais de uma espécie de parasitas. Fonte: FERREIRA *et al.*, 2000.

Parasita	1984/85 (n=695)	1995/96 (n=1.044)	p
<i>Ascaris lumbricoides</i>	16,4	4,4	<0,0001
<i>Trichuris trichiura</i>	12,6	1,1	<0,0001
<i>Giardia duodenalis</i>	14,5	5,5	<0,0001
<i>Entamoeba histolytica</i>	2,0	0,2	<0,0001
<i>Hymenolopis nana</i>	0,9	0,1	<0,05
Outros parasitas	0,4	0,0	0,12
Enteroparasitoses em geral*	30,9	10,7	<0,0001

No caso específico das enteroparasitoses, estudos que se seguiram a intervenções maciças em saneamento do meio têm demonstrado que melhorias no abastecimento de água e no esgotamento sanitário traduzem-se em declínios substanciais, sobretudo das helmintoses (HELLER, 1997).

3.2. *Cryptosporidium* spp.

3.2.1. Histórico

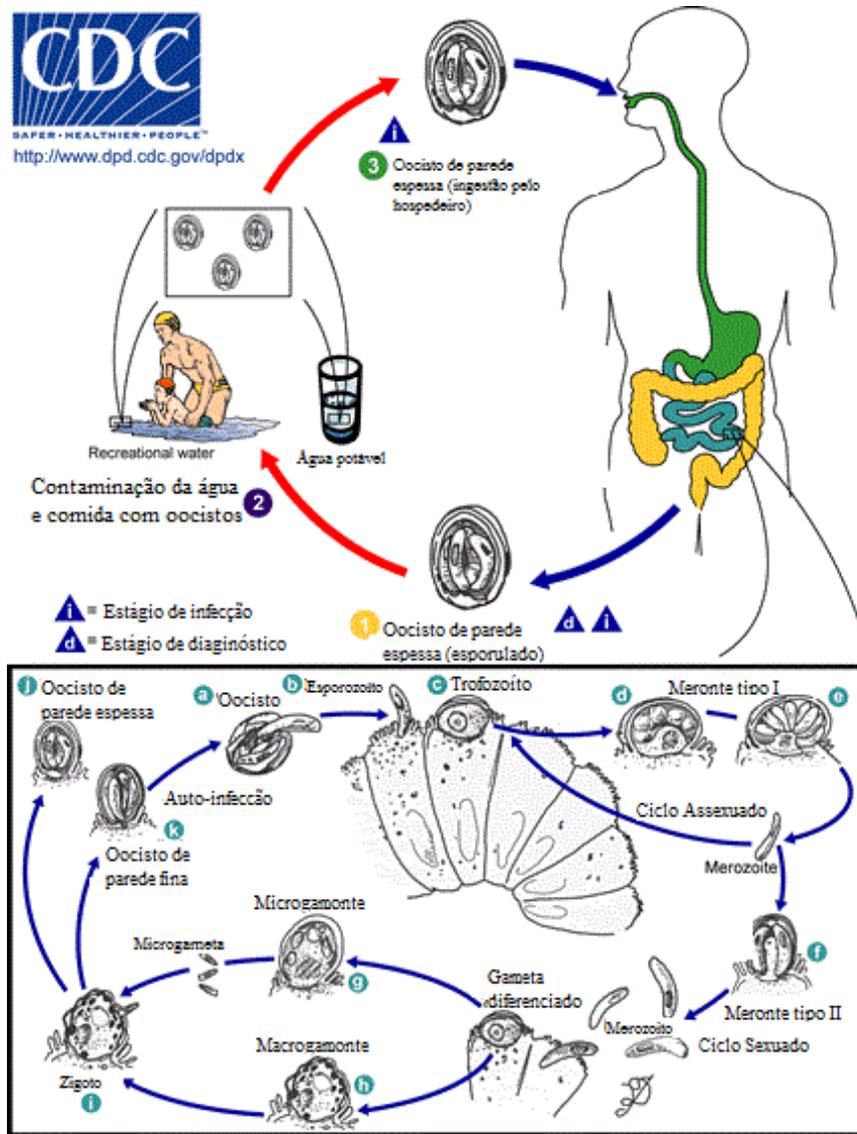
O número de casos de criptosporidiose cresceu em meados dos anos 1980, acompanhando o aumento dos casos da síndrome de imunodeficiência adquirida HIV/AIDS em diversos países. Todavia portadores de outras doenças imunocomprometedoras também devem ser considerados de alto risco, como pacientes com leucemia, transplantados, pós-quimioterapia, em tratamento contra o câncer, entre outros (CDC, 2013). Embora em 1976 já existissem registros de casos de infecção em imunocomprometidos e em imunocompetentes, somente a partir de 1980 a criptosporidiose passou a ser descrita como doença de veiculação hídrica que causa diarreia e cujas características clínicas podem variar. A patogenia da criptosporidiose intestinal não está bem definida, no entanto tornou-se clara a relação entre a gravidade da doença e o estado imunológico do indivíduo, passando a criptosporidiose intestinal para o rol de infecções que podem levar doentes imunocomprometidos à morte (AMARANTE *et al.*, 1992).

3.2.2. Taxonomia e Ciclo de vida

O *Cryptosporidium* é um parasita que se reproduz tanto de forma assexuada quanto sexuada, ambas dentro do hospedeiro. Após a ingestão ou inalação por um hospedeiro adequado ocorre a excitação, graças aos ácidos estomacais, que deterioram o oocisto liberando os esporozoítos; uma vez liberados, os esporozoítos parasitam as células epiteliais do trato gastrointestinal ou de outros tecidos, tais como o trato respiratório. Nessas células, os parasitas sofrem multiplicação assexuada (esquizogônica ou merogônica) e, em seguida, a multiplicação sexuada (gametogonia) produzindo microgamontes (masculino) e macrogamontes (feminino). Após a fertilização dos macrogamontes pelos microgamontes, os oocistos se desenvolvem no hospedeiro infectado, como é visto na figura 2. Dois tipos diferentes de oocistos são produzidos, os de parede com maior espessura, que são excretados a partir das fezes do hospedeiro, e os oocistos de parede fina, envolvidos principalmente na autoinfecção. Os oocistos já são infecciosos quando excretados, permitindo assim a transmissão fecal-oral direta e imediata. (SMITH & NICHOLS, 2010; CDC, 2013).

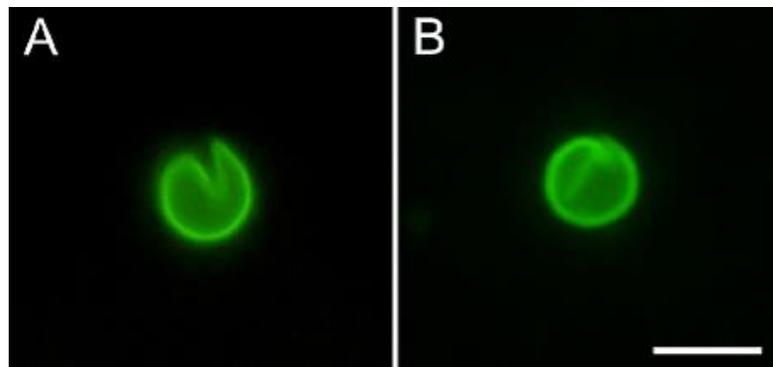
Oocistos esporulados, contendo quatro esporozoítos, são excretados pelo hospedeiro infectado não só pelas fezes, mas, possivelmente, por outras rotas como secreções respiratórias. A transmissão do *Cryptosporidium* ocorre, principalmente, através do contato com água contaminada (por exemplo, água para consumo humano ou recreacional). Ocasionalmente fontes alimentares, tais como frutas e verduras consumidas com casca ou sem processo de cocção, podem servir como veículo para a transmissão.

Figura 2: Ciclo de vida e infecção pelo *Cryptosporidium*. (Adaptado de CDC, 2013)



Na Figura 3 são apresentadas imagens de oocistos em lâminas examinadas pelo microscópio Olympus BX60 equipado para FITC (suspensão comercial de oocistos marcados com isotiocianato de fluoresceína), usado para a visualização dos protozoários. Na imagem “A” é possível verificar a fissura do oocisto aberta, provavelmente ocasionada por intemperes ambientais, o que pode tê-lo inativado. O mesmo não ocorreu no oocisto da imagem “B” em que a fissura intacta protege o parasito.

Figura 3: Oocistos de *Cryptosporidium* spp. proveniente de coleta ambiental (A) e oocisto fixado em formalina durante 7 dias (B). Escala 5 µm. Fonte: BARUGAHARE *et al.*, 2011.



3.2.3. Casos de criptosporidiose no Brasil

Existem diversos relatos da ocorrência de *Cryptosporidium* spp. no ambiente aquático de diferentes regiões do mundo. No Brasil os dados são dispersos e em maior parte sobre episódios em creches onde a via de transmissão foi o contato interpessoal (FRANCO, 2007).

Um dos primeiros estudos sobre criptosporidiose em imunocompetentes examinou 241 amostras entre agosto de 1987 e julho de 1990 no Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. As amostras foram coletadas de crianças entre 1 e 48 meses de idade com diarreia aguda. Crianças de 6 a 12 meses mostram-se mais susceptíveis à doença, sendo 31,2 % dos infectados (Tabela 3). No total 17,4 % das amostras foram positivas para *Cryptosporidium* e foi possível correlacionar sua presença com a época mais quente e úmida do ano (de março a maio) e com outros agentes patológicos. Em 13 casos (5,4 %) o *Cryptosporidium* estava associado a *E. coli* (MANGINI *et al.*, 1992).

Tabela 3: Frequência da infecção por *Cryptosporidium* em crianças com diarreia, conforme idade. Fonte: MANGINI *et al.*, 1992.

Idade (meses)	Examinadas Nº	<i>Cryptosporidium</i> sp.	
		Nº	%
0- 6	97	14	14,43
6- 12	48	15	31,25
12- 18	38	5	13,16
18- 24	23	3	13,04
24- 48	35	5	14,29
Total	241	42	17,43

Franco *et al.* (2001) devido à falta de estudos sobre a ocorrência destes protozoários no Sudeste do Brasil, realizaram uma investigação para verificar a presença de cistos e oocistos na água bruta superficial do rio Atibaia, em Campinas, São Paulo, comparando dois métodos de detecção. Todas as amostras de água bruta foram submetidas à filtração em membrana, que então foram cortadas: metade foi eluída com solução Tween 80 (0,1%) e raspada; a outra metade foi dissolvida em acetona e etanol e após centrifugação foi obtido um pellet de 10 µL. Todas as amostras de água bruta foram positivas para *Cryptosporidium* e *Giardia*, os resultados mostram presença de 44,5 a 100 oocistos/480 L para o procedimento de raspagem de membrana (RM) e 0 e 72 oocistos/480 L pra dissolução em acetona (DA) respectivamente. As amostras submetidas ao método de RM tiveram média de 65,6 oocistos/L e as amostras submetidas à DA média de 21 oocistos/L.

Machado *et al.* (2009) estudaram a ocorrência do *Cryptosporidium* spp. em águas superficiais nos rios Tapacurá, Capibaribe e Duas Unas na Região Metropolitana do Recife, e na água bruta e tratada da ETA Presidente Castelo Branco, que abastece 36% da Região Metropolitana de Recife, a ETA realiza um tratamento convencional (carvão ativado, coagulação com sulfato de alumínio, seguidos pela floculação, decantação, filtração em filtros de areia e desinfecção com cloro). As amostras foram analisadas pelo método de filtração em membrana, pelo ensaio de imunofluorescência direta (IFA), e pelo corante 4'6'-diamidino-2-fenilindol (DAPI). As amostras foram avaliadas durante a seca (setembro a fevereiro) e a época de chuvas (março a agosto). Não foram encontrados oocistos na água tratada da ETA, e foram detectados na água bruta em 40 % das amostras analisadas por IFA e em 5 % das amostras

investigados por DAPI, com o número oscilando de 16 oocistos/L no rio Capibaribe a 40 oocistos/L, em duas amostras do rio Tapacurá. A turbidez foi um interferente nas amostras do rio Capibaribe, que foi positiva para *Cryptosporidium* e apresentou 73,9 uT.

3.2.4. Métodos de Detecção

A rápida e precisa identificação e quantificação de parasitas de veiculação hídrica continua a ser um ambicioso objetivo em microbiologia ambiental. Apesar de existirem metodologias padronizadas para detecção de *Cryptosporidium* em amostras ambientais, que são de alto custo ou não são práticas para um monitoramento de rotina, métodos alternativos, que são mais simples e mais eficientes, ainda estão sendo avaliados. Portanto, os investimentos em novas técnicas para a detecção rápida, sensível e específica se fazem necessários. Uma das principais metodologias para detecção de oocistos é a USEPA nº 1623.1.

Visando atender as exigências da *Safe Drinking Water Act Amendments*, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*) padronizou o método nº 1623 que considera também os cistos de *Giardia* spp. Este método é recomendado apenas para amostra de águas superficiais e água tratada, ou seja, amostras com baixa turbidez. Juntamente a este método a USEPA estabelece critérios de controle de qualidade para os resultados obtidos em todos os laboratórios e em todas as técnicas de concentração de cistos e oocistos (FRANCO *et al.*, 2012a; SMITH & NICHOLS, 2010; USEPA, 2005). O método 1623 prevê o uso de separação imunomagnética para promover a separação dos cistos e oocistos de outras partículas, utilizando para isto, partículas magneticamente reagentes cobertas com anticorpos específicos, direcionados contra a parede dos oocistos e cistos, a recuperação para este método é bastante variável, de 10 e 90 % de recuperação, dependendo das condições da amostra em relação à turbidez, quantidade de matéria orgânica e metais (USEPA, 2001; ONGERTH, 2013).

Em janeiro de 2012 o método EPA – 1623.1 (EPA 816-R-12-001) foi aprovado, e traz uma modificação que se destina a aumentar a recuperação dos protozoários, o método incorpora uma solução 5 % de hexametáfosfato de sódio ((NaPO₃)₆) para auxiliar na eluição após a filtração da amostra de água e uma lavagem adicional para o procedimento de separação imunomagnética, além de outras mudanças administrativas (USEPA, 2012). Estas mudanças

acarretaram maior estabilidade e menor variabilidade dos resultados (MCCUIN e CLANCY, 2003).

O ensaio de separação imunomagnética (IMS) foi desenvolvido em 1985 por Sauch, e utiliza pérolas imunomagnetizadas ligadas a anticorpos monoclonais específicos, como Anti-*Cryptosporidium*, conjugados com o fluorocromo Isotiocianato de Fluoresceína (FITC) que reconhece os epítomos de superfície dos oocistos de *Cryptosporidium* spp. (JEX *et al.*, 2008).

Apesar de ser o único método reconhecido pela USEPA, o método nº 1623.1 é ainda caracterizado por baixos índices de recuperação e por não informar com precisão a espécie encontrada ou se os oocistos e cistos são viáveis ou infecciosos. Eficiência de recuperação de 19,5 % a 54,5 % (MCCUIN e CLANCY, 2003).

Devido a maior eficiência de recuperação de oocistos, as membranas filtrantes tem sido atualmente, um dos métodos mais utilizados para a concentração de amostras e são indicadas como método alternativo para concentração de oocistos pela EPA. A técnica de filtração em membranas (FM), empregada por Aldom e Chagla em 1995, foi desenvolvida para detecção de oocistos e cistos em água tratada e, atualmente, este método também é considerado para determinação destas formas em água bruta. O método consiste na captura dos oocistos em membranas de acetato de celulose, seguida de eluição por dissolução da mesma em acetona e etanol ou extração mecânica, considerando os diferentes protocolos. A turbidez da água é o maior fator limitante, pois pode ocorrer rápida obstrução da malha filtrante por partículas suspensas, insetos, pólen, ácidos húmicos, organismos de vida-livre que podem também interferir na reação de imunofluorescência direta (RID), com conseqüente redução do volume efetivamente filtrado (FENG *et al.*, 2003), segundo Franco *et al.*, (2001), este método alcança, em geral, recuperação de 41,6 %.

A técnica de floculação foi proposta como método de concentração de grandes volumes por precipitação e floculação química com carbonato de cálcio (VESEY *et al.*, 1993). Consiste em agitação rápida da amostra (10 L), com a adição de 100 ml das soluções de cloreto de cálcio (1 M) e bicarbonato de sódio (1 M); a seguir, o pH é elevado até 10, com solução de hidróxido de sódio (1 M). Após um período de sedimentação de 4 horas (overnight), o sobrenadante é descartado e o precipitado formado é dissolvido empregando-se 200 ml da solução de ácido

sulfâmico a 10,0 %, o concentrado é submetido a sucessivas centrifugações (3000 x g; 10 min) e analisado por RID. O sedimento resultante é extremamente rico em material particulado, interferindo na RID, acarretando dessa forma resultados falso-positivos. As variações nas concentrações dos reagentes e do pH podem causar uma diminuição do número de organismos floculados. Também não fornece informações sobre a espécie ou infectividade. A eficiência de recuperação está entre 30,0 e 40,0 % (CANTUSIO NETO & FRANCO, 2004).

Uma das limitações apresentadas por essa metodologia é a possibilidade de ocorrência de resultados falso-positivos ou negativos, já que a precipitação química acontece em pH elevado e período prolongado (*overnight*) e a dissolução do sedimento com o emprego de ácido sulfâmico pode produzir deformações nos cistos e oocistos, o que acarreta maior dificuldade no reconhecimento dos parasitos no exame microscópico. Além disso, a manipulação de reagentes ácidos e de bases fortes requer maior cuidado laboratorial e procedimentos de segurança. O emprego de outros floculantes pode acarretar na redução da fluorescência dos oocistos.

Devido à possível identificação de falsos-positivos por interferência de algas e outras espécies de protozoários, a recuperação alcançada utilizando métodos padronizados para isolamento e contagem de oocistos em água é extremamente variável. Em uma análise crítica sobre os diferentes procedimentos para detecção de oocistos em amostras de águas para abastecimento público, a definição do método a ser utilizado deve ser estabelecida mediante considerações que incluem a caracterização e qualidade da amostra, os custos envolvidos, os equipamentos disponíveis, estrutura e experiência do laboratório, local de coleta (FRICKER e CRABB, 1998; FRANCO *et al.*, 2012a).

Novas ferramentas moleculares imunológicas e genéticas tornaram possível avaliar a ocorrência, prevalência, virulência, viabilidade e origem das doenças transmitidas. Estas ferramentas têm sido cada vez mais utilizadas para caracterizar a transmissão de *Cryptosporidium* spp. em humanos e animais (MORGAN *et al.*, 1998; HSU *et al.* 2011^a; TZIPORI & WARD, 2002; CACCIO, 2005; XIAO & FAYER, 2008; XIAO, 2010). Os resultados destes estudos epidemiológicos moleculares levaram a melhor apreciação da importância para a saúde pública e uma melhor compreensão das fontes de infecção em seres humanos. Na última década, no entanto, numerosas técnicas de biologia molecular têm sido

desenvolvidas para detectar e diferenciar *Cryptosporidium* spp. em níveis espécie/genótipo e subtipo. Estas ferramentas são cada vez mais utilizadas em estudos epidemiológicos de criptosporidiose em áreas endêmicas e epidêmicas, o que tem melhorado significativamente a nossa compreensão da transmissão da criptosporidiose em humanos e animais.

Diante deste cenário, são necessários métodos de detecção rápidos e efetivos para avaliar a ocorrência e determinar a infectividade e a espécie desses protozoários tanto na água bruta, captada para consumo humano, como em água tratada. Tais avaliações poderão fornecer subsídios para a tomada de decisões no que se refere ao tratamento de água, à contaminação dos mananciais e à avaliação de riscos à saúde humana.

3.2.5. Monitoramento de protozoários em água para consumo humano na legislação brasileira

Agências de proteção ambiental e de saúde pública vêm preconizando a detecção de cistos e oocistos nas águas destinadas ao abastecimento público, sugerindo o monitoramento no sentido de assegurar a qualidade da água destinada ao consumo. Em decorrência dos crescentes surtos de criptosporidiose registrados nos últimos anos e da dificuldade de se inativar os oocistos de *Cryptosporidium*, a Portaria do MS nº 2.914/2011 incorpora a preocupação quanto aos riscos associados ao mesmo. A Portaria estabelece o padrão de potabilidade e os procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano. Em sua atualização foi introduzido o monitoramento da presença desses protozoários, que deverá ser realizado quando a média geométrica anual de *E. coli* encontrada na água bruta superficial for maior ou igual a 1000 *E. coli*/100 ml.

Vale ressaltar que para a detecção de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp. em água, as metodologias propostas, já discutidas neste estudo, foram padronizadas em países como os EUA e Canadá, onde as características das águas superficiais são diferentes das características das águas superficiais brasileiras (FRANCO *et al.*, 2012b).

3.3. Filtração em meio granular

Para produção contínua e segura de água potável é imprescindível que a etapa de filtração seja incluída no tratamento de água, sendo a mesma obrigatória quando se tem mananciais superficiais, tanto na legislação norte-americana e canadense, quanto na brasileira. Em ETA convencional, mesmo quando se obtém na água decantada turbidez inferior a 1,0 uT, ainda há presença em grande quantidade de micropartículas e microrganismos, em geral por elas protegidos, o que torna pouco eficaz a desinfecção com cloro.

As tecnologias de tratamento de águas para abastecimento são classificadas como convencional, que inclui todas as etapas tradicionais do processo (coagulação, floculação, decantação e filtração), e não convencionais, que incluem a filtração direta ascendente e descendente, a dupla filtração e a filtração lenta. A simples desinfecção não é mais considerada tecnologia de tratamento para águas superficiais. A filtração pode ser lenta ou rápida, tudo depende da taxa de filtração adotada: habitualmente, a filtração rápida trabalha com taxas de 80 a 600 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ e filtros lentos operam com taxas de 3 a 6 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$. O sistema de filtração rápida necessita de etapas antecedentes de coagulação para desestabilização de impurezas, enquanto que na filtração lenta não é mandatório o uso de coagulantes; sendo assim, é imperativo que a água captada tenha certo nível de qualidade, caso contrário o processo torna-se ineficaz (PROSAB, 2003).

A filtração em meio granular consiste na remoção de partículas em suspensão e coloidais, inclusive microrganismos, da água que por esse meio escoam. Os mecanismos responsáveis pela remoção de partículas durante a filtração rápida com ação de profundidade são complexos e influenciados principalmente pelas características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, da taxa de filtração e do método de operação dos filtros.

Para entender o fenômeno da filtração é importante relacionar as dimensões relativas das partículas em suspensão, dos grãos coletores, dos poros e as distâncias nas quais os mecanismos de aderência atuam. Os filtros removem partículas coloidais e em suspensão com tamanho de 0,01 a 10 μm em meio filtrante constituído de areia com grãos de tamanho da ordem de 500 μm . A remoção de partículas com dimensões muito menores que os poros do meio filtrante descartaram a ideia inicial de que a filtração era realizada por um simples efeito físico de coar,

sendo impossível explicar a remoção das partículas somente por meio desse mecanismo (VALENCIA, 1992 *apud*, NASCIMENTO, 2009).

A eficiência da filtração está relacionada às características da suspensão (tipo, tamanho e massa específica das partículas, temperatura da água, concentração de partículas, potencial zeta, pH da água, etc.), do meio filtrante (tipo de material granular, tamanho efetivo, tamanho do maior e menor grão, coeficiente de desuniformidade, massa específica do material granular e espessura da camada filtrante) e condições hidráulicas (taxa de filtração, carga hidráulica disponível e método de controle da taxa e do nível de água nos filtros) (PROSAB, 2003).

A filtração objetiva clarificar a água contendo partículas em suspensão, por exemplo, coloidais e microrganismos que não tenham sido removidos nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação da ETA. Na água bruta, captada para o tratamento, estão presentes microrganismos, tais como protozoários, bactérias e vírus, que podem originar riscos a saúde humana (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A filtração é a última barreira sanitária antes do processo de desinfecção, sendo crucial a garantia de qualidade da água para consumo humano. Nesta etapa deve-se garantir que organismos patogênicos resistentes à desinfecção por cloro sejam retidos.

3.3.1. Mecanismos de filtração

Di Bernardo e Sabogal Paz (2008) consideram a filtração, o resultado de três mecanismos distintos: transporte, aderência e desprendimento. O mecanismo de transporte é responsável por aproximar as impurezas da superfície dos grãos. Quando as partículas estão próximas ao material filtrante, as forças de superfície favorecem a aderência ao meio. Deste modo as partículas resistirão às forças de cisalhamento resultantes das características hidrodinâmicas do escoamento ao longo do meio filtrante. O desprendimento ocorre quando as forças de cisalhamento superam as forças de aderência. Os mecanismos de transporte são influenciados, principalmente, pelas características físicas e químicas do afluente, do pré-tratamento, da taxa de filtração, do meio filtrante e do método de operação dos filtros (AMIRTHARAJAH, 1988 *apud* DI BERNARDO *et al.*, 2002). O tamanho dos vazios intersticiais do filtro diminui gradativamente devido ao acúmulo de impurezas originando,

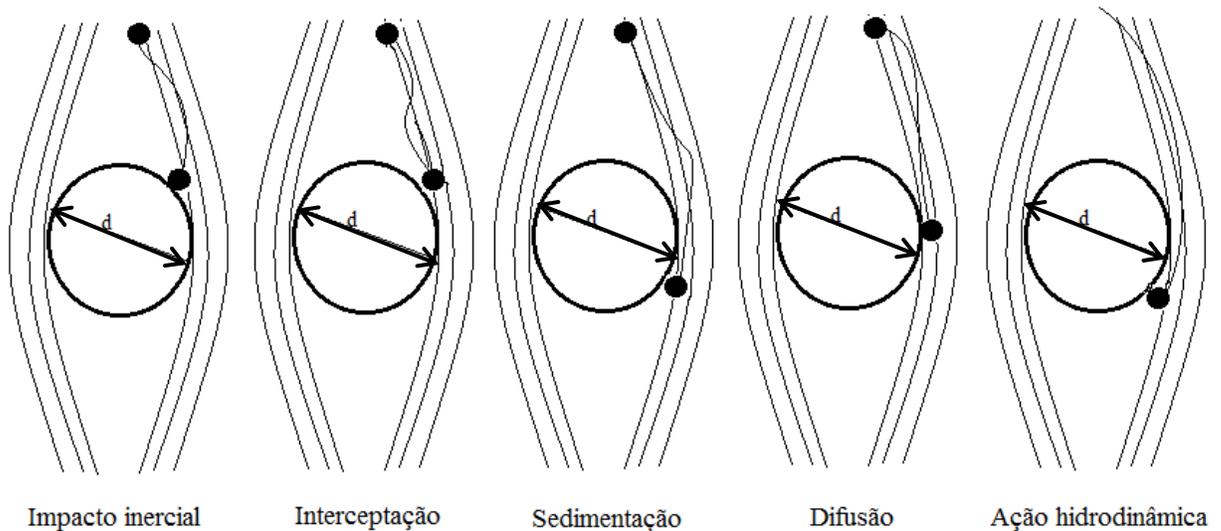
consequentemente, um contínuo aumento da taxa de cisalhamento, caso a filtração seja de taxa constante (CHUANG & LI, 1997; PROSAB, 2003).

Dentre os mecanismos de transporte considerados para explicar a aproximação das partículas aos grãos do meio filtrante (coletores), tem-se: impacto inercial, interceptação, sedimentação, difusão e ação hidrodinâmica (Figura 4). É provável que os mecanismos ajam simultaneamente durante a filtração, embora o grau de importância de cada um dependa das características da suspensão e do meio filtrante, além daquelas relacionadas à operação do filtro. Os mecanismos de sedimentação, interceptação e difusão têm sido considerados os mais importantes e responsáveis pela eficiência do processo de filtração em ETA convencional, quando se tem a filtração rápida (DI BERNARDO & SABOGAL PAZ, 2008).

Mesmo que o meio filtrante apresente alto grau de colmatação, as partículas em suspensão movimentam-se através de linhas de correntes (Figura 4), o mecanismo de interceptação é favorecido quando as linhas de corrente estiverem a uma distância inferior à metade do tamanho dos grãos coletores. O mecanismo de sedimentação é devido à força da gravidade e à respectiva velocidade de sedimentação da partícula, a qual faz com que a partícula cruze as linhas de corrente e alcance o grão coletor; neste mecanismo a densidade da partícula e temperatura são parâmetros importantes. A difusão é resultante do movimento Browniano das partículas pelo intenso bombardeio das moléculas de água, depende diretamente do aumento de energia termodinâmica da água, da diminuição de sua viscosidade e do tamanho das partículas. Este mecanismo é predominante para a remoção de partículas menores que 1 μm (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

De acordo com Di Bernardo *et al.*, 2002, a combinação da difusão e sedimentação é responsável pelo transporte de partículas com tamanho por volta de 1 μm . Cistos de *Giardia lamblia* com dimensão de 10-15 μm são removidos notadamente pelo mecanismo de sedimentação. Oocistos de *Cryptosporidium*, com dimensão de 3-5 μm devem ser removidos provavelmente por difusão.

Figura 4: Ilustração dos mecanismos de transporte na filtração (d = diâmetro). Adaptado de DI BERNARDO & DANTAS, 2005.



A verificação da eficiência de coleta para cada mecanismo é possível com a utilização da Teoria das Trajetórias. Segundo esta teoria o meio filtrante é uma aglomeração de coletores, sendo possível calcular a quantidade de partículas aderidas ao grão durante o processo de filtração (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

As eficiências de coleta (E) são dadas pelas seguintes equações:

1) Difusão

$$E_D = 4 \times P_e^{-2/3} \quad \text{Equação 1.}$$

Sendo:

$$P_e = \frac{Dc V_\infty}{D_{if}} \quad \text{Equação 2.}$$

$$D_{if} = \frac{K_{Bo} T}{3 \pi \mu dp} \quad \text{Equação 3.}$$

Em que:

- E_D : Eficiência de coleta em função da difusão.
- P_e : Número de Peclet.
- D_{if} : Coeficiente de difusão decorrente do movimento Browniano (m^2/s).
- K_{Bo} : Constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} J/^{\circ}K$).
- T : Temperatura absoluta da água ($^{\circ}K$).
- D_c : Diâmetro do coletor (m).
- d_p : diâmetro da partícula (m).
- V_{∞} : Velocidade de aproximação (m/s).
- μ : Viscosidade absoluta da água (Ns/m^2).

A junção das equações 1, 2 e 3 proporciona a expressão geral da difusão (Equação 4):

$$E_D = 0,9 \left(\frac{K_{Bo} \times T}{\mu D_c d_p V} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 4.}$$

2) Sedimentação:

$$E_S = \frac{V_S}{V_{\infty}} = \frac{(\rho_s - \rho_a) g d_p^2}{18 \mu V_{\infty}} \quad \text{Equação 5.}$$

Em que:

- ρ_s : Massa específica da partícula (Kg/m^3).
- ρ_a : Massa específica da água (Kg/m^3).
- G : Aceleração da gravidade (m/s^2).

3) Interceptação: $E_I = 1,5 \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^2 \quad \text{Equação 6.}$

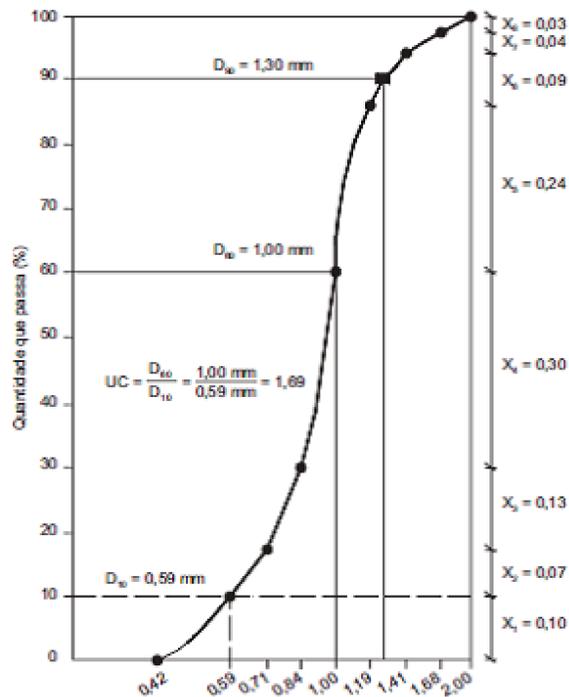
3.3.2. Meio Filtrante

O conhecimento das características granulométricas dos materiais que compõem o meio filtrante é imprescindível para que se possa projetar um sistema de filtração. Os principais parâmetros para caracterizar os materiais filtrantes são o tamanho dos grãos e a distribuição de tamanhos, obtidos pelo ensaio de distribuição granulométrica do material granular, utilizando-se peneiras padronizadas. O número designativo da peneira corresponde, aproximadamente, ao número de malhas por polegada quadrada. (PROSAB, 2003).

Os materiais filtrantes mais empregados nos filtros de ETA são areia e antracito. A areia é normalmente constituída de grãos de quartzo com massa específica de 2,5 a 2,7 t/m³. As propriedades superficiais do meio filtrante podem controlar a aderência das partículas em suspensão presentes na água a ser filtrada, tanto as partículas em suspensão quanto o meio filtrante granular interage com espécies dissolvidas presentes na água. A superfície do material filtrante convencional apresenta, em geral, carga elétrica superficial negativa assim como as partículas coloidais, o que proporciona um acúmulo de íons positivos na região da interface formando, juntamente com a carga negativa da partícula a dupla camada elétrica, também chamada camada compacta.

O conhecimento das características granulométricas dos materiais filtrantes que compõem o meio filtrante é imprescindível para que se possa projetar um sistema de filtração. O tamanho dos grãos e a distribuição de tamanhos dos grãos são obtidos pelo ensaio de granulometria, utilizando-se peneiras padronizadas com aberturas que variam de 0,074 a 5,66 mm (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), construindo-se, assim, a curva granulométrica (Figura 5).

Figura 5: Curva típica de distribuição granulométrica de materiais filtrantes. Fonte: PROSAB, 2003.



As especificações técnicas quanto ao tamanho do menor e do maior grão, do tamanho efetivo (d_{10}) e do coeficiente de desuniformidade ($CD=d_{60}/d_{10}$), fundamentais para o adequado desempenho dos filtros em estação de tratamento de água, são bem definidas na literatura. Para a filtração rápida por gravidade, que se tem em ETA convencional, a obtenção de tais valores de referência se deu ao longo da segunda metade do século XX. Utilizando-se de pesquisas empíricas do tipo “caixa preta”, por tentativa e erro, se procurou combinar a qualidade da água a ser tratada e da água filtrada à evolução da perda de carga devido à retenção de impurezas nos interstícios da camada filtrante e, conseqüentemente, a duração da carreira de filtração, ao se aplicar taxas de filtração de interesse na escala real. A duração da carreira de filtração mínima estabelecida em norma (ABNT, 1992) é de 12 horas, sendo desejável que seja igual ou superior a 24 horas, para economia de água para lavagem dos filtros, simplicidade e menor custo operacional. O diâmetro efetivo médio, ou tamanho efetivo (d_{10}), é definido como o tamanho da abertura da malha da peneira, em mm, na curva granulométrica, que permite a passagem de uma quantidade equivalente a 10% da massa total do material granular sendo peneirado. O mesmo vale para todos os diâmetros encontrados na amostra, por exemplo, d_{60} .

Os valores d_{10} e d_{60} podem indicar o tamanho da partícula que será removida pelo meio filtrante. Utilizando o valor do diâmetro efetivo da areia, é possível concluir a dimensão das partículas que ficarão retidas no meio filtrante (DE LIMA *et al.*, 2005).

O coeficiente de desuniformidade (CD) é a relação entre d_{60} e d_{10} , e caracteriza a variação do tamanho das partículas em um intervalo dentro de uma mesma classificação do material filtrante. Indica a falta de uniformidade. Quanto menor o CD mais uniforme será a areia, sendo assim, mais profunda será a penetração de impurezas e mais longa será a carreira de filtração (DE LIMA *et al.*, 2005; PROSAB, 2003).

A escolha da granulometria de um meio filtrante depende principalmente da tecnologia a ser empregada e de diversas variáveis, como taxa de filtração, carga hidráulica disponível, qualidade do afluente, qualidade desejável do efluente, sistema de lavagem, espessura da camada filtrante entre outros (PROSAB, 2003). Segundo a NBR 12216 de 04/1992, que faz referência a filtros de camada dupla, que utilizam areia e antracito, e simples que utilizam somente areia, recomenda que quando ensaios preliminares não puderem ser realizados, pode ser utilizada a seguinte especificação para filtros de camada dupla: camada de areia com espessura mínima de 25 cm, tamanho efetivo de 0,40 mm a 0,45 mm, e coeficiente de desuniformidade de 1,4 a 1,6. O antracito deve ter espessura mínima de 45 cm, tamanho efetivo de 0,8 a 1,0 mm e coeficiente de desuniformidade abaixo ou igual a 1,4. A camada filtrante simples (somente areia) deve possuir espessura mínima de 45 cm, tamanho efetivo de 0,45 mm a 0,55 mm e coeficiente de uniformidade de 1,4 a 1,6. Estas combinações podem ser estudadas e modificadas, desde que apresentem eficiência maior ou igual à camada especificada acima.

3.3.3. Taxa de filtração e modo de operação dos filtros

A taxa de filtração equivale à razão entre a vazão afluente ao filtro e a área (em planta) do mesmo. Os filtros podem ser projetados para operar com taxa de filtração rápida ou lenta, dependendo da velocidade de escoamento da água no filtro. Na filtração rápida, que se tem em ETA convencional, com coagulação química, as taxas variam de 120 a 480 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ (equivalentes a velocidades de, respectivamente, 5 a 20 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$). Na filtração lenta, como na Filtração em Múltiplas Etapas, sem coagulação química, as taxas situam-se na faixa de 3 a 6 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Quanto ao modo de operação dos filtros, do ponto de vista hidráulico, este pode ser feito com taxa constante ou com taxa declinante. Na filtração com taxa constante a entrada nos filtros é feita de modo que a vazão afluyente seja distribuída igualmente entre os filtros, mas de forma independente; e o nível de afluyente em cada filtro seja diferente. Filtros com taxa declinante funcionam por gravidade, sem uso de equipamentos de controle de vazão e de nível na tubulação de saída, mas com a interligação dos filtros por vasos comunicantes sendo comum a todos eles o canal de alimentação, com o objetivo de reduzir ou eliminar o efeito negativo das variações de pressão no meio filtrante e na qualidade da água filtrada (PROSAB, 2003).

Na operação dos filtros em uma ETA em escala real, o encerramento da carreira de filtração se dá ou quando se atinge a turbidez limite na água filtrada (equivalente ao traspasse de sólidos), ou quando se atinge a máxima perda de carga (de pressão) admissível ou por máximo tempo de operação.

A turbidez tem sido historicamente, o parâmetro de qualidade da água utilizado no monitoramento e controle do processo, tanto no âmbito da pesquisa quanto da operação dos filtros em ETA. O princípio tem sido o de se produzir água filtrada apresentando um valor de turbidez tal que favoreça a subsequente desinfecção com o cloro. O valor tipicamente observado em padrões de potabilidade vinha sendo o de 1,0 uT. Contudo, os episódios mais recentes de ocorrência de surtos de criptosporidiose e de outras doenças de veiculação hídrica, mesmo em países desenvolvidos, levaram à redução dos limites de turbidez da água filtrada em padrões, critérios e metas de qualidade de água. A resistência de protozoários à desinfecção pelo cloro tem levado à busca por uma otimização dos processos que antecedem a filtração e da própria filtração em meio granular objetivando a remoção físico-química de tais microrganismos, reduzindo o risco de traspasse pelo sistema e, conseqüentemente, o risco à saúde dos consumidores.

A partir do episódio de Milwaukee se deu novo impulso às pesquisas sobre os processos físico-químicos aplicados em ETA convencional, assim como a filtração em margem (na captação de água de mananciais superficiais), filtração em membranas bem como a outros métodos de desinfecção. Vale ressaltar que, sendo a maioria das ETA pelo mundo do tipo convencional, notadamente no âmbito urbano em que se concentra a maioria da população, a

filtração rápida em meio granular permanece em destaque. Neste contexto, pesquisadores têm procurado abrir a “caixa preta”, no intuito de aprofundar o conhecimento científico sobre os mecanismos de transporte e aderência de partículas aos grãos coletores e, assim, aprimorar esse processo. Nos estudos experimentais de modelagem, tanto em escala de laboratório (em microcolunas) quanto em escalas piloto e real, além da turbidez a contagem de partículas tem sido adotada como parâmetro de avaliação da eficiência da filtração. Uma vez que, além do tamanho, as cargas elétricas das partículas tem grande influência na eficiência, o potencial zeta também se tornou parâmetro importante neste tipo de pesquisa.

O Potencial Zeta (PZ) indica o grau de desestabilização das partículas, sendo considerado uma das variáveis mais importantes que afeta o transporte e aderência ao meio filtrante (XU *et al.*, 2006). Potencial Zeta é nome que se dá para a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada coloide e a suspensão líquida. A maioria de partículas em suspensão possui carga de superfície, decorrentes, principalmente, por grupos ionizáveis ou por adsorção de espécies carregadas. Cria-se uma camada ao redor da partícula que difere do *bulk* da solução e que se move junto com a partícula. O PZ é o potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento. O PZ não pode ser medido diretamente, por isso é calculado através do monitoramento do movimento de partículas carregadas em um campo de tensão, chamada mobilidade eletroforética (EM). Depende não somente da superfície da partícula, mas também do dispersante. Pode ser afetado pelo pH ou pela força iônica do meio. A interação das partículas se dá pela magnitude do potencial zeta e não por sua carga de superfície. Dessa forma, pode-se prever a estabilidade de suspensões coloidais quando se tem potencial zeta maior do que -30 mV ou +30 mV.

3.3.3. Interação entre oocistos e material filtrante

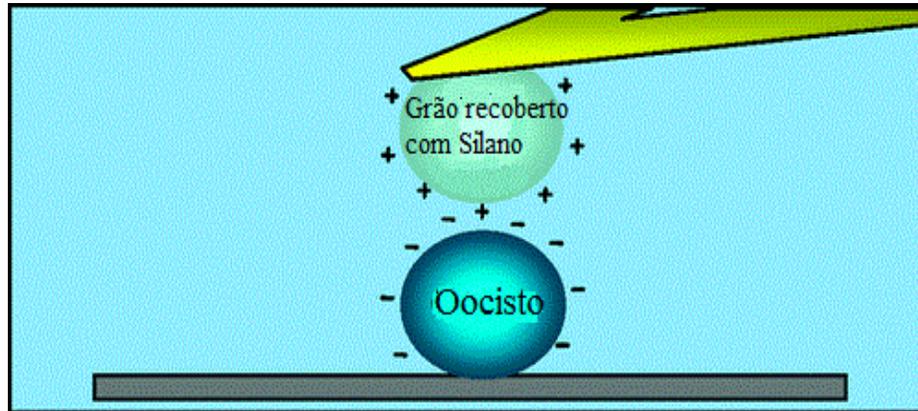
As propriedades de superfície dos oocistos desempenham um papel importante nas interações com outras superfícies, possibilitando a aproximação e aderência às superfícies coletoras. É provável que por causa das propriedades químicas dos coagulantes utilizados no tratamento de água, as superfícies de oocistos se comportem de forma diferente ao natural e possam também afetar a remoção dos mesmos. Um grande número de grupos de investigação tem estudado a natureza das forças de interação entre oocistos e outras superfícies, esperando

fornecer informações que possam levar a melhores métodos de remoção de oocistos nos sistemas de tratamento (TUFENKJI *et al.* 2004; ABUDALO *et al.* 2005; BYRD & WALZ, 2007; JANJAROEN *et al.* 2010; DUMÉTRE *et al.* 2012).

As concentrações de matéria orgânica natural (MON) presente em águas superficiais e subterrâneas podem variar conforme as condições ambientais. A MON pode ser adsorvida pela superfície dos grãos coletores, alterando suas características. A adsorção de matéria orgânica pelos oocistos pode aumentar a magnitude da carga superficial eletronegativa natural do oocisto. Alguns cátions presentes nas águas superficiais também têm sido estudados por promover alterações nas propriedades eletrocinéticas dos coloides, a presença de cátions bivalentes livres pode diminuir a carga superficial natural dos oocistos (ONGERTH 2013; KNAPPETT *et al.*, 2008). Cátions bivalentes e MON dissolvida podem influenciar a mobilidade eletroforética dos oocistos de *C. parvum* (DAI & HOZALSKI, 2002). Estas interações podem desempenhar importante papel sobre as propriedades de adesão e remoção de oocistos, alterando o comportamento de migração dos protozoários em meios porosos.

Byrd e Walz (2007) acreditando na inversão de cargas superficiais pelo revestimento de materiais filtrantes (Figura 6) estudaram a interação entre oocistos viáveis e oocistos inativados por formalina ou tratamento térmico, com partículas de sílica revestidas com silano (SiH_4 - uma substância monomérica na qual o silício está ligado a radicais orgânicos reativos e a grupos monovalentes hidrolisáveis) (CHAVES, 1999). Foram utilizadas soluções de NaCl e CaCl_2 com forças iônicas de 1, 10 e 100 mM. O potencial zeta variou de 26 a 59 mV na solução de NaCl e entre 17 e 50 mV na solução de CaCl_2 . O potencial zeta dos oocistos de *C. parvum* foi adotado, baseando-se em diversos autores, como sendo negativo, variando entre -19 e -36 mV. Perfis de força de interação foram medidos nas soluções aquosas usando um microscópio de força atômica. Os perfis de força obtidos com oocistos tratados com formalina parecem ser essencialmente o mesmo que para os oocistos não tratados. Tanto com os oocistos tratados termicamente ou com formalina, a adesão aos grãos foi observada com muito mais frequência do que com oocistos não tratados, o que é consistente com o aumento da taxa de deposição observado com oocistos tratados (BYRD & WALZ, 2007).

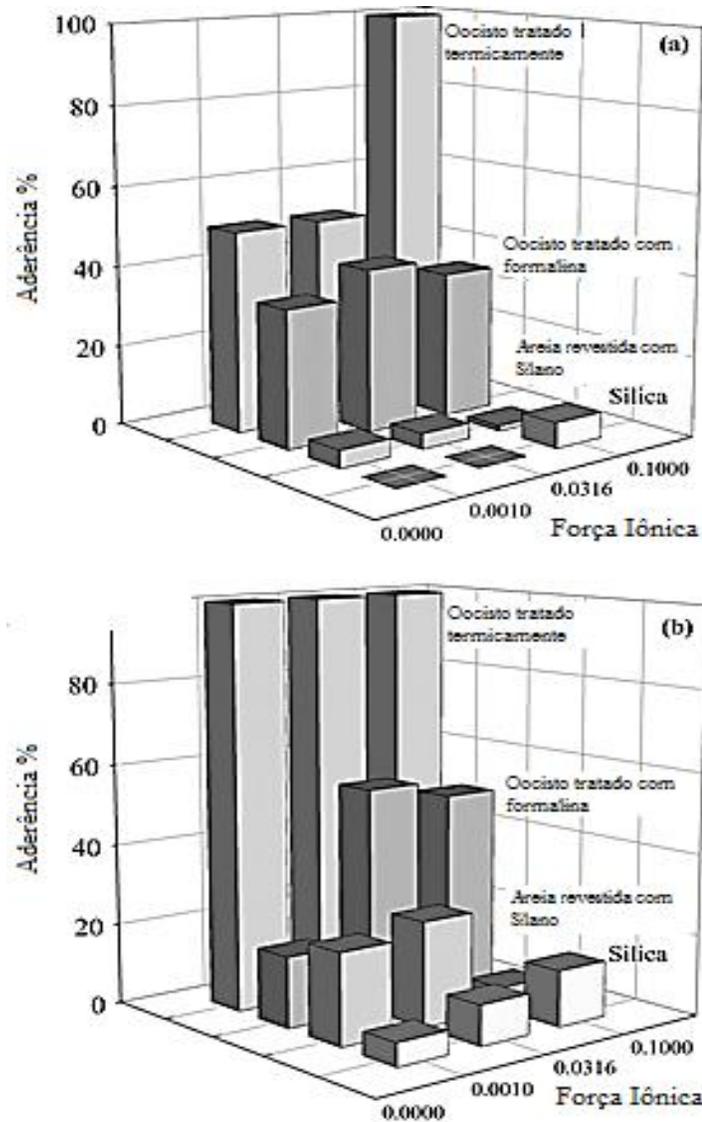
Figura 6: Representação esquemática da interação de cargas entre oocistos de *Cryptosporidium* e meio granular poroso impregnado com Silano medida por microscopia de força atômica. Fonte: BYRD & WALZ, 2007.



Embora fosse possível observar claramente maior adesão com oocistos tratados com formalina com relação aos oocistos viáveis, as forças repulsivas em ambos os oocistos apresentam um comportamento muito similar. No entanto, tanto a frequência de aderência e a natureza das forças de repulsão de longo alcance medidas, eram claramente diferentes com oocistos termicamente tratados em comparação com os oocistos viáveis. Estes resultados sugerem que os oocistos tratados, especialmente aqueles que tenham sido inativados por aquecimento, podem não ser bons substitutos para oocistos viáveis em estudos de laboratório.

Na figura 7 é possível observar as várias interações testadas: uma partícula de sílica interagindo com um oocisto não tratado, uma partícula de sílica revestida de silano interagindo com um oocisto não tratado, uma partícula de sílica revestida de silano interagindo com um oocisto tratado com formalina, e uma partícula de sílica revestida de silano interagindo com um oocisto tratado termicamente (BYRD & WALZ, 2007).

Figura 7: Comparação da adesão percentual média observada para diferentes forças iônicas de solução aquosa de: (a) NaCl e (b) CaCl₂. Fonte: BYRD & WALZ, 2007.



Tufenkji *et al.* (2006) fizeram uma revisão detalhada sobre as características de superfície dos oocistos de *Cryptosporidium* e sua interação com o meio granular poroso, neste caso areia. Foram analisadas as influências de biofilmes na superfície dos grãos de areia e a presença de matéria orgânica natural sobre as interações oocistos-areia em estudos de escala de bancada e de campo, conduzidos ao longo de uma ampla gama de condições experimentais, para realçar o papel da filtração no que se refere aos mecanismos físicos e químicos, na tentativa de aumentar a remoção de oocistos.

A investigação realizada demonstrou que técnicas baseadas nos princípios de colóide e de superfície podem fornecer novas informações sobre o que acontece com oocistos no estágio de filtração de uma estação de tratamento de água. Na figura 8 se pode observar que o ponto isoelétrico do *Cryptosporidium* situa-se aproximadamente em pH 2. À medida que o pH aumenta a mobilidade eletroforética absoluta dos oocistos aumenta, ou seja, a carga de superfície torna-se cada vez mais negativa. Assim, sob as condições normalmente encontradas no ambiente natural, os oocistos de *Cryptosporidium* são geralmente carregados negativamente. Os resultados mostram que os oocistos tiveram a magnitude de sua carga negativa aumentada com uma diminuição da força iônica na solução. Estas observações têm implicações importantes para o transporte e remoção de oocistos de *C. parvum* nas instalações de tratamento de água do subsolo ou naturais. Observa-se na Figura 9 que o recobrimento com MON confere maior estabilidade aos oocistos, mas que esse efeito vai sendo minimizado na medida em que aumenta a concentração de cálcio na solução.

Figura 8: Mobilidade eletroforética de oocistos de *Cryptosporidium parvum* viáveis, suspensos em soluções com força iônica (Δ) 0,915, (\square) 9,15, e (\circ) 91,5 mM (PBS – Tampão fosfato-salino do inglês Phosphate buffered saline). As medições foram efetuadas a 25 ± 2 °C. TUFENKJI *et al.*, 2006, reproduzido de Lytle *et al.* (2002).

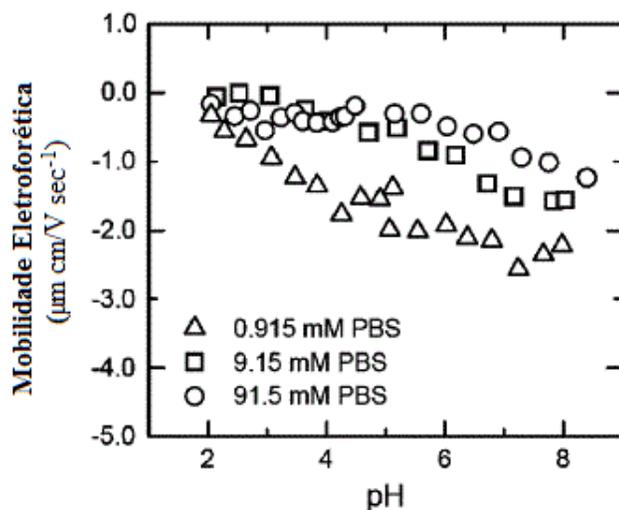
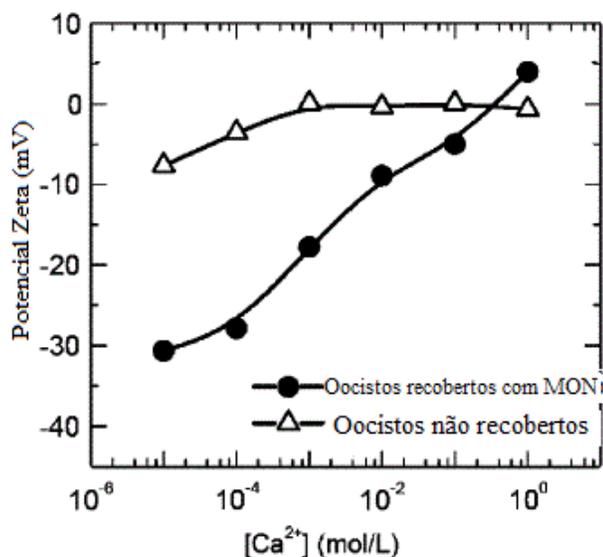


Figura 9: Comparação do potencial zeta de oocistos de *Cryptosporidium parvum*, na presença (●) e na ausência (Δ) de matéria orgânica natural como uma função da concentração de cálcio a pH 6,7. Fonte: TUFENKJI *et al.*, 2006, modificado de DAI & HOZALSKI (2002).



Orgerth e Pecoraro (1996) mediram a mobilidade eletroforética e o potencial zeta de oocistos de *Cryptosporidium* e de cistos de *Giardia lamblia* e *Giardia Muris*. As medições foram feitas em água destilada e em água de rio não filtrada, sendo incluídas medições para organismos frescos e preservados. A mobilidade eletroforética de oocistos e cistos variou entre -2,72 e -3,12 $\mu\text{m/s/V/cm}$ correspondentes a potenciais zeta de -35 e -40 mV em pH neutro e diminuiu para menos de -0,78 $\mu\text{m/s/V/cm}$ (PZ = -10 mV) quando o valor do pH foi diminuído para cerca de 3,5. A mobilidade eletroforética e potencial zeta correspondentes de oocistos e cistos foram substancialmente modificadas na presença de ácido fúlvico e de compostos orgânicos naturais em água não filtrada.

Abudalo *et al.* (2010) avaliaram o efeito da matéria orgânica no transporte de oocistos de *Cryptosporidium parvum* num meio poroso recoberto com oxi-hidróxido de ferro e um fluxo através de uma coluna de cromatografia de vidro (1,5 cm de diâmetro, 10,0 cm de comprimento) com tampas de polipropileno e contendo cerca de 29 g de areia revestida com 0,28 M de oxi-hidróxido de ferro. A porosidade média da areia foi de 0,38 e o volume médio dos poros foi de 6,7 mL. A taxa de filtração utilizada foi ajustada para produzir uma velocidade intersticial constante de $2,0 \pm 0,1 \text{ m.dia}^{-1}$. As soluções experimentais continham cloreto de sódio: $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, ácido fúlvico: 0 a 20 mg.L^{-1} e $4 \times 10^5 \text{ oocistos.mL}^{-1}$, o pH da solução de

base foi ajustado para 5,6 a 5,8 usando uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M. Nitrato de sódio ($2,5 \times 10^{-3}M$) foi utilizado como traçador conservativo, sendo medido por absorção ultravioleta (no comprimento de onda 220 nm). Amostras de 3 ml foram coletadas. Todas as experiências foram conduzidas à temperatura laboratorial ambiente de 20 ± 1 °C. Caracterizaram-se as propriedades de superfície dos oocistos e da areia revestida por oxi-hidróxido de ferro utilizando microeletroforese e potencial de fluxo, respectivamente.

Diferentemente de Tufenkji *et al.* (2006), neste estudo a matéria orgânica dissolvida não teve nenhum efeito significativo sobre o potencial zeta dos oocistos. Tais autores observaram que baixas concentrações de matéria orgânica dissolvida foram responsáveis por inverter a carga da superfície de areia revestida de positivo para negativo, mas em nada influenciaram a carga superficial dos oocistos. (Figura 10). O aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida ocasionou a reversão de carga e acúmulo de carga negativa na areia revestida, o que levou a um aumento de 66 % na passagem de oocistos pela coluna e diminuiu a eficiência de captura de oocisto. O aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida resultou numa diminuição de duas vezes na eficiência de captura (Figura 11).

Figura 10: Potencial zeta de oocistos de *Cryptosporidium parvum* inativados com formalina e de areia de quartzo revestido por oxi-hidróxido de ferro em função da concentração de matéria orgânica dissolvida. Fonte: ABUDALO *et al.*, 2010.

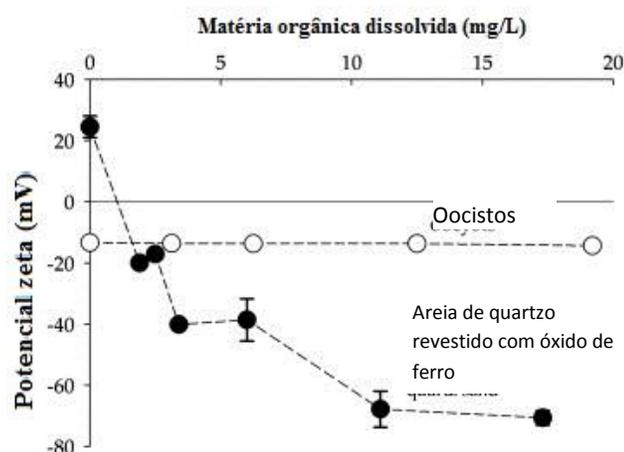
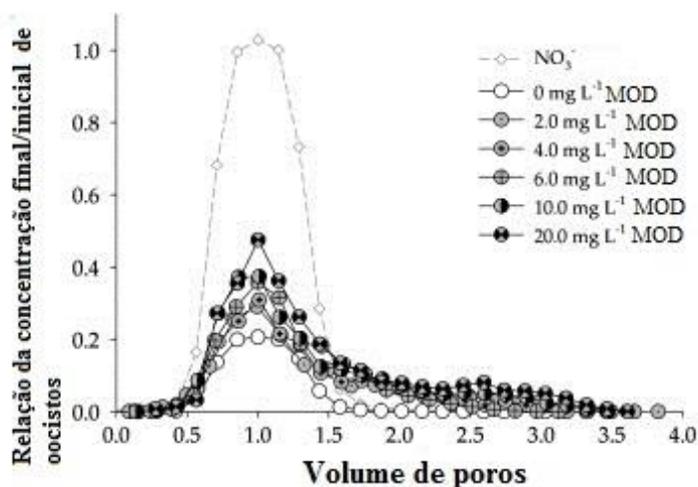


Figura 11: Curvas de remoção dos oocistos *Cryptosporidium parvum* e de nitrato (traçador) como uma função da concentração de matéria orgânica dissolvida em solução 10^{-4} M de NaCl e pH 5,6-5,8 para areia recoberta com oxidrônio de ferro. Fonte: ABUDALO *et al.*, 2010.



Shaw *et al.* (2000) realizaram experimentos com a finalidade de aumentar a remoção de oocistos por meios do recobrimento do material filtrante com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. O ensaio foi desenvolvido por filtração ascendente em colunas de 10, 20, 30 e 40 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro. A areia utilizada possuía diâmetro entre 0,6 e 0,7 mm. Para o recobrimento da areia foram utilizadas soluções 0,4 M de $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,2 M de $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Foram realizados experimentos em paralelo com areia recoberta e areia sem recobrimento, com taxas de 204 m/d, 407 m/d, 610,5 m/d e 814 m/d. A água de alimentação foi inoculada com 500 a 1000 oocistos/ml em pH 7,0.

A eficiência de remoção de oocistos foi de 72 % nos meios granulares não recobertos e de até 95 % em meios recobertos. Em todas as alturas de coluna testadas a remoção foi maior nas areias recobertas do que nas areias não recobertas; no entanto, quanto maior a altura da coluna maior a remoção de oocistos. Os resultados dos ensaios com diferentes taxas de filtração demonstraram que quanto maior a taxa de filtração menor a remoção de oocistos. Segundo os autores o expressivo aumento na remoção de oocistos com areia recoberta se deve ao fato de oocistos de *Cryptosporidium* possuírem carga superficial eletronegativa e o recobrimento da areia ter alterado o potencial zeta da areia de eletronegativo para eletropositivo. O potencial zeta dos oocistos no estudo variou de -17 mV (em pH 5) até -29 mV (em pH 8). O PZ da areia não recoberta variou de 0 mV (em pH 2,6) a -55 mV (em pH 10,7). O ponto isoelétrico para areia recoberta com óxidos de Al e Fe foi 8,0 (Figura 12) (SHAW *et al.* 2000).

Em estudo de Hsu *et al.* (2001b), 10^4 oocistos e cistos foram filtrados em camadas constituídas de esferas de vidro e de poliestireno, utilizando pH de 2,4 até 11,2 e força iônica de $10^{-1,0}$ M, $10^{-1,5}$ M, $10^{-2,0}$ M, $10^{-2,5}$ M, e $10^{-3,0}$ M, soluções preparadas com perclorato de sódio (NaClO_4). A eficiência de remoção tanto para cistos quanto para oocistos diminuiu significativamente com o aumento do pH na filtração em esferas de vidro e de poliestireno (Figuras 12 e 13, respectivamente). A carreira de filtração nas colunas preenchidas com esferas de poliestireno proporcionou melhor remoção em comparação com a carreira com esferas de vidro. Para coletores de vidro, a remoção de cistos de *Giardia* variou entre 0,07 e 0,76 e de oocistos de *Cryptosporidium* variou de 0,59 até 0,92. Segundo os autores, isto pode ser explicado pelo efeito do pH sobre o potencial zeta. As esferas de vidro e poliestireno estavam ambas carregadas com cargas negativas na sua superfície, cargas estas que se tornaram mais negativas com o aumento do pH. Portanto, segundo esses autores, a força de repulsão entre as partículas e grãos coletores aumentou. Com o aumento da força iônica, aumentou-se significativamente a eficiência de remoção de oocistos e cistos, notadamente ao mudar de $10^{-3,0}$ M para $10^{-2,5}$ M, quando a remoção mais que dobrou (Figura 14).

Figura 12: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna de esferas de vidro em função do pH na presença de 0,01 M de perclorato (NaClO_4) de sódio. Fonte: HSU *et al.*, 2001b.

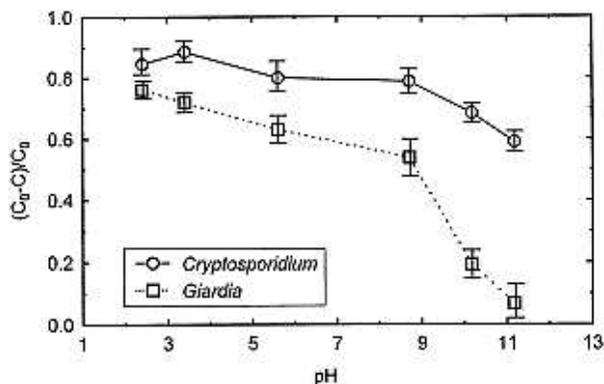


Figura 13: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna de esferas de poliestireno em função do pH na presença de 0,01 M de perclorato (NaClO_4) de sódio. Fonte: HSU *et al.*, 2001b.

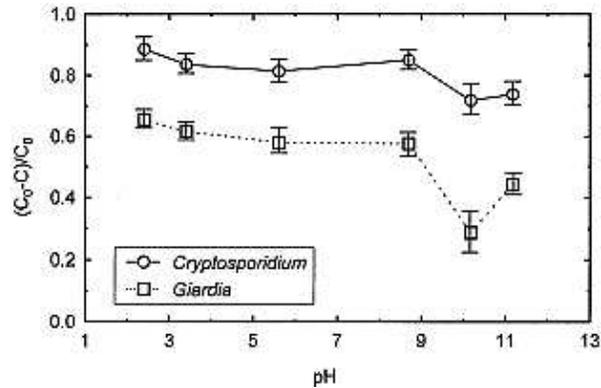
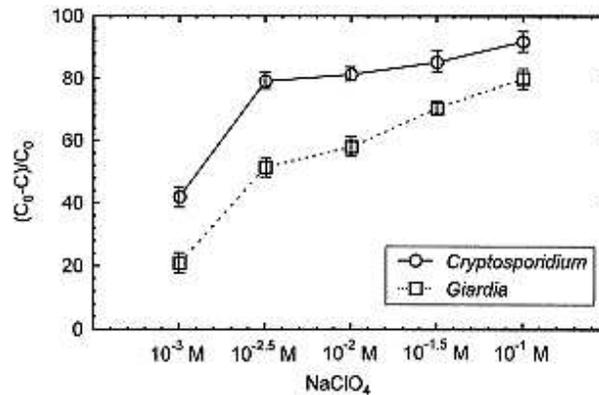


Figura 14: Eficiência de remoção de cistos e oocistos em coluna preenchida com esferas de poliestireno em função da concentração de perclorato de sódio (NaClO_4) em pH 5,6. Fonte: HSU *et al.*, 2001b.



No estudo de Knappett *et al.* (2008) foram realizados oito experimentos em colunas de 20 cm de areia, para examinar os efeitos da força iônica e do tamanho de grão sobre o transporte de microesferas e bacteriófagos. O aumento da concentração de Ca^{2+} de 1 a 4,8 mM resultou na diminuição de 6 log na concentração de bactérias, mas causou apenas uma redução de 1 log na concentração das microesferas. A areia fina e média apresentaram diâmetros médios de d_{50} e d_{10} de 0,34 e 0,70 mm e de 0,2 e 0,4 mm, respectivamente. Coeficientes de desuniformidade (d_{60}/d_{10}) para a areia média e fina foram de 1,9 e 2,1, respectivamente. A diminuição do tamanho de grãos de areia média ($d_{50} = 0,70$ mm) para areia fina ($d_{50} = 0,34$ mm) resultou em reduções substanciais nas concentrações de colóides na água filtrada, tanto do bacteriófago (redução de 5 log) quanto das microesferas (redução > 2,5 log).

Após estudar os efeitos do pH e força iônica sobre a mobilidade eletroforética de microrganismos em soluções aquosas, Lytle *et al.*, (2002) afirmam que as cargas superficiais afetam diretamente a remoção de microrganismos no tratamento de água. Segundo os autores a remoção dos microrganismos *Bacillus subtilis*, oocistos de *Cryptosporidium parvum*, esporos de *Encephalitozoon intestinal* e células vegetativas de tipo selvagem de *Escherichia coli*, *E. coli* 0157: H7, e *Vibrio cholerae*, foram impactadas pelos fatores em questão. Com o aumento do pH aumentou-se também a mobilidade eletroforética; por outro lado, aumentando a força iônica diminuiu-se a mobilidade eletroforética, confirmando, assim, os resultados de outros autores antes apresentados nesta revisão da literatura.

Whitmore e Carrigton (1993) desenvolveram colunas de areia, em escala de bancada, para filtração de amostras inoculadas com aproximadamente 4×10^7 oocistos de *Cryptosporidium*. Os testes realizados apresentavam fluxo de 0,1; 0,4; 1,0; 6,3 e 19,8 m/h. Após a filtração a areia foi eluída com solução Tween 80 com forte agitação, e deixada para sedimentar. Posteriormente o sobrenadante foi purificado por flotação para então ser enumerado usando contraste de fase. Concluiu-se que os testes realizados em baixas velocidades, 0,1 e 0,4, demonstraram excelentes resultados, percentual de remoção de oocistos 98,4 % e 97,3 %, respectivamente. Nas taxas de filtração mais elevadas, 6,3 e 19,8 m/h, a recuperação não foi satisfatória, 19,6 % e 2,3 % respectivamente.

3.4. Nanopartículas Metálicas

A nanotecnologia tornou-se um dos domínios mais atraentes e de maior crescimento no campo da pesquisa e desenvolvimento (P&D) de produtos e processos inovadores em áreas como energia, indústria e ambiente. Os nanomateriais possuem tamanhos entre 1 e 100 nm, sendo que a maior área superficial proporciona propriedades de efeito e superfície diferentes das partículas coloidais. Os avanços tecnológicos nesta área levaram ao aparecimento de novos ramos de conhecimento como, por exemplo, a nanobiotecnologia e a nanomedicina (MARTINS & TRINDADE, 2012).

A prata é um metal especialmente atrativo devido ao seu tamanho, propriedades ópticas, maior condutividade elétrica e térmica entre todos os metais. Estas propriedades especiais conduziram à aplicações de nanopartículas de prata para a oxidação seletiva de estireno,

revestimentos ecológicos antimicrobianos, em sensores ópticos, entre outros. Os estudos realizados com prata mostram que sua toxicidade não é comum em mamíferos, e não existe confirmação de atividade cancerígena (RODRIGUES, 2011; CHEN *et al.*, 2007).

3.4.1. Toxicidade da Prata

Em 1955, Lacorte *et al.* já estudavam a ação oligodinâmica da prata em vírus e bactérias, empregando o vírus da gripe Tipo A e A-primo e as bactérias *E. coli* e *Micrococcus pyogenes*. Para a verificação da ação da prata sobre os patógenos, suspensões em água estéril com bactérias e vírus foram colocadas em recipientes especiais de barro encontrados no comércio comooringas esterilizantes. Tais recipientes contém prata recobrimdo sua superfície ou na forma de pó misturada ao barro. Para a investigação sobre vírus foram utilizados camundongos com idade de 3 a 4 semanas. A inoculação da suspensão foi realizada por via nasal após tempo de contato com a prata de 30 minutos a 10 dias. Os indivíduos que morreram até o décimo dia após a inoculação foram submetidos à necropsia para verificação de danos pulmonares característicos. Para a averiguação dos testes com bactérias o tempo de contato com a prata foi de 48 horas, e contagem de colônias por ml de solução. Os vírus nada sofreram em decorrência das condições experimentais, ao passo que o efeito foi mortal para as bactérias utilizadas.

Laluzza *et al.* (2011) e Pal *et al.* (2007) utilizaram diversas formas de prata: nitrato de prata (AgNO_3), óxido de prata (Ag_2O), prata granular, prata comercial zeólita e nanopartículas de prata, objetivando obter dados sobre os efeitos tóxicos e bactericidas da prata em diferentes concentrações e formas de exposição (biodisponibilidade). Pal *et al.* (2007) demonstraram que as nanopartículas de prata têm ação biocida mais intensa em *Escherichia coli* quando comparado a outras formas de prata, provavelmente devido às diferenças em termos de reatividade.

Oyanedel-Craver e Smith (2008) fabricaram filtros cerâmicos com argila de diferentes localidades e estudaram a eficiência na remoção de *E. coli* e o carreamento de prata coloidal para o efluente. A prata foi aplicada na superfície dos filtros por dois métodos. Primeiramente uma solução de 200 mg/L de prata coloidal foi aplicada com uma escova. No segundo método, os filtros cerâmicos foram submersos durante 45 segundos numa solução de prata coloidal de 800 mg/L. Os filtros sem prata coloidal removeram entre 97,86 % e 99,97 % de *E. coli*. Já os

filtros com prata removeram até 100 % de bactérias. As concentrações de prata na água efluente do filtro foram inicialmente maiores do que 0,1 mg.L⁻¹, mas todas ficaram abaixo deste valor após 200 minutos de operação contínua.

Tais estudos e aplicações sugerem que nanopartículas de prata possam propiciar recobrimento mais homogêneo e uniforme de uma superfície de contato e, conseqüentemente, uma ação ampliada na retenção e/ou inativação de micropartículas e microrganismos em relação à prata coloidal.

A Portaria n ° 2.914 de 2011 não fixa limites para prata na água tratada.

3.5. Indicadores para remoção de oocistos de *Cryptosporidium*

As características da manipulação de oocistos de *Cryptosporidium* spp. tais como o elevado custo da detecção, sua alta resistência à desinfecção, dificuldade analítica e falta de medidas em tempo real dos patógenos nas ETA, o uso direto deste patógeno em ensaios para avaliação de remoção pode representar elevados custos, perda de tempo e eminente riscos à saúde quando usados oocistos viáveis. Além disso, a demora em obter resultados impede que ações imediatas sejam tomadas frente a imprevistos no processo de tratamento de água. Desta forma é necessário estabelecer meios seguros e rápidos para o desenvolvimento de ensaios utilizando indicadores compatíveis com as características dos oocistos, tanto em termos de tamanho quanto de carga superficial.

Indicadores ou parâmetros correlatos tais como turbidez e bactérias do grupo coliforme são deveras utilizadas no controle operacional de estações de tratamento de água e no monitoramento da qualidade da água nos mananciais e na rede de distribuição, por conta de seus métodos de detecção serem de baixo custo e de rápida execução.

Distintos estudos sobre parâmetros substitutos de oocistos em ensaios de filtração demonstraram que a turbidez é um eficiente indicador da remoção de patógenos por meio de filtração, mas não é um substituto quantitativo (NIEMINSKI & ONGERTH, 1995; FERNANDES *et al.*, 2010; EMELKO *et al.*, 2000). Assim como as características da água bruta, a dosagem de coagulante e a vazão influenciam a remoção da turbidez, também podem influenciar os níveis de remoção de patógenos. O período de amadurecimento do filtro

(*ripening*), logo após a lavagem do mesmo, é um exemplo de possível falha na utilização da turbidez como parâmetro substituto ao uso dos oocistos, mesmo produzindo-se água com baixos valores de turbidez (menores que 0,1 uT), pode ocorrer à passagem de partículas em suspensão para a água tratada (FERNANDES *et al.*, 2010).

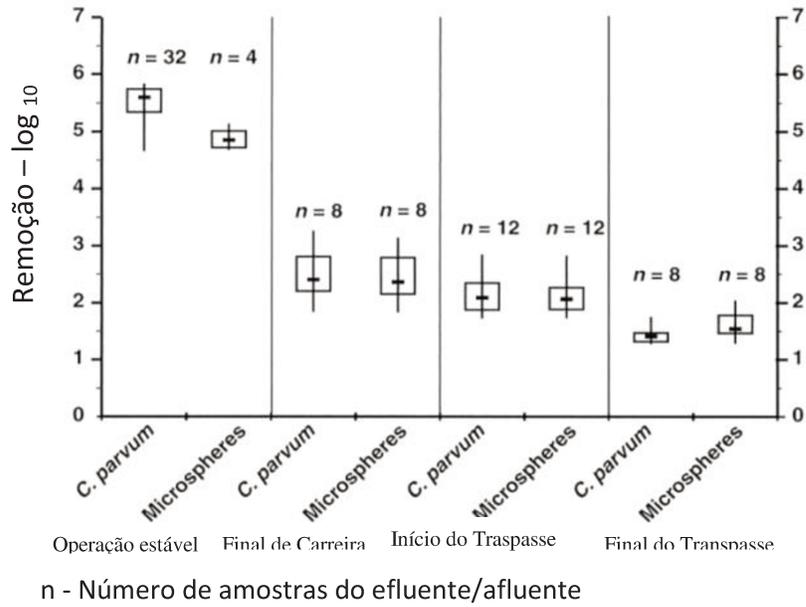
A fase de amadurecimento do filtro é considerada um período crítico, principalmente em função da grande densidade de patógenos na água; deve-se ressaltar que pequenas quantidades de oocistos já podem provocar infecção em um adulto. O *Cryptosporidium* comporta-se na água como uma partícula, sendo assim, sua remoção envolve os mesmo mecanismos da remoção de partícula suspensas: transporte, aderência e desprendimento. Como as condições da filtração afetam a remoção de partículas nos filtros, a remoção de oocistos também deverá ser influenciada por essas condições (EMELKO *et al.*, 2005).

3.5.1. Microesferas de poliestireno

Para que a substituição de oocistos de *Cryptosporidium* seja viável é importante que o material substituto tenha, aproximadamente, o mesmo tamanho, características de superfície e massa específica.

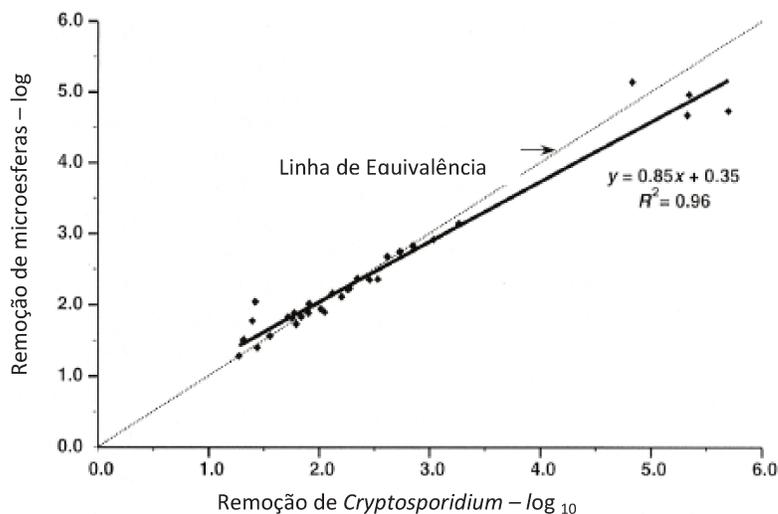
Diversos estudos mostram o comportamento semelhante apresentado por oocistos de *Cryptosporidium* e microesferas de poliestireno durante os processos de tratamento de água. Com o objetivo de estimar a remoção de microesferas e oocistos de *Cryptosporidium parvum* em escala-piloto e verificar o comportamento de ambos frente a diferentes estágios da carreira de filtração, Emelko *et al.*, (2003) desenvolveram um estudo em que a concentração de oocistos no afluente era $4,6 \times 10^5/L$ e de microesferas $6,5 \times 10^5/L$, as amostras analisadas para testes de remoção de *Cryptosporidium parvum* e amostras para análise de microesferas foram coletadas nos seguintes pontos: período estável de operação, final de carreira, início da fase de traspasse e final da fase de traspasse de sólidos. Os resultados obtidos mostram média de remoção de 5,6 log para oocistos e média de 4,9 log para remoção de microesferas com turbidez de 0,04 uT no período estável da operação. As amostras coletadas no final de carreira e início de traspasse apresentaram médias iguais para ambos, oocistos e microesferas, sendo de 2,4 log e 2,1 log, respectivamente. No final de traspasse as remoções foram de 1,4 log e 1,5 log para oocistos e microesferas, respectivamente (Figura 15).

Figura 15: Remoção de oocistos e microesferas durante o processo de filtração. Fonte: Emelko *et al.*, 2003.



Os resultados plotados na Figura 16 e a ótima correlação ($R^2 = 0,96$) obtida entre a eficiência de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e de microesferas nas diferentes fases da carreira de filtração sugerem que microesferas podem ser usadas como parâmetro substituto dos oocistos na avaliação da eficiência do processo (Figura 16).

Figura 16: Relação entre *Cryptosporidium* e microesferas na remoção por filtro de dupla camada em escala piloto. Fonte: Emelko *et al.*, 2003.



Em estudos de Dai e Hozalski (2003), em escala de bancada, com concentração inicial de microesferas e de oocistos de 3×10^3 unidade/mL, o sistema de filtração em colunas de 2,54 cm de largura e 30,5 cm de altura, foi preenchido com 25 cm de esferas de policarbonato com diâmetro de 0,55 mm. O sistema removeu menos microesferas ($40,3 \pm 1,5$ %) do que os oocistos ($49,7 \pm 2,9$ %) quando foi usado 0,01 M de cloreto de cálcio (CaCl_2) como coagulante. Após exposição a 5 mg L^{-1} de matéria orgânica juntamente com cloreto de cálcio, as remoções de ambas as partículas diminuíram significativamente e as remoções de microesferas ($14 \pm 1,7$ %) e oocistos ($16,3 \pm 1,5$ %) foram semelhantes. Isto demonstra que as microesferas apresentaram comportamento semelhante ao oocisto nestas condições. Os autores acreditam que esta diminuição na remoção de partículas na presença de matéria orgânica foi devido ao aumento da repulsão eletrostática entre as partículas e o meio filtrante. A remoção de ambas as partículas na presença de matéria orgânica (oocistos $67,7 \pm 6,4$ % e microesferas $69,3 \pm 3,5$ %) aumentou significativamente quando sulfato de alumínio ($75 \mu\text{M Al}^{3+}$) foi fornecido como coagulante na dosagem ótima para a desestabilização das partículas. Estes resultados sugerem que as microesferas podem ser utilizadas para fornecer uma estimativa conservadora da remoção de oocistos.

Estudo em escala piloto desenvolvido por Brown e Emelko (2009) para investigar os efeitos da adição de coagulantes de quitosana, alumínio e ferro na remoção de *Cryptosporidium parvum* e microesferas de poliestireno por meio de filtração granular, proporcionaram resultados que apoiam a teoria de que microesferas são removidas em níveis semelhantes a oocistos (nesse estudo, aproximadamente de 2 a 3 log de remoção). Apesar das microesferas de poliestireno serem indicadores razoáveis da remoção de oocistos de *C. parvum* na filtração, os autores não conseguiram bons resultados na utilização de coagulantes de quitosana na remoção das microesferas (1 log).

O uso de coagulantes pode interferir nas cargas superficiais negativas dos oocistos e das microesferas. Segundo Bustamante *et al.* (2001) diferentes coagulantes podem acarretar diferenças no potencial zeta dos oocistos. Em seu estudo o potencial zeta dos oocistos não foi afetado pelo cloreto férrico em diferentes valores de pH, os autores acreditam que a rápida precipitação de íons de ferro podem não contribuir para a ausência de adsorção de espécies de ferro pelas partículas. Ainda neste estudo houve uma inversão de cargas quando utilizado sulfato de alumínio, isto sugere que a superfície do oocisto foi revestida com o alumínio, a interação entre as espécies de alumínio e a superfície dos oocistos resultaria numa forte fixação dos flocos que pode ser importantes nas fases iniciais de remoção de oocistos.

Mohanram *et al.* (2010) filtraram oocistos de *Cryptosporidium* e microesferas de poliestireno em diferentes solos vulcânicos a fim de estudar o comportamento de transporte e fixação de oocistos e das microesferas em diferentes tipos de solo, um rico em matéria orgânica (A) e outro rico em ferro, alumínio e argila (B). Um terceiro solo agrícola, rico em matéria orgânica e quartzo (C) foi incluído para referência. Os oocistos e microesferas filtrados através do solo A foram quase imobilizados completamente, 98 % e 99 % de remoção, respectivamente. Embora um elevado grau de remoção de oocistos e de microesferas dentro do solo B ocorreu inicialmente (99 %), uma nova análise revelou que o transporte é apenas retardado por causa das interações altamente reversíveis com as superfícies dos grãos, sendo recuperados em aproximadamente 4000 volumes de poros. Isto sugere que, uma vez contaminado, o solo B poderia servir como um reservatório para a subsequente contaminação das águas subterrâneas, ou a contaminação da água de superfície devido o escoamento superficial durante eventos de precipitação intensa. A fixação dos oocistos e das microesferas

ao solo de referência C, pareceram ser pelo menos tão sensíveis a mudanças no pH, como foi observado para o solo A. Dadas às diferenças fundamentais no comportamento de transporte de coloides em diferentes solos, pode-se concluir que a remoção nos diferentes solos foi similar para os diferentes coloides.

Diversos autores estudaram a eficiência da filtração utilizando microesferas de poliestireno em paralelo ou em substituição a oocistos de *Cryptosporidium* spp. Uma síntese dos trabalhos encontrados na literatura neste tema é apresentada no Quadro 1.

Quadro 1: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais			Parâmetros		Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez (NTU)	Microesferas (partículas/ml)	
LeChevallier <i>et al.</i> , 1991.	Areia e Carvão ativado	Escala piloto Tratamento convencional §44 - 69	Não informado	*	Não se aplica	Os filtros de areia e carvão em escala piloto apresentaram retenção de 5,3 log e o filtro em escala real 2,4 log. Turbidez/contagem de partículas foram indicativos do tratamento em geral e não de remoção de oocistos.
	Vários	Escala real. Tratamento convencional §44 - 69				
LeChevallier & Norton, 1992.	Areia e Antracito	Escala real. Taxa não informada	Não informado	*	Não se aplica	Relato da ocorrência de oocistos em água superficial. Não foi detectada presença de oocistos (concentração abaixo do limite de detecção). Contagem de partículas e turbidez foram indicadores importantes do desempenho da estação e podem indicar quando os filtros não estão funcionando corretamente.
	Areia e Carvão ativado					
West <i>et al.</i> , 1994.	Antracito	Escala piloto. Filtração direta §354	~ 10 ² -10 ³	*	Não se aplica	Não foi detectada presença de oocistos (concentração abaixo do limite de detecção).
		Escala piloto. Filtração direta §821				
Nieminski & Ongerth, 1995.	Areia e Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §337	~10 ⁴ – 10 ⁷	*	Não se aplica	Turbidez residual resultou em concentrações variáveis de oocistos. Filtração direta rendeu uma melhor remoção de oocistos, mas a qualidade do afluente foi significativamente diferente. Remoção da escala piloto utilizando taxa de 337 m.dia ⁻¹ de 1,9 a 4 log no tratamento convencional e 1,3 a 4 log no tratamento por filtração direta. Remoção de 1,9 a-2,8 log para taxa 285 m.dia ⁻¹ e tratamento convencional e 2,6 a 2,9 log na taxa 285 m.dia ⁻¹ e tratamento por filtração direta.
		Escala piloto Filtração direta §337				
		Escala real Tratamento convencional §285	~10 ⁴ – 10 ⁷			
		Escala real Filtração direta §285				

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais			Parâmetros		Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez	Microesferas (partículas/ml)	
Plummer <i>et al.</i>, 1995.	Areia	Escala de bancada Flotação por ar dissolvido Taxa não informada	3 a 4 x 10 ⁵	*	*	A filtração por ar dissolvido conseguiu uma remoção > 2-log de oocistos. A flotação foi um processo de clarificação superior à sedimentação para as condições testadas. Condições de coagulação e flotação por ar dissolvido que minimizam turbidez residual e maximizam as remoções de matéria orgânica são as mesmas condições que produzem altas remoções de oocistos. Os parâmetros turbidez, UV ₂₅₄ , e carbono orgânico dissolvido foram bons indicativos do tratamento em geral, mas não da remoção de oocistos.
Kelley, <i>et al.</i> 1995.	Areia	Escala real. Vazão nominal 3.800	Não informado	*	Não se aplica	Não foi detectada presença de oocistos (concentração abaixo do limite de detecção).
Escala real. Vazão nominal 11.400						
Baudin & Laine, 1998.	Areia e Antracito	Escala real Tratamento convencional §242	Não informado	*	Não se aplica	Remoção 4 log no filtro de areia e antracito e na faixa de 2 a 3 log no filtro de carvão. A remoção de oocistos foi 1 log menor durante o período de amadurecimento do filtro do que durante o período estável.
	Carvão ativado	Escala real Tratamento convencional §169				
Edzwald & Kelley, 1998.	Areia e Antracito	Escala piloto flotação por ar dissolvido e filtração rápida §73 – 354	2510	*	Não se aplica	Remoção de 2 log quando utilizado cloreto férrico e de 2,2 até 3,9 log quando usado alumínio. A seleção do coagulante afetou a remoção de oocistos por flotação por ar dissolvido
	Areia e Antracito					
Emelko <i>et al.</i>, 1999.	Areia e Antracito	Escala piloto Filtração direta §346	1,5 x 10 ⁵	*	1,5 x 10 ⁵	Média de remoção de 4 log. Uma falha na coagulação reduziu para ~1 log de remoção de oocistos

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais			Parâmetros		Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez	Microesferas (partículas/ml)	
Swertfeger <i>et al</i> , 1999.	Areia	Escala piloto Tratamento convencional §147 – 294	10 ⁵ - 10 ⁶	*	10 ⁵ - 10 ⁶	Retenção de 1,8 a 3,3 log no filtro de areia, 1,6 a 3,4 log no filtro de areia e antracito e 3,4 a 4,2 no filtro de camada profunda. Durante o inverno a retenção no filtro de areia foi de 2,5 a 3 log, no filtro de areia e antracito 3,1 a 3,2 log e de 2,9 a 4 log no filtro de camada profunda. Remoção de microesferas e esporos de <i>Bacillus</i> mais similares com oocistos do que com turbidez e contagem de partículas.
	Areia e Antracito					
	Filtro de camada profunda					
	Areia	Escala piloto Tratamento convencional §147 – 294	10 ⁵ - 10 ⁶	*	10 ⁵ - 10 ⁶	
	Areia e Antracito					
	Filtro de camada profunda					
Amburgey, 2000.	Carvão ativado	Escala piloto Tratamento convencional §294	~ 10 ³ – 10 ⁴	Não se aplica	~ 10 ³ – 10 ⁴	Remoção entre 0,7 e 1,5 log e de 0,7 a 1,7 log no Filtro biológico. Remoção de oocistos durante o período de amadurecimento e o período estável foi similar entre microesferas e <i>Cryptosporidium</i>
	Filtro biológico					
Emelko <i>et al</i> , 2000, 2003.	Areia e Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §233	6,5 x 10 ⁵	*	6,5 x 10 ⁵	Média de remoção de 5,6 log para oocistos e média de 4,9 log para remoção de microesferas com turbidez de 0,04 NTU no período estável da operação. As amostras coletadas no final de carreira e início de traspasse apresentaram médias iguais para ambos, oocistos e microesferas, sendo de 2,4 log e 2,1 log, respectivamente. No final de traspasse as remoções foram de 1,4 log e 1,5 log para oocistos e microesferas, respectivamente. Estes dados levaram os autores a concluir que os níveis de remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> e microesferas são semelhantes nas diferentes fases da carreira de filtração e sugerem que microesferas podem ser usadas como substitutas dos oocistos.

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais		Parâmetros		Resultados/Conclusões	
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez		Microesferas (partículas/ml)
Amburgey <i>et al.</i>, 2001.	Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §173	~ 10 ⁵	Não se aplica	~ 10 ⁵	Em geral o filtro biológico e o tratamento convencional removeram similarmente oocistos e microesferas, mas o filtro biológico chegou a remoções satisfatórias mais cedo. A retenção no período estável do filtro e no período de amadurecimento foi similar.
Emelko <i>et al.</i>, 2001a.	Areia e Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §233	3,6 x 10 ⁵	*	3,6 x 10 ⁵	Remoção similar entre microesferas e <i>Cryptosporidium</i> . Os parâmetros turbidez e contagem de partículas foram bons indicativos do tratamento em geral, mas não da remoção de oocistos.
		Escala real Tratamento convencional §233				
Emelko <i>et al.</i>, 2001b.	Areia e Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §233	~ 10 ⁴ -10 ⁵	*	~ 10 ⁴ -10 ⁵	Remoção similar entre microesferas e <i>Cryptosporidium</i> . Os parâmetros turbidez e contagem de partículas foram bons indicativos do tratamento em geral, mas não da remoção de oocistos.
			~ 10 ⁶	*	~ 10 ⁶	
Dai e Hozalski, 2003.	Esferas de Policarbonato	Escala de bancada §259	~ 10 ⁸	Não se aplica	~ 5 x 10 ⁸	O sistema removeu menos microesferas (40,3 ± 1,5%) do que os oocistos (49,7 ± 2,9%) quando foi usado 0,01 M de cloreto de cálcio (CaCl ₂) como coagulante. Após exposição a 5 mg/l de matéria orgânica juntamente com cloreto de cálcio, as remoções de ambas as partículas diminuíram significativamente e as remoções de microesferas (14 ± 1,7%) e oocistos (16,3 ± 1,5%) foram semelhantes. Isto demonstrou que as microesferas apresentaram comportamento semelhante ao oocisto nestas condições. A remoção de ambas as partículas na presença de matéria orgânica (oocistos 67,7 ± 6,4% e microesferas 69,3 ± 3,5%) aumentou significativamente quando sulfato de alumínio (75 µM Al ³⁺) foi fornecido como coagulante na dosagem ótima para a desestabilização das partículas.

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais		Parâmetros			Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez	Microesferas (partículas/ml)	
Tufenkji <i>et al</i>, 2004.	Areia	§36	10 ⁵	Não se aplica	10 ⁷ -10 ⁸ /ml	Após coleta de amostras ao longo de período de filtração equivalente a 8 volumes de poros foi possível observar que o aumento da força iônica resultou em maiores taxas de deposição de oocistos. Taxas relativamente elevadas de deposição foram obtidas tanto com oocistos quanto com microesferas em força iônica baixa (1 mM) o que sugere que um mecanismo físico pode desempenhar um papel-chave na remoção de oocistos. O grau de remoção para o coloide de 1,9 µm também foi mínima ($C/C_0 \approx 0,97$). No entanto, microesferas de tamanho 4,1 µm, a qual é de dimensão comparável a oocistos de <i>C. parvum</i> , exibem remoção significativa sob condições experimentais idênticas ($C/C_0 \approx 0,63$) mesmo resultados obtido para retenção de <i>Cryptosporidium</i> spp.
Emelko e Huck, 2004.	Areia e Antracito	Escala piloto Tratamento convencional §158	Não se aplica	4 x 10 ² -2 x 10 ³ -2 x 10 ⁴	4 x 10 ² - 2 x 10 ³ e 2 x 10 ⁴	Remoção de oocistos - 5,7 log durante a fase estável do processo e 5,1 log de remoção de microesferas. Remoção similar entre microesferas e <i>Cryptosporidium</i> .
Amburgey <i>et al</i>, 2005.	Areia		*	Não se aplica	*	Em comparação com as concentrações no período pós-retrolavagem, as concentrações de oocistos e microesferas encontrados no efluente sob a influência de partículas de remanescente da retrolavagem cresceram mais do que uma ordem de grandeza, dependendo do tipo de filtro. Durante este estudo, os filtros convencionais e biológicos mostraram que a remoção de oocistos e microesferas foram semelhantes (cerca de 1,7 e 2,1 log, respectivamente), mas os filtros biológicos exibiram concentrações significativamente mais baixas de oocistos e microesferas nas amostras coletas logo após o início de operação do filtro.

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais		Parâmetros			Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)	<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Turbidez	Microesferas (partículas/ml)	
Brown e Emelko, 2009.	Areia e Antracito	§250	~10 ⁷	Não se aplica	~10 ⁷	A coagulação com quitosana nas dosagens 0,1, 0,5, e 1,0 mg/L, não resultaram em melhorias significativas na remoção de oocistos de <i>C. parvum</i> (remoções médias de oocistos foram < 1 log). Microesferas de poliestireno parecem ser um parâmetro razoável como indicadores de <i>C. parvum</i> na remoção de oocistos por filtração em linha precedida por coagulação usando alumínio e FeCl ₃ , mas não por coagulação com quitosana.
Abudalo, et al. 2010.	Areia recoberta com óxido de ferro	§2,0	10 ⁷	Não se aplica	Não se aplica	Baixas concentrações de matéria orgânica conseguiram inverter a carga superficial da areia revestida de positiva para negativa, mas em nada influenciaram a carga superficial dos oocistos. O aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida ocasionou o acúmulo de carga negativa na areia revestida, o que levou a um aumento de 66 % na passagem de oocistos pela coluna e diminuiu a eficiência de captura de oocisto. O aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida resultou numa diminuição de duas vezes na eficiência de captura.
Mohanram et al, 2010.	Solo de Illinois, solo vulcânico vermelho e cinza.	§1,6	2 x 10 ⁶ - 5 x 10 ⁶	Não se aplica	0,5 - 1 x 10 ⁷ mL ⁻¹ (1.8 mm) and 4 x 10 ⁶ mL ⁻¹ (2.9 mm and 4.9 mm).	O solo vermelho apresentou remoção de 98 % e 99 %, o solo cinza de 99 %. Analisando os resultados pode-se observar que o transporte foi apenas retardado devido a interações reversíveis com a superfície dos grãos, prolongando a curva de avanço para as microesferas de tamanho 1,8 mm é possível prever que em 4000 volumes de poros a contaminação seria disseminada. O que sugere que, uma vez contaminado o solo cinza vulcânico consistirá em um reservatório de contaminação, podendo contaminar as águas superficiais durante eventos de precipitação intensa.

Quadro 1 continuação: Estudos prévios sobre o emprego de microesferas em substituição ao *Cryptosporidium*. Adaptado e atualizado de Emelko *et al.*, 2005.

Autores	Condições Experimentais		<i>Cryptosporidium</i> (oocistos/ml)	Parâmetros		Resultados/Conclusões
	Material filtrante	Escala e taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)		Turbidez	Microesferas (partículas/ml)	
Amburgey, 2011.	Areia e perlita	§207	Não se aplica	Não se aplica	2 x 10 ⁷	Simulando água de piscina a partir água de torneira, corrigindo alcalinidade, dureza, cloro, e uma mistura de suor e urina artificial. A retenção de microesferas não foi eficiente sem o uso da perlita, com média de remoção de 19% (ou 0,09 log). O filtro de areia, com uma camada fina (1,2 kg/m ²) de perlita demonstrou remoções de 98% (ou 1,8 log). Em teste sem perlita a remoção foi entre 6 a 41% e tinha uma média de apenas 19 % (0,03 a 0,23 log, média de 0,09 log). O mesmo filtro de areia, com uma fina camada perlita apresentou retenção de 97 até 99% (1,6 a 2,1 log, média de 1,8 log). O nível médio de remoção foi de 98%, e o padrão desvio 0,9 %. Os resultados indicam que a perlita pode ser uma esperança na redução da probabilidade de surtos de criptosporidiose associados a piscinas.
Gottinger <i>et al.</i> 2013.	Areia	Escala piloto - Filtro lento modificado §8,4	Não se aplica	Não se aplica	Amarela – 1.13 × 10 ⁸ /mL Vermelha – 1.6 × 10 ⁸ /mL)	O filtro lento removeu 99,3 % das microesferas tanto no período de perda de carga quanto após a retrolavagem. No filtro de carvão a remoção durante o período de perda de carga (99,3 %) sofreu uma queda quando no período de retrolavagem (95,3 %). Estes sistemas são capazes de remover partículas de tamanho de oocistos sob condições extremas, oferecendo-se como solução segura no tratamento de água também para pequenas comunidades.
	Carvão ativado (amadurecido biologicamente)	Escala piloto - Filtro biológico §22				

Legenda: § - Taxa de filtração.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Considerações Gerais

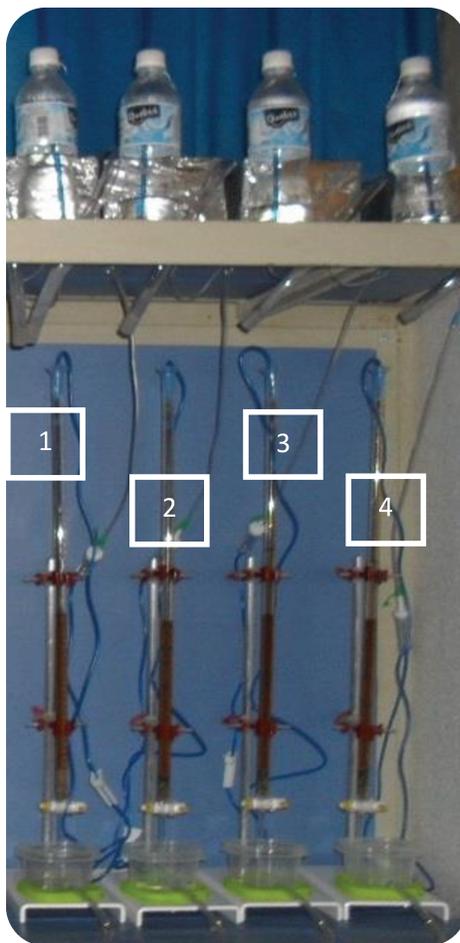
O presente estudo avaliou a eficiência da filtração em meio granular em escala de bancada, utilizando-se microcolunas (buretas) preenchidas com areia superficialmente impregnada com nanopartículas de prata, na retenção de microesferas de poliestireno.

O sistema de filtração foi montado no Laboratório de Materiais (LMC) da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP. As análises físico-químicas da água foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LABSAN) também da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, sendo as análises quanto à contagem de partículas e ao potencial zeta, realizadas na ETA Guaraú da SABESP na cidade de São Paulo.

4.2. Montagem do Sistema de Filtração em microcolunas

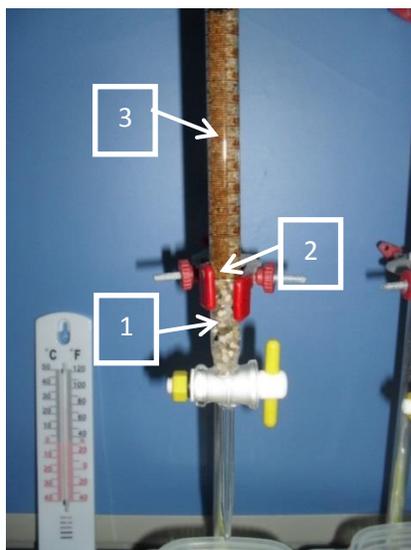
As microcolunas eram constituídas de buretas de borosilicato de 50 ml de volume útil, com dimensões 10 mm de diâmetro interno e 50 cm de altura. O sistema de filtração era formado por 12 microcolunas, sendo 3 conjuntos de 4 microcolunas cada um (Figura 17). O primeiro filtro de cada conjunto era o filtro controle, contendo areia não recoberta ou não impregnada (ANI). Os outros três filtros de cada conjunto eram idênticos, sendo réplicas (triplicatas) de uma mesma condição experimental, contendo areia recoberta ou impregnada (AI).

Figura 17: Vista parcial do Sistema de Filtração constituído de 12 microcolunas com diâmetro 10 mm, altura 50 cm, contendo camada de areia de altura 20 cm e camada suporte. Cada conjunto de 4 filtros era constituído de um filtro contendo areia não recoberta com prata (1) e três filtros contendo areia recoberta com prata (2, 3 e 4) para se replicar cada condição experimental.



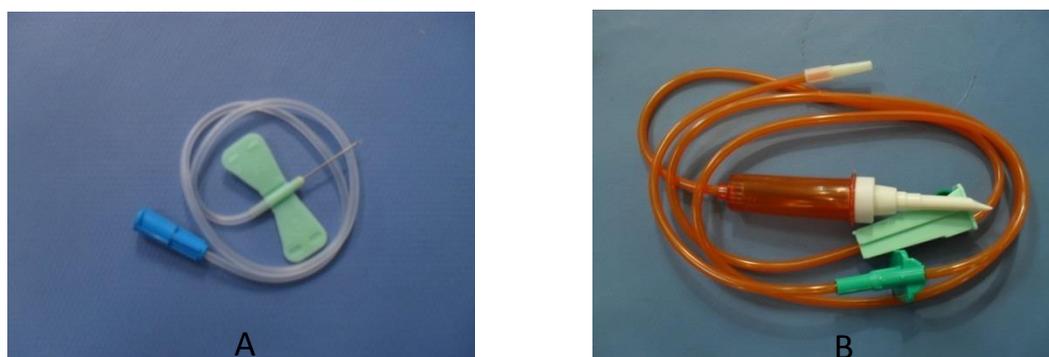
Os meios granulares foram acomodados nas microcolunas (Figura 18) dispendo-se primeiramente uma camada de 3 cm de pedrisco no fundo de todas as microcolunas e, logo acima desta, uma camada de 1 cm de areia grossa, ambos sem recobrimento com prata., Cada microcoluna e, conseqüentemente, o meio granular, permaneceu saturado com água destilada enquanto a areia era inserida pelo topo da coluna em pequenas porções, dando-se leves batidas na lateral da mesma para obtenção de adequada compactação; e também para que não houvesse formação de bolhas de ar na camada, o que iria interferir no transporte de partículas durante a filtração. Em cada microcoluna foram colocados 31,7 g de areia obtendo-se altura da camada filtrante de 20 cm após compactação.

Figura 18: Vista frontal da base da microcoluna contendo subcamadas suporte de pedrisco com altura 3cm (1) e de areia grossa com altura 1cm (2) e camada filtrante de areia com altura 20 cm (3) apoiada em estrutura suporte metálica.



Os “scalps” (Figura 19A) foram utilizados para perfurar os reservatórios, dando passagem para a água de estudo. A outra extremidade foi conectada a “equipos” (Figura 19B) que levaram a água de estudo até as microcolunas. Ambos foram conectados/vedados usando cola de silicone.

Figura 19: Equipos médicos, utilizados no transporte da amostra até a *micro coluna* (A) e scalps utilizados na perfuração e transporte das amostras para as microcolunas (B).



Cada microcoluna possuiu seu reservatório e seu sistema de distribuição (*scalp* e *equipo*) de água de estudo (Figura 20).

Figura 20: Vista frontal do sistema de filtração constituído de 12 microcolunas de vidro (6) alimentadas por reservatórios plásticos independentes com volume de 500 mL cada um (1) através de scalps (2) e equipos (3), além de termômetro (4) e coletores de descarte da água filtrada (5).

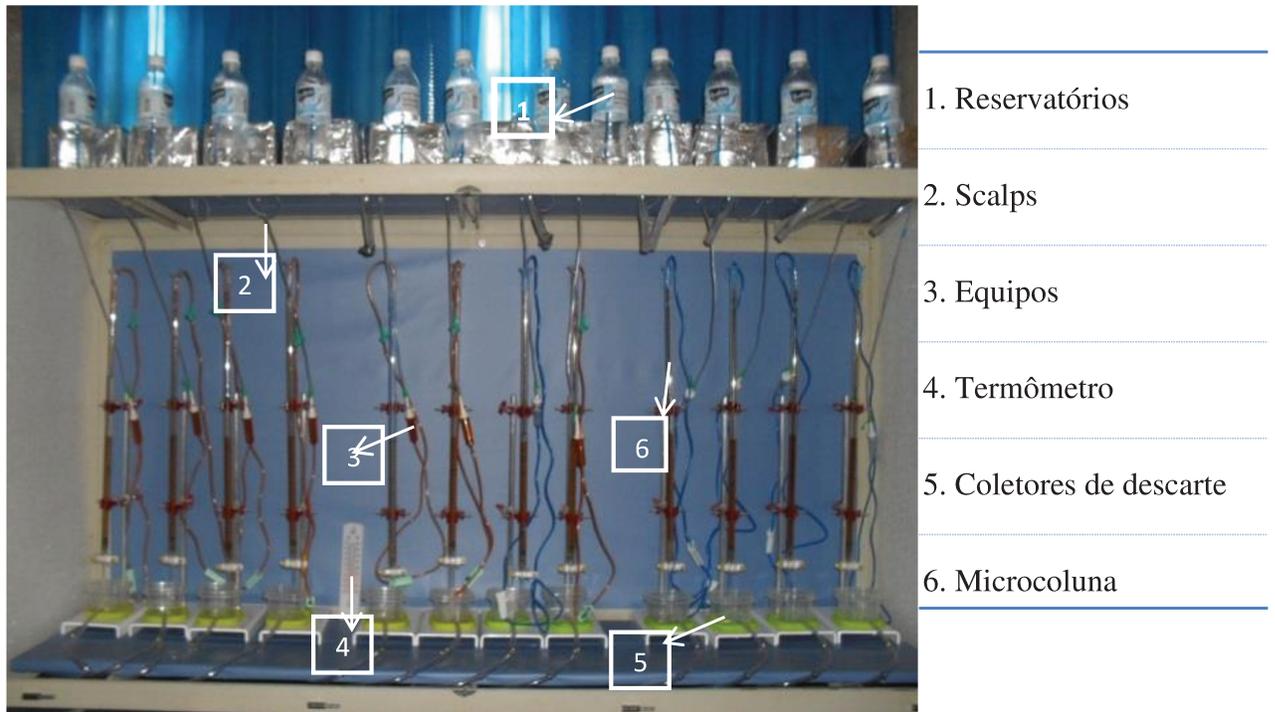


Figura 21: Detalhe dos reservatórios de alimentação das microcolunas contendo solução de $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml.



O sistema de Mariotte (Figura 21) foi feito em todos os reservatórios para que a carga hidráulica não se alterasse mantendo constante a vazão no filtro. O sistema foi

elaborado usando canudos de acrílico inseridos em uma perfuração feita nas tampas das garrafas devidamente vedadas com cola de silicone.

Os experimentos de filtração para a taxa de filtração de $4,8 \text{ m.dia}^{-1}$ tiveram duração total de 180 minutos, com coletas periódicas a cada 18 minutos, totalizando assim 10 amostras de 5 ml de cada microcoluna. As amostras foram estocadas em frascos de coleta universal como na Figura 22.

Figura 22: Frasco de coleta universal (80 ml).



Os volumes das amostras filtradas foram calculados a partir da Eq. 7:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \times h = \frac{\pi 0,01^2}{4} \times 0,2 \quad \text{Equação 7.}$$

Em que:

- V = Volume total da camada de areia
- d = diâmetro da microcoluna
- h = Altura da camada de areia

$V = 15,7 \text{ ml}$ ($15,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) ocupado pela camada de areia em cada bureta

Ao colocar 31,7 g de areia são deslocados 11 ml ($11 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) de água acima da quantidade inicial.

$$\varepsilon = \frac{V - V_{\text{água deslocada}}}{V} = \frac{15,7 \times 10^{-6} - 11 \times 10^{-6}}{15,7 \times 10^{-6}} \quad \text{Equação 8.}$$

Em que:

- V água deslocada = volume de água que se desloca quando foi adicionada 31,7 g de areia.
- ε = porosidade média.

$$\varepsilon = 0,30.$$

Para que fosse definido o volume por amostra a ser coletado e o tempo de coleta correspondente a cada taxa de filtração investigada foi calculado o volume de vazios ou volume de poros (VP), ou seja, o volume disponível e preenchido com água, dentro do filtro após adição da areia.

$$VP = V \times \varepsilon = 15,7 \times 10^{-6} \times 0,30 \quad \text{Equação 9.}$$

$$VP = 4,7 \text{ ml } (4,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3)$$

O volume de vazios ou volume de poros (VP) encontrado foi 4,7 ml, volume este coletado dez vezes em cada um dos testes, proporcionando 10 amostras de cada microcoluna, totalizando 120 amostras por ensaio. Toda a água filtrada foi coletada, sendo que cada VP correspondeu a 1 amostra.

Cada amostra equivalente a 1 VP foi coletada a cada 36 minutos correspondendo a uma taxa de 2,4 m³/m².dia. A coleta para obtenção da taxa de 4,8 m³/m².dia foi realizada a cada 18 minutos, e para obtenção de uma taxa de 48 m³/m².dia a coleta ocorreu a cada 1,8 minutos.

No intuito de estabilizar quimicamente o sistema antes da execução dos ensaios de filtração propriamente ditos, processava-se a uma “lavagem” do mesmo com água deionizada ajustada quanto ao valor de pH e temperatura do ensaio seguinte.

O material filtrante e a camada suporte eram substituídos totalmente a cada ensaio, tanto nas microcolunas contendo areia AI quanto nas microcolunas controle para eliminar

qualquer interferência de ensaios anteriores sobre os grãos de areia e, conseqüentemente, na própria filtração.

4.3. Preparação da areia pré-impregnação

A areia utilizada no experimento foi areia comercial, armazenada e disponível em baias do LMC. Um primeiro peneiramento foi feito para separar somente areia de granulometria abaixo de 0,230 mm, para a primeira lavagem com hidróxido de sódio 0,1 M, solução essa preparada dissolvendo 4 g de NaOH em 1 litro de água destilada. O hidróxido de sódio auxilia na remoção de materiais orgânicos e inorgânicos da superfície dos grãos. Após esta lavagem a areia foi seca em estufa (Fanom, mod. 315 SE) por 48 horas a 70 °C. Após secagem, os grãos foram peneirados mecanicamente para obtenção de areia com diâmetro médio de 0,180 mm. Para a areia utilizada nas microcolunas nos filtros como “branco” (controle), isto é, sem impregnação ou recobrimento com prata, esta foi a etapa final de preparação.

A granulometria da areia foi adotada de acordo com a literatura no intuito de se respeitar a relação de 50:1 entre o diâmetro da coluna (10 mm) e o diâmetro dos grãos, minimizando ou eliminando o efeito de parede.

4.4. Impregnação da areia com prata

A concentração de prata adotada para a imersão ou “banho” da areia objetivando o recobrimento da superfície dos grãos foi definida após teste preliminar de impregnação, no qual amostras de areia foram banhadas com diferentes concentrações de nanopartículas de prata, a saber: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 g L⁻¹ (Figura 23), da mesma forma que as areias utilizadas nos testes.

Figura 23: Tubos contendo soluções teste de nanopartículas de prata em água deionizada preparadas nas concentrações 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g L⁻¹ (da esquerda para a direita da figura).



O ensaio mostrou que o banho com concentração de 0,1 g L⁻¹ de prata apresentou menor desperdício que as concentrações mais elevadas, em que a prata excedente não aderida formou um material precipitado (Figura 24).

Figura 24 A e B: Tubos contendo areia e solução de prata nas concentrações 0,6 e 0,8 g/L (da esquerda para a direita de figura) após 24 horas de repouso (A) e solução de prata na concentração 0,8 g/L após agitação, com precipitado (B).



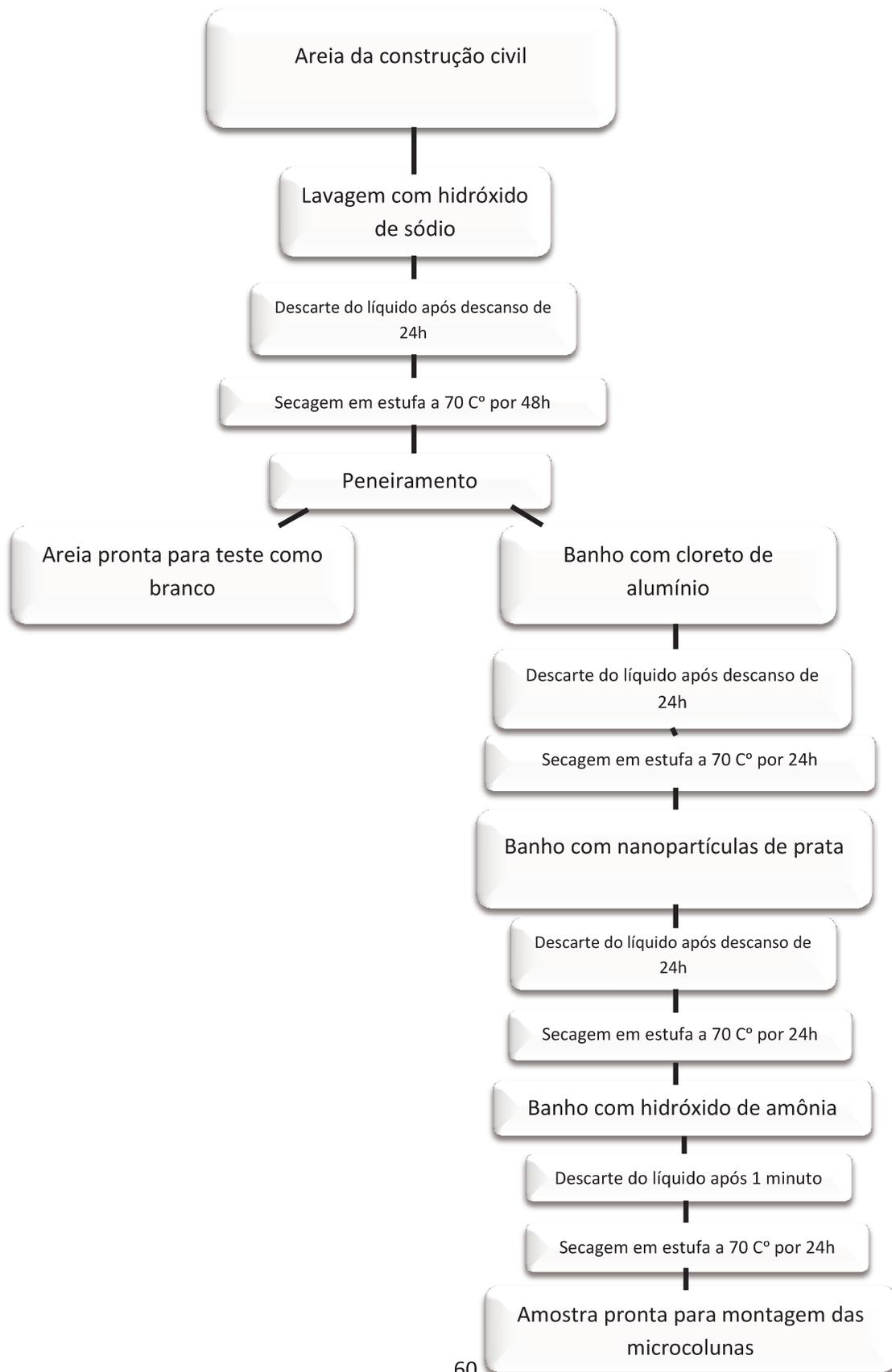
Na impregnação definitiva, ou seja, para preenchimento das microcolunas de filtração, uma porção com massa equivalente a 3 kg de areia foi lavada conforme descrito anteriormente. Para a impregnação foi adotada a metodologia citada em Shaw e colaboradores (2000). Foi efetuado um banho com 0,4 mol.L⁻¹ de cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃ 6H₂O, marca Synth) obtido a partir da dissolução de 99,2 g de cloreto

de alumínio em 1 litro de água destilada, para facilitar a posterior impregnação com prata,. A prata não interage estavelmente com o silício presente na camada externa da areia, mas interage perfeitamente com o alumínio. Após 24 horas, a solução de cloreto de alumínio foi descartada e a areia foi seca em estufa a 70 °C por 24 horas. Em seguida, este material foi submerso em uma solução aquosa de nanopartículas de prata (Argenol, especificações) com concentração de 0,1 g.L⁻¹, preparada diluindo 70 ml da solução comercial de concentração 2,2 g.L⁻¹ em 1540 ml de água deionizada (Figura 25A). Após descanso de 24 horas a solução de nanopartículas de prata (0,1 g.L⁻¹) foi drenada e o material novamente seco em estufa a 70 °C por 24 horas (Figura 25B). A única etapa diferenciada do estudo de Shaw *et al.* foi quanto à utilização de hidróxido de amônia para a fixação das nanopartículas aos grãos. No presente trabalho, estes foram banhados por 1 minuto em uma solução de hidróxido de amônio à concentração de 1 mol.L⁻¹, feita adicionando 6,9 ml de NH₄OH em 1 litro de água. No estudo de Shaw esta concentração foi de 4 mol.L⁻¹ considerada muito concentrada para este estudo. Após drenar essa solução, a areia retornou a estufa a 70 °C por mais 24 horas. As etapas de preparação da areia encontram-se esquematizadas na Figura 26.

Figura 25 A e B: Solução estoque de Nanopartículas de Prata (A) e areia sendo banhada pela solução estoque (B).



Figura 26: Fluxograma da preparação e impregnação da areia por nanopartículas de prata.



4.5. Preparação da suspensão de microesferas de poliestireno

Foram utilizadas microesferas de poliestireno carboxilado fluorescente, vermelhas e verdes (Sigma – Aldrich) em substituição aos oocistos de *Cryptosporidium* spp. Essas microesferas têm sido utilizadas também para estudar o transporte de bactérias e sua retenção em filtros. As microesferas utilizadas nesta pesquisa possuíam tamanho médio de 2 μm e densidade das partículas de 1,055 g/cm^3 , apresentando-se em suspensão aquosa a 2,5% de acordo com o fabricante. Antes da utilização o frasco de microesferas foi fortemente agitado e uma alíquota de 10,6 μL (para concentração $2,4 \times 10^6$ partículas/ml) foi transferida para um erlenmeyer contendo 600 ml de água mili-Q (deionizada), em seguida foi distribuído 150 ml em cada reservatório com capacidade para 510 ml.

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (1 \times 10^{-6})^3 \quad \text{Equação 10.}$$

Em que:

- V = volume da microesfera
- r = raio da microesfera (diâmetro médio de 2 μm) = 1 μm = 1×10^{-6} m

$$V = 4,189 \times 10^{-12} \text{cm}^3$$

$$M = \rho \times V = 1,055 \times 4,189 \times 10^{-12} \quad \text{Equação 11.}$$

Em que:

- M = massa de uma microesfera.
- ρ = massa específica das microesferas = $1,055 \text{ g.cm}^{-3}$

$$M = 4,419 \times 10^{-12} \text{ g}$$

A massa total dentro do frasco de microesferas $25 \times 10^{-3} \text{ g}$

$$N^{\circ} \text{ de microesferas} = \frac{\text{massa total de microesferas}}{\text{massa de uma microesfera}} = \frac{25 \times 10^{-3}}{4,419 \times 10^{-12}} \quad \text{Equação 12.}$$

Número de microesferas estimado em 1 ml é $5,66 \times 10^9$ microesferas/ml.

A água de estudo foi preparada segundo o estudo de Dai e Hozalsk (2003), a partir de água deionizada, tamponada com $0,084 \text{ g L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para que o pH da água filtrada permanecesse no valor ideal. O pH da água tamponada foi 7,8. A água de estudo foi preparada sempre no dia do teste e em quantidade quase exata para cada experimento, sendo a sobra descartada. Este tamponamento foi adotado após se observar grande variação do pH da água filtrada no teste em que se estudou a influencia do pH inicial.

4.6. Parâmetros de Controle Operacional e de Qualidade

4.6.1. pH

Para verificar o comportamento das microesferas em diferentes condições de pH foram avaliados os valores de pH 6, 7 e 8. Soluções de ácido clorídrico e o hidróxido de sódio foram utilizadas para modificar o pH inicial da água de estudo que era 5,1.

4.6.2. Microesferas

As microesferas de poliestireno carboxilado (Sigma-Aldrich) (Figura 27) eram apresentadas em solução aquosa. Foram avaliadas as concentrações iniciais na água a ser filtrada de $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$. Nos ensaios em que a concentração de microesferas foi $1,3 \times 10^5/\text{ml}$ foi adicionado um volume de $10,6 \mu\text{l}$ de solução aquosa de microesferas em 600 ml de água mili-Q; para a concentração $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ foi adicionado

volume de 106 μl da mesma solução e para a concentração $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, 1060 μl foram adicionados (Figura 28).

Figura 27: Frasco contendo solução aquosa comercial de microesferas de poliestireno.



Figura 28: Água de estudo - concentração $1,4 \times 10^7$ microesferas/mL.



4.6.3. Matéria Orgânica

O efeito do teor de matéria orgânica presente na água na eficiência da filtração foi avaliado a partir da fortificação da amostra com ácido húmico. A solução de ácido húmico (matéria orgânica, MO) foi preparada no intuito de se obter concentração de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} (Figura 29). Logo após a total dissolução do ácido húmico foram adicionadas as microesferas para obtenção da concentração desejada na suspensão.

Figura 29: Frascos contendo soluções de estudo nas concentrações de 5 mg.L⁻¹ (A) e 10 mg.L⁻¹ (B) de matéria orgânica (ácido húmico).



4.6.4. Força iônica

Cloreto de cálcio bi hidratado (CaCl₂.2H₂O) foi adicionado para alteração da força iônica na água de estudo. Para força iônica 24 mM foi acrescentado 3,523 g.L⁻¹ de cloreto de cálcio à água deionizada ou 2 mol.L⁻¹, para força iônica 48 mM foi adicionado 7,056 g ou 2,8 mol.L⁻¹ e para força iônica 105 mM, foram adicionados 15,430 g.L⁻¹ ou 3,5 mol.L⁻¹.

Todas as condições experimentais quanto aos valores dos parâmetros operacionais e de qualidade da água estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2: Condições experimentais investigadas quanto à combinação de parâmetros operacionais e de qualidade.

	pH			Matéria orgânica (mg.L ⁻¹)			Taxa de filtração (m ³ /m ² .dia)			Força Iônica (mM)			Concentração de microesferas/L		
	6,0	7,0	8,0	2,5	5,0	10,0	2,4	4,8	48	24	48	105	1,3	2,4	1,4
													10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
Taxa de filtração (m³/m².dia)		4,8			4,8			-		4,8					
Concentração de microesferas/L		2,4 x 10 ⁶			2,4 x 10 ⁶			2,4 x 10 ⁶		2,4 x 10 ⁶				-	
pH		-			7,0			7,0		7,0				7,0	

4.6.5. Duração dos ensaios de filtração e Taxa de filtração

Assim como nos estudos de Emelko *et al.*, (2003), Tufenkji (2006), Knappett *et al.*, (2008) e Mohanram *et al.*, (2010), a avaliação da eficiência de transporte e aderência das partículas ao filtro foi feita com base na quantidade de água filtrada computada em termos de número de volumes de vazios (VP, do Inglês, *pore volume*) processado. Isto permite a comparação entre diferentes taxas e diferentes durações de carreira para diferentes condições experimentais. A duração do ensaio de filtração com base neste parâmetro operacional foi estipulada como sendo equivalente ao tempo para se filtrar 10 VP. As taxas investigadas foram 2,4, 4,8 e 48 m³/m².dia, sendo o valor do meio o mais próximo dos observados em estudos anteriores. A vazão e, conseqüentemente, a taxa de filtração foram mantidas constantes em todos os ensaios.

4.7. Prolongamento da duração da carreira de filtração

Um ensaio complementar em que se adotou uma maior duração da carreira de filtração (12 horas) foi realizado para avaliar o comportamento dos filtros até o período de traspasse (Quadro 3). No ensaio proposto foi utilizada água de estudo preparada da mesma forma que nos demais ensaios. As coletas foram realizadas a cada 3 volumes de poro, ou seja, com aproximadamente 15 ml de solução filtrada a cada 1 hora por 12 horas, para taxa de filtração de 4,8 m³.m².dia. Portanto, o volume total filtrado foi de 36 VP.

Quadro 3: Condições experimentais do ensaio de prolongamento de tempo com duração de 12 horas.

Ensaio	Taxa (m ³ /m ² .dia)	Microesferas/ml	Matéria Orgânica (mg.L ⁻¹)	Força Iônica (mM)
1	4,8	2,4 x 10 ⁶		
2	4,8	2,4 x 10 ⁶		105
3	4,8	2,4 x 10 ⁶	10	

4.8. Coleta de amostras

4.8.1. Análises físico-químicas

As amostras analisadas no LabSan utilizaram os seguintes aparelhos: turbidímetro Hach, Modelo 2100N e pHmetro Hexis Modelo 410A, de acordo com os procedimentos do *Standard Methods* 21^a edição (APHA, AWWA, WEF, 2005). A temperatura foi medida com termômetro de mercúrio durante todos os experimentos a cada 60 minutos.

A análise de pH foi procedida sempre no dia seguinte ao de ensaio. Pelo tamanho da cubeta do aparelho de turbidez, foi necessária a diluição da amostra para 30 ml e assim foi feita a análise para todas as amostras, considerando-se o fator de diluição. No Quadro 4 são indicadas todas as análises realizadas neste estudo.

Quadro 4: Análises físico-químicas.

Parâmetro	Aparelho/Modelo	Unidade
Turbidez	Hach [®] /2100N	uT
pH	Hexis/410A	-
Contagem de partículas	Hach [®] / Hiac 9703	microesferas/mL
Potencial Zeta	Malvern/Zeta Sizer Nano ZS	mV

4.8.2. Contagem de partículas e Potencial Zeta

Para enumeração das microesferas foi usado um contador de partículas (Figura 30) da Hach[®] modelo Hiac 9703 com sensor modelo HRLD 150, disponibilizado pela Sabesp (ETA Guaraú) (Figura 31 e 32). O aparelho é conectado a um computador que utiliza o programa *Pharm Spec*[™] para o processamento dos dados.

Figura 30: Contador de Partículas (Hach modelo Hiac 9703).



Figura 31: Sonda amostradora do contador de partículas.



Figura 32: Sensor modelo HRLD 150.



Também na ETA Guaraú foi medido o potencial zeta, no aparelho Zeta Sizer Nano ZS da Malvern, das amostras dos 1º VP e 10º VP das colunas 1, 5 e 9 (controle) e das colunas 2, 6 e 10 (teste) como descrito no Quadro 5, para comparação da evolução dos potenciais das carreiras de filtração com prata e sem prata.

Quadro 5: Amostra nas quais foi medido o potencial zeta.

Amostra/Colunas	Colunas 1, 5 e 9	Colunas 2, 6 e 10
pH 6	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
pH 7	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
2,5 mg/L MON	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
5 mg/L MON	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
10 mg/L MON	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
24 mM	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
48 mM	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP
105 mM	1° VP/10° VP	1° VP/10° VP

Todas as amostras de água afluyente e de água filtrada foram coletadas em frascos devidamente etiquetados e submetidas à determinação de pH, e turbidez no LABSAN. Estas amostras foram preservadas no frasco de coleta e devidamente armazenadas no laboratório até a execução das análises de contagem de partículas e potencial zeta em São Paulo.

Uma questão logística definiu o planejamento experimental, quanto à execução da pesquisa: a necessidade de se ajuntar uma grande quantidade de amostras para, então, transportá-las até São Paulo para a execução das análises antes citadas, no intuito de reduzir os custos de transporte e de otimizar o tempo de execução da pesquisa. Foram, então, realizadas duas “campanhas” de ensaios no laboratório da UNICAMP: a primeira, para a investigação da influência do pH, da concentração inicial de microesferas e da taxa de filtração. A segunda campanha, relativa à execução dos ensaios referentes à influência da concentração de ácido húmico e da força iônica. Com isso, somente foram obtidos os resultados de PZ e contagem de partículas dos primeiros ensaios depois de executados três dos cinco testes previstos.

O volume obtido para cada amostra era correspondente a 1 VP, ou seja, 4,7 ml. Após leitura de pH e temperatura, cada amostra tinha o seu volume aumentado pela adição de água deionizada até atingir um volume de 30 ml para execução da leitura de turbidez;

posteriormente, quando da execução das análises de contagem de partículas e potencial zeta, cada amostra tinha seu volume complementado até 40 ml por necessidade dos aparelhos. Todos os respectivos fatores de diluição foram levados em conta na correção dos valores lidos pelos equipamentos para se obter o valor da amostra original, resultados reportados e discutidos a seguir.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência do pH, força iônica, do teor de matéria orgânica (concentração de ácido húmico), da taxa de filtração e da concentração de microesferas do afluente na filtração foi investigada, sendo os resultados apresentados e discutidos, nos itens 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, respectivamente.

Os gráficos principais apresentados neste capítulo, isto é, os de influência do parâmetro em estudo na eficiência de remoção de microesferas e turbidez apresentam os dados da areia impregnada com prata (AI) à direita, além do respectivo filtro controle, contendo areia não impregnada (ANI), à esquerda.

De fato o que se apresenta nos gráficos é o valor de C/C_0 , relação entre a quantidade que passa pelo filtro e a quantidade inicial de microesferas. Por outro lado a eficiência de remoção ($1-(C/C_0)$) considera as microesferas retidas no filtro, tendo sido calculada utilizando a média dos valores obtidos na entrada e na saída dos filtros.

Note-se que as escalas do eixo vertical destes gráficos para as microcolunas teste estão em escala vertical diferente das microcolunas controle, para ampliar e aumentar a legibilidade; porém, todas as microcolunas teste, nas três condições experimentais diferentes, assim como as microcolunas controle, estão na mesma escala entre si, o que permite a comparação dos valores entre gráficos similares na direção vertical da figura. Embora as amostras sejam pontuais, cada ponto representando uma amostra de 1VP filtrado, optou-se por conectá-los nas figuras para favorecer que se identifique cada condição experimental, porém com linhas tracejadas para evitar que se entenda como resposta de um sistema contínuo de análise dos parâmetros de qualidade da água filtrada.

5.1. Influência do pH da água de estudo na filtração

Nas figuras 33 e 34 são apresentados os resultados dos ensaios em que se variou o pH da suspensão afluente aos filtros nos valores 6, 7 e 8 para, respectivamente, areias ANI e AI. A concentração inicial de microesferas adotada nestes ensaios foi de $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e a taxa de filtração de $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$. A turbidez inicial era de $4,4 \text{ uT}$ e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O potencial hidrogeniônico inicial, isto é, no reservatório de alimentação, será indicado a partir deste ponto no texto como pH_0 .

A tabela 4 apresenta os valores médios de turbidez para cada microcoluna no ensaio em que se avaliou a influencia do pH. Observa-se que o desempenho dos filtros teste foi inferior aos das microcolunas controle para pH_0 6 e 7 em termos de turbidez média. Na figura 33 pode ser observado que nos ensaios com pH_0 6 e 7 a água filtrada nas microcolunas com AI apresentou grande variabilidade quanto aos valores de turbidez, impedindo qualquer avaliação comparativa quanto ao desempenho dos filtros sob estas condições. O comportamento mais estável quanto à turbidez da água filtrada foi aquele da microcoluna com pH_0 8. Esta apresentou também melhor desempenho entre as três condições avaliadas, com valor máximo individual de turbidez de $0,96 \text{ uT}$ e média máxima (triplicata) de $0,81 \text{ uT}$, com eficiência de remoção, em relação à turbidez inicial, da ordem de 85% . Na figura 34 podem ser observados os resultados obtidos quanto ao valor de turbidez remanescente ao longo do ensaio de filtração, para os diferentes valores de pH, nas microcolunas controle (ANI). O melhor desempenho neste caso foi obtido no pH_0 7, com eficiência de 84% e turbidez sempre inferior a 1 uT .

Tabela 4: Valores médios de turbidez (em uT) da água filtrada de cada uma das colunas de filtração.

	Branco	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
pH 6	0,79	1,78	1,02	1,01
pH 7	0,68	1,22	1,16	0,95
pH 8	0,86	0,67	0,69	0,62

Figura 33: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia recoberta para diferentes valores de pH da água afluyente (turbidez inicial 4,4 uT; turbidez da água filtrada corresponde à média das triplicatas).

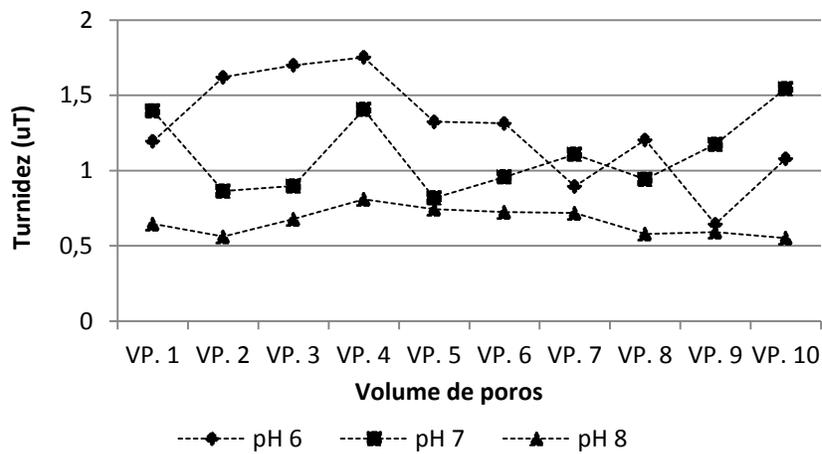
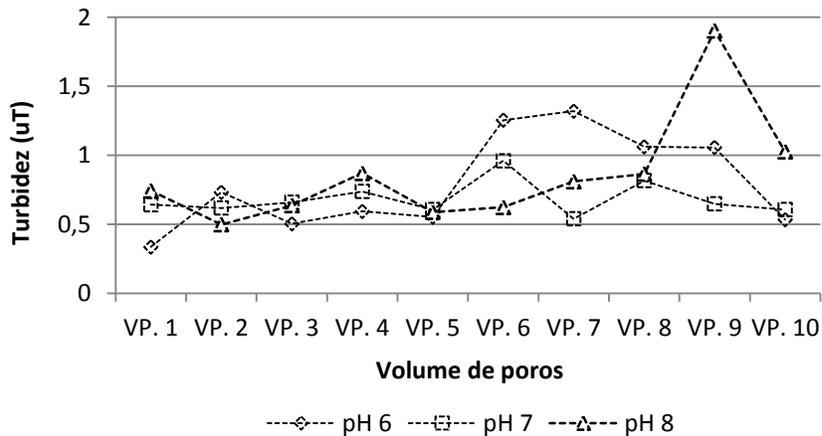


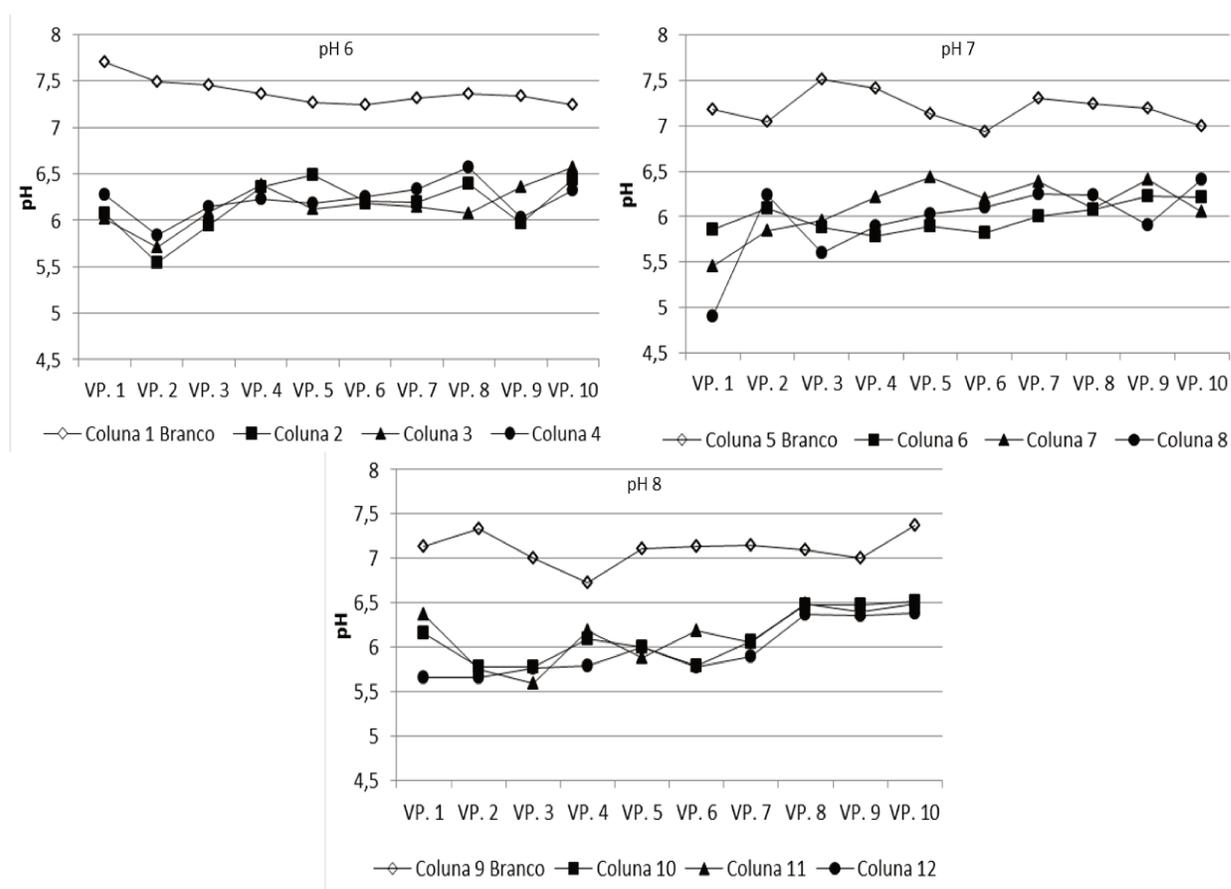
Figura 34: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia não recoberta para diferentes valores de pH da água afluyente (turbidez inicial 4,4 uT).



Na figura 35 são apresentados os valores de pH de amostras de água filtrada coletadas a cada VP para valores de pH_0 de, respectivamente, 6, 7 e 8, os quais são discutidos em seguida.

Uma observação experimental importante foi relativa à variação do pH da água filtrada nas microcolunas contendo areia recoberta com prata e respectivos controles. Nas microcolunas controle os valores de pH da água filtrada permaneceram consistentemente dentro da faixa de 7,0 a 7,5, independentemente do valor de pH_0 . Ressalta-se aqui que a água de alimentação dos filtros, constituída de água deionizada e microesferas, não estava tamponada.

Figura 35: Evolução do pH da água filtrada nas microcolunas com camada de areia impregnada por nanopartículas de prata e não impregnadas (taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$).



Da análise dos resultados quanto à variação do pH das amostras de água filtrada, conclui-se que, independente do valor de pH da água afluyente às microcolunas (pH_0), nas colunas contendo AI, os valores variaram na faixa de 5,5 a 6,5. Enquanto que para as microcolunas preenchidas com areia não impregnadas o pH esteve entre 7,0 e 7,5. Infere-se que a diferença observada, entre os filtros contendo grãos de areia recobertos com prata, e aqueles com grãos de areia não recobertos, devem ser decorrentes das interações entre a água e a superfície dos grãos e o consequente deslocamento do equilíbrio químico e alteração do valor de pH. Tais variações influenciaram nos valores de potencial zeta (PZ), que depende tanto do pH quanto da força iônica da solução.

Ressalta-se que neste caso não houve fortificação da amostra quanto à força iônica sendo por tanto um efeito apenas do pH.

Na tabela 5 são apresentados os valores do PZ medido na água filtrada após ser processado 1 VP e ao final de cada ensaio (10 VP) para microcolunas contendo AI e microcolunas controle para os valores de pH_0 6 e 7. Os potenciais zeta encontrados nas águas de estudo para pH 6 e 7 foram -29 mV e -31 mV, respectivamente. Não foram feitas determinações de PZ nas amostras de água de estudo e no ensaio com pH_0 igual a 8.

Tabela 5: Potencial zeta (mV) de amostras de água filtrada na microcoluna 1, preenchida com ANI e da microcoluna 2, preenchida com AI, para ensaios de filtração efetuados com pH da água afluyente 6 e 7.

Amostra	Microcolunas (Controle)		Microcolunas (Teste)
		pH 6	
	Microcolunas 1		Microcolunas 2
1° VP	-23,4		-3,6
10° VP	-16,3		-6,5
		pH 7	
	Microcolunas 5		Microcolunas 6
1° VP	-19,4		-2,3
10° VP	-8,9		-14

Observa-se nos valores apresentados na tabela 5 que os valores de PZ foram mais negativos para as microcolunas controle (1 e 5) após se filtrar 1 VP, de - 23,4 mV e -19,4

mV, respectivamente, para pH_0 6 e 7, indicando uma maior estabilidade das microesferas ao se considerar que os grãos de areia não recoberta apresentam carga superficial negativa em solução aquosa nestes valores de pH. Os valores de pH correspondentes foram 7,7 e 7,2. Ao se filtrar o 10º VP, o potencial zeta diminuiu para -16,3 mV e -8,9 mV, em pH ligeiramente menores, isto é, 7,2 e 7,0, respectivamente, nas microcolunas 1 e 5. A maior estabilidade (maior PZ) observada no período inicial de filtração (1º PV) deveria acarretar uma menor eficiência de transporte e aderência das partículas aos grãos coletores neste ponto. Após a filtração do 10º VP, porém, os módulos de PZ diminuíram, isto é, ficaram mais próximos do potencial isoelétrico, o que deveria equivaler a uma menor estabilidade das partículas e sua maior remoção nos filtros, notadamente no pH_0 7, em que PZ foi de -8,9 mV. Contudo, da observação das eficiências de remoção para areia não recoberta (vide figuras 36, 37 e 38 gráficos da esquerda), estas foram similares entre o período inicial (1º VP) e o final (10º VP) do ensaio, com ligeiro aumento em termos de contagem de partículas apenas para pH_0 igual a 7,0.

Nas microcolunas contendo AI (indicadas como colunas 2 e 6, na tabela 5) o efeito parece ter sido o oposto. Inicialmente, após se processar o 1º VP, o módulo dos valores de PZ aproximou-se do potencial isoelétrico equivalente a total desestabilização das microesferas, condição favorável à sua retenção pela areia recoberta com prata. Os valores obtidos foram -3,6 mV e -2,3 mV, em pH (6,1) e (6,5) respectivamente nas microcolunas 2 e 6. Para as amostras equivalentes ao 10º VP, o módulo dos valores aumentou, resultado coerente com o aumento do pH (5,8) e (6,2) mas estes permaneceram negativos (-6,5 mV e -14 mV), o que seria ainda favorável à aderência, admitindo-se que a superfície da areia apresente carga positiva (não foi medido PZ das areias neste trabalho). Contudo, ressalva-se que o acúmulo de partículas com cargas negativas no entorno dos grãos coletores de areia ao longo do tempo de filtração (com formação de monocamada negativa no entorno dos grãos) poderia conduzir à reversão de cargas e perda da eficiência da filtração.

No estudo de Tufenkji *et al*, (2006) a mobilidade eletroforética (e, portanto, o PZ), de oocistos apresentou valores negativos crescentes à medida que o pH variou de 2 a 8, com valor praticamente zero no pH 2, equivalente ao ponto isoelétrico, independentemente da força iônica. Isto poderia explicar a maior remoção de partículas observada no pH_0 8, pois, a

movilidade eletroforética mais eletronegativa favorece a remoção pelos grãos coletores com carga superficial positiva originada da impregnação pela prata.

As figuras 36, 37 e 38 apresentam os valores da contagem de partículas nas amostras de água filtrada nos ensaios em que se variou o pH da água afluyente ao sistema. São apresentados os valores de C/C_0 , em que C é a concentração de partículas encontrada na água filtrada e C_0 é a concentração do afluyente após fortificação com microesferas. Nos estudos da influência de pH, força iônica, concentração de matéria orgânica e taxa de filtração usou-se $C_0 = 2,4 \times 10^6$ partículas/ml.

Para o ensaio com pH_0 6, determinou-se que a eficiência de remoção de partículas foi de 98,9 %, em média, em microcolunas contendo areia AI e de 99,7 % na microcoluna controle. Em termos de concentração de partículas, o máximo valor observado no controle foi de 13.500/ml, contra 86.000/ml na microcoluna 2, contendo areia impregnada com prata.

Na figura 37, em pH_0 7, observa-se que não houve diferença significativa quanto à remoção de microesferas ao comparar-se AI e ANI, tendo sido calculados os valores médios de, 99,7 % e 99,8 %, respectivamente. Contudo, os picos (maiores valores observados) de concentração foram de, respectivamente, 26.744/ml e 10.664/ml, para microcolunas contendo AI e ANI.

Do estudo de remoção de partículas na filtração em pH_0 8, obteve-se com os dados apresentados que as eficiências de remoção foram de, 99,6 % para microcolunas contendo areia AI e de 99,4 % para microcoluna controle. O pico de concentração na microcoluna controle foi de 43.738/ml e de 20.052/ml na microcoluna com impregnação da prata (Tabela 6).

Tabela 6: Eficiência de remoção média (%) de microesferas nas condições de variação de pH.

pH	Controle	Microcoluna 2	Microcoluna 3	Microcoluna 4
pH 6	98,5	98,9	99,2	98,5
pH 7	99,8	99,5	99,8	99,8
pH 8	99,4	99,5	99,6	99,6

Figura 36: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C_0) nas microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de $2,4 \times 10^6$, taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, turbidez inicial 20,8 uT).

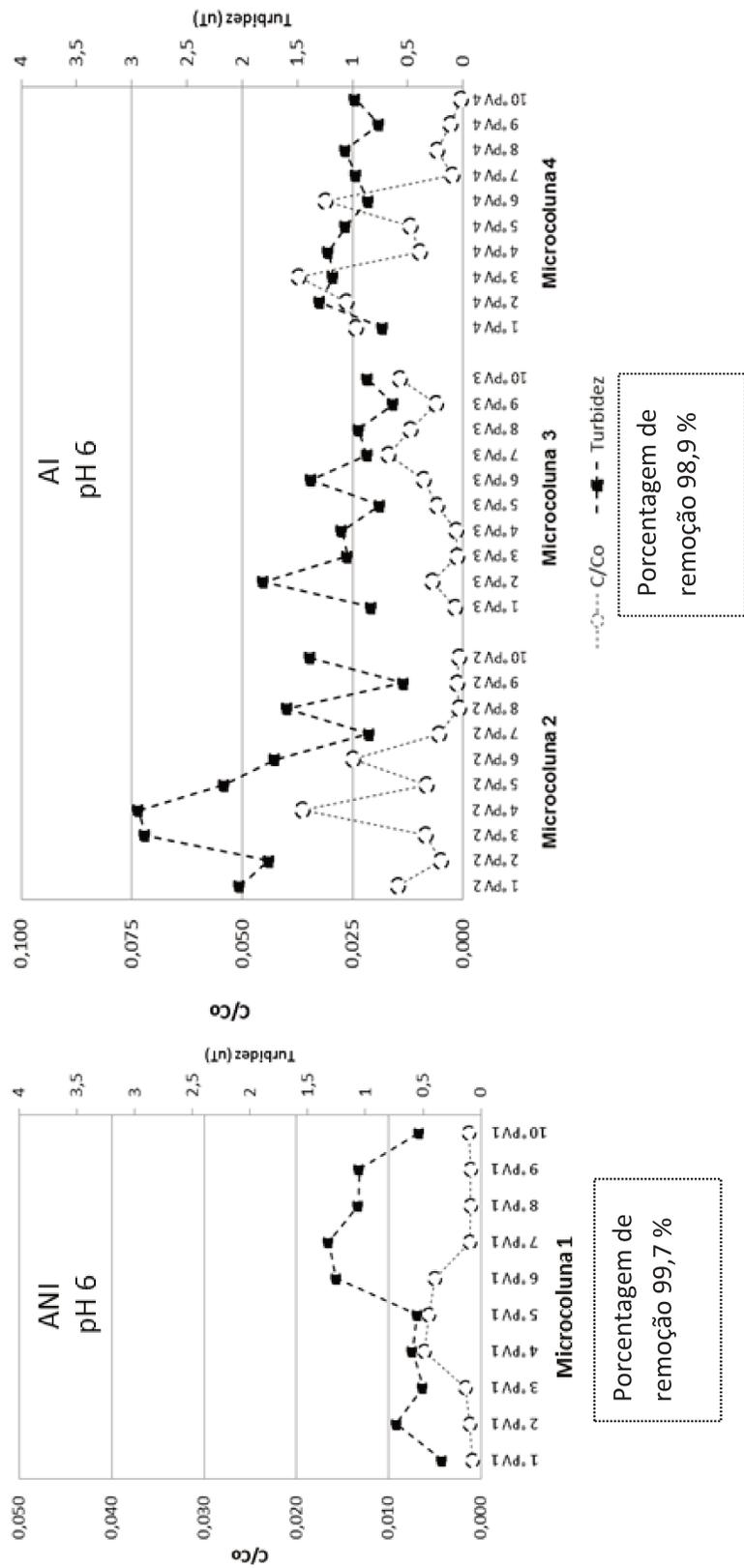


Figura 37: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C_0) nas microcolunas com ANI e Al, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de $2,4 \times 10^6$, taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, turbidez inicial $20,8 \text{ uT}$).

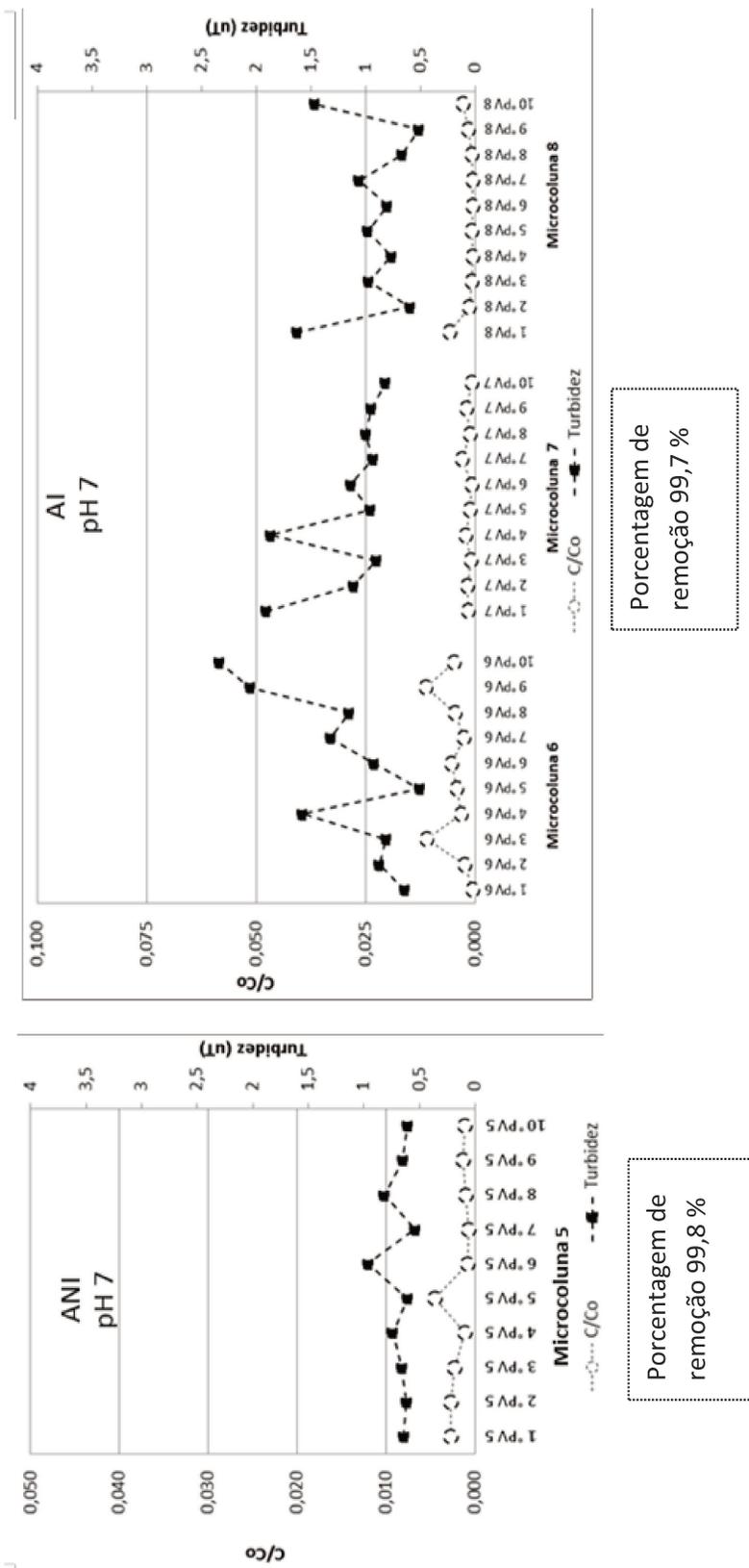
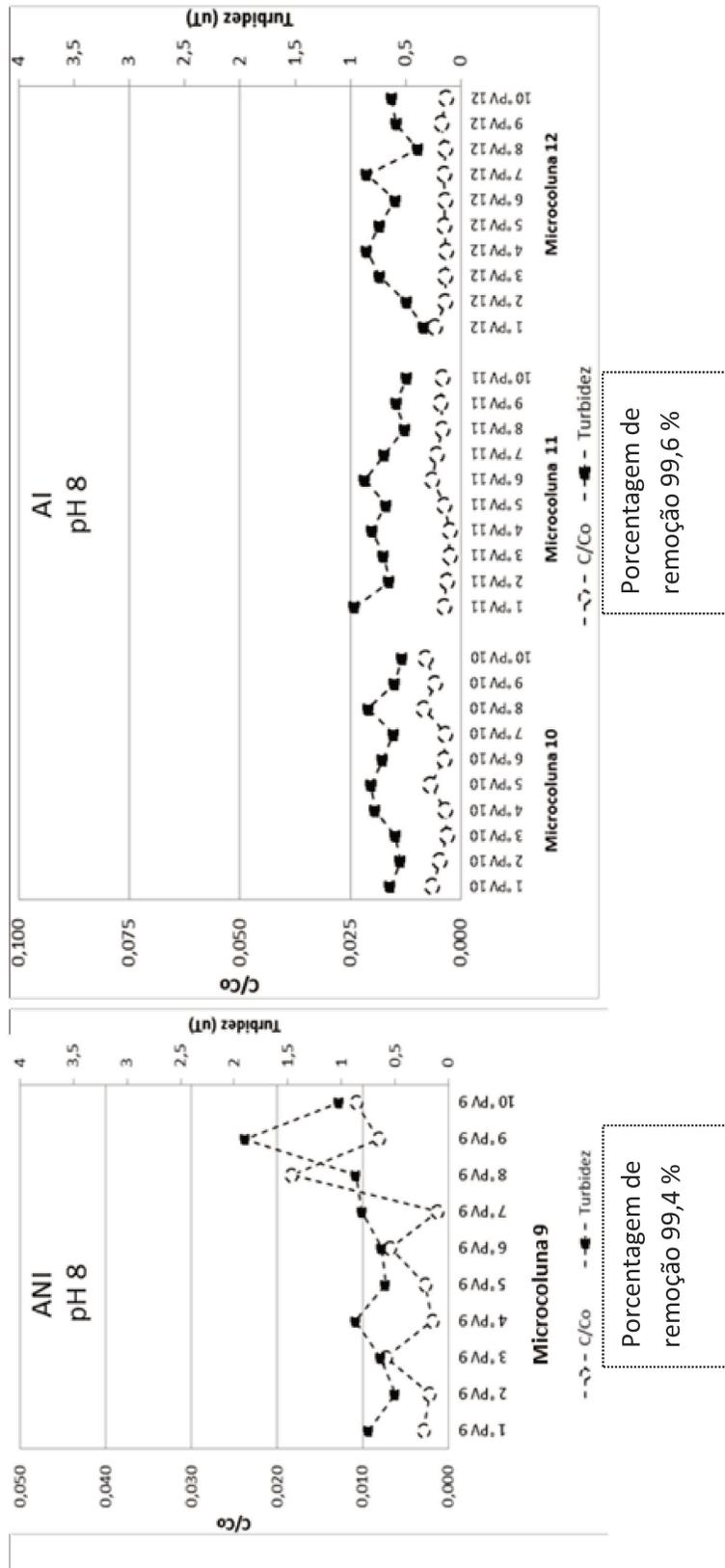


Figura 38: Influência do pH no traspasse de microesferas (C/C₀) nas microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água filtrada (utilizando água de estudo com concentração de microesferas de 2,4 x 10⁶, taxa de filtração 4,8 m³/m².dia, turbidez inicial 20,8 uT).



Na comparação entre os ensaios realizados nas microcolunas contendo areia impregnada, a maior eficiência foi observada para o pH_0 7 (99,8 %), mesmo resultado observado na microcoluna controle. Este valor é compatível com os resultados disponíveis de PZ, cujo maior valor foi de -14 mV para amostra correspondente a 10 VP. Não foi possível associar diretamente o aumento (ou diminuição) dos valores de concentração de microesferas com o aumento (ou diminuição) da turbidez neste conjunto de experimentos.

Suspende-se neste ponto a discussão sobre a influência do pH na eficiência da filtração com a ressalva, mais uma vez, de que o valor do pH e, conseqüentemente, do PZ, variaram ao longo dos ensaios. Essa condição quimicamente instável dificultou ou mesmo impediu tanto a interpretação científica do processo quanto o controle operacional do sistema de filtração. A constatação da significativa redução do valor de pH da água filtrada na primeira série de ensaios, em que se investigou a influência do pH da água afluenta às microcolunas (pH_0) em valores de 6, 7 e 8 acarretou a complementação da metodologia a partir deste ponto no sentido de se fazer o tamponamento das amostras a serem filtradas. Tal tamponamento, necessário e suficiente, pôde ser definido experimentalmente em um rápido estudo de titulação com ácido ou base e medição de pH (DAI & HOZALSK, 2003). Assim, em todos os demais ensaios (matéria orgânica, força iônica, taxa de filtração e concentração de microesferas) adicionou-se à suspensão inicial contendo microesferas, $0,084 \text{ g.L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio, resultando em um valor de pH_0 próximo a 8,0.

5.2. Influência da Força Iônica (FI) no sistema de filtração

Os ensaios visando avaliar a influência da força iônica na filtração em camada de areia recoberta com prata foram feitos para amostras de água fortificadas com cloreto de cálcio bi hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para se obter FI de 24 mM, 48 mM e 105 mM que resultaram em valores de turbidez inicial (T_0) de, respectivamente, 21,7 uT, 24,6 uT e 37,3 uT e com pH_0 7,7, 7,6 e 7,3, $C_0 = 2,4 \times 10^6$ partículas/ml, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, temperatura = $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nas colunas que receberam água com FI 48 mM a redução foi de 97 % em microcolunas com AI comparada a 97,6 % com ANI. Houve redução de 98,5 % nas microcolunas AI contra 96 % para a microcoluna controle nos ensaios com força iônica 105 mM (Tabela 7). Apesar dos dois picos de turbidez observados na Figura 40 de 6,18 uT e 2,8 uT (FI 105 mM), os ensaios de filtração em camada de areia não recoberta com amostras de água fortificadas quanto a FI, em geral, proporcionaram baixos valores de turbidez da água filtrada, com valores médios de 0,76, 0,6 e 1,47 uT para força iônica 24, 48 e 105 mM, respectivamente (média de 10 amostras em cada condição experimental).

Tabela 7: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as variações de força iônica testadas e o controle.

Força iônica	Turbidez (uT)		Eficiência (%)	
	ANI	AI	ANI	AI
24 mM	0,76	0,65	96,5	97,0
48 mM	0,6	0,71	97,6	97,0
105 mM	1,47	0,57	96,0	98,5

Os resultados de turbidez obtidos nas microcolunas teste e microcolunas controle são apresentados nas figuras 39 e 40. Nas microcolunas contendo camada de areia recoberta (AI) os valores de turbidez da água filtrada permaneceram abaixo de 0,8 uT em 93,3 % das amostras, independentemente do valor de FI, não havendo diferença expressiva das diferentes condições experimentais.

Figura 39: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes forças iônicas, com camada de areia impregnada por nanopartículas de prata.

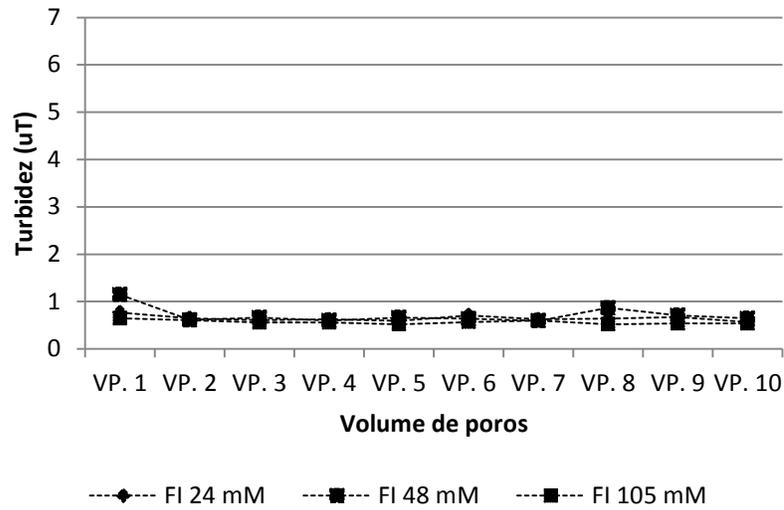
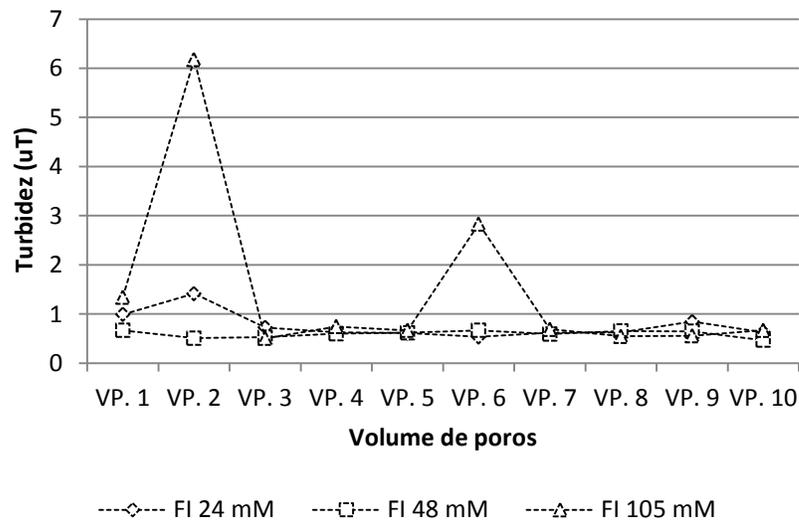


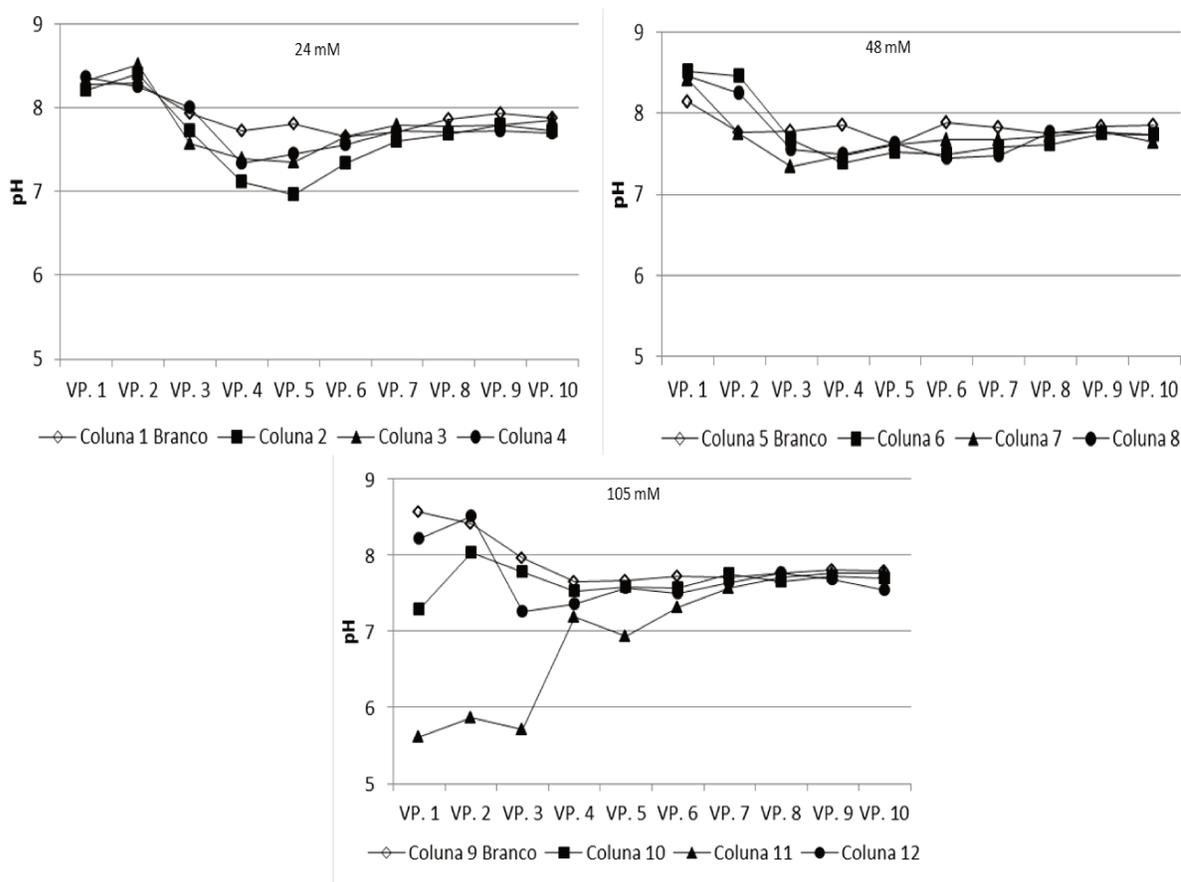
Figura 40: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes forças iônicas, com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata.



Nos ensaios de força iônica 24 e 48 mM não foi observado diferença significativa entre os valores de pH nas microcolunas controle e microcolunas impregnadas (Figura 41), que permaneceram próximos a 7,8 . Houve grande variabilidade dos valores de pH nas primeiras coletas na FI 105 mM, no entanto, a partir do 7 VP os valores praticamente se

iguallaram e se estabilizaram em torno de 7,6 até o final, tanto para microcolunas teste quanto controle.

Figura 41: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml, Força iônica 24, 48 e 105 mM com pH inicial de 7,7, 7,6, 7,3, respectivamente e taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$).



O potencial zeta medido nas amostras de água de estudo com valores de força iônica de 24, 48 e 105 mM foi de -2,9, -2,3 e -1,9 mV, respectivamente. Após a carreira de filtração com AI somente a amostra fortificada com 48 mM de força iônica apresentou modificação de potencial zeta quando comparado ao PZ da suspensão afluenta. Na condição experimental de 105 mM foi encontrado o menor valor para o módulo de PZ após toda carreira de filtração, tanto para microcolunas com AI quanto para microcolunas com ANI (Tabela 8).

Tabela 8: Potencial zeta (mV) das colunas controle, preenchidas com ANI e das colunas teste, preenchidas com AI, utilizando água de estudo com força iônica 24, 48 e 105 mM.

Amostra/Colunas	Microcolunas (Controle)	Microcolunas (Teste)
FI = 24 mM		
	Microcolunas 1	Microcolunas 2
1° VP	-30,1	-3,6
10° VP	-9,8	-3,2
FI = 48 mM		
	Microcolunas 5	Microcolunas 6
1° VP	-3,0	-26,8
10° VP	-8,7	-3,6
FI = 105 mM		
	Microcolunas 9	Microcolunas 10
1° VP	-4,1	-8,2
10° VP	-3,1	-1,8

A grande quantidade de íons na solução com elevada força iônica pode ter causado maior compressão da dupla camada elétrica, favorecendo a retenção das microesferas.

Segundo Di Bernardo & Dantas (2005) quanto mais elevada a força iônica da solução maior a compressão da dupla camada elétrica, o que favorece a aproximação dos oocistos aos grãos coletores. A diferença de PZ para amostras pareadas AI e ANI refletiram na eficiência da remoção de microesferas. Ressalva-se que no presente estudo não foi medido o potencial zeta dos grãos de areia. A superfície do grão coletor não recoberto é carregada negativamente, camada esta denominada camada compacta, a aproximação de íons positivos atraídos pela camada compacta forma então a camada difusa formando, juntas, a dupla camada elétrica. A impregnação da areia por nanopartículas de prata, em teoria, inverteu a carga da superfície da areia de negativa para positiva, transformando a camada compacta em uma camada positiva atraindo íons negativos para formação da camada difusa. Dados experimentais de Shaw *et al* (2000) apresentam ponto isoelétrico de areia não recoberta em pH 2 e de areia recoberta com oxi-hidróxido de ferro e alumínio próximo de 8, com valores negativos de potencial zeta acima destes pontos.

Na tabela 9 observa-se como a eficiência de remoção de microesferas foi semelhante em todos os ensaios. A condição FI 105 mM apresentou remoção com 99,8 % de remoção contra 99,2 % no teste com FI 48 mM e 99,4 % da FI 24 mM, todos com AI. Como visto nas figuras 42, 43 e 44, apesar da proximidade dos valores, a remoção nas microcolunas em que se filtrou água de estudo com força iônica 48 mM se obteve menor eficiência nas microcolunas com AI do que nas microcolunas com ANI. No ensaio de filtração com ANI quanto maior a força iônica maior a eficiência de remoção de microesferas pelo sistema de filtração.

Tabela 9: Eficiência de remoção média (%) de microesferas nas condições de variação de força iônica.

Força iônica	Controle	Microcoluna 2	Microcoluna 3	Microcoluna 4
24 mM	98,9	99,4	99,5	99,4
48 mM	99,5	99,2	99,4	99,0
105 mM	99,7	99,7	99,8	99,8

Dados de Lytle, *et al* (2002), mostram que os oocistos se tornam mais eletronegativos com a diminuição da força iônica.

A microcoluna com ANI e FI 105 mM apresentou 7.189 partículas/ml e, com FI 24 mM, a média de microesferas foi 26.730 partículas/ml. Estas microcolunas (com FI 24 e 105 mM) apresentaram respectivamente 98,9 % e 99,7 % de eficiência de remoção. As microcolunas com FI 105 mM não demonstraram diferença significativa entre os valores de remoção das colunas com ANI e AI, não sendo possível concluir se a presença de nanopartículas de prata realmente contribui para a remoção de micropartículas nesta condição.

Em todos os ensaios com prata as primeiras amostras apresentam valores um pouco acima do normal provavelmente pelo tempo de estabilização do sistema aos elevados valores de força iônica. Estudos de Knappett *et al.* (2008) mostram reduções de 1 log na remoção de microesferas, quando foi elevada a força iônica de 1 para 4,8 mM, ao contrário deste estudo que utilizou valores bastante superiores ao utilizado por aqueles pesquisadores

e que não associa a força iônica e a eficiência dos filtros utilizados, nem mesmo na presença de nanopartículas de prata.

Figura 42: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

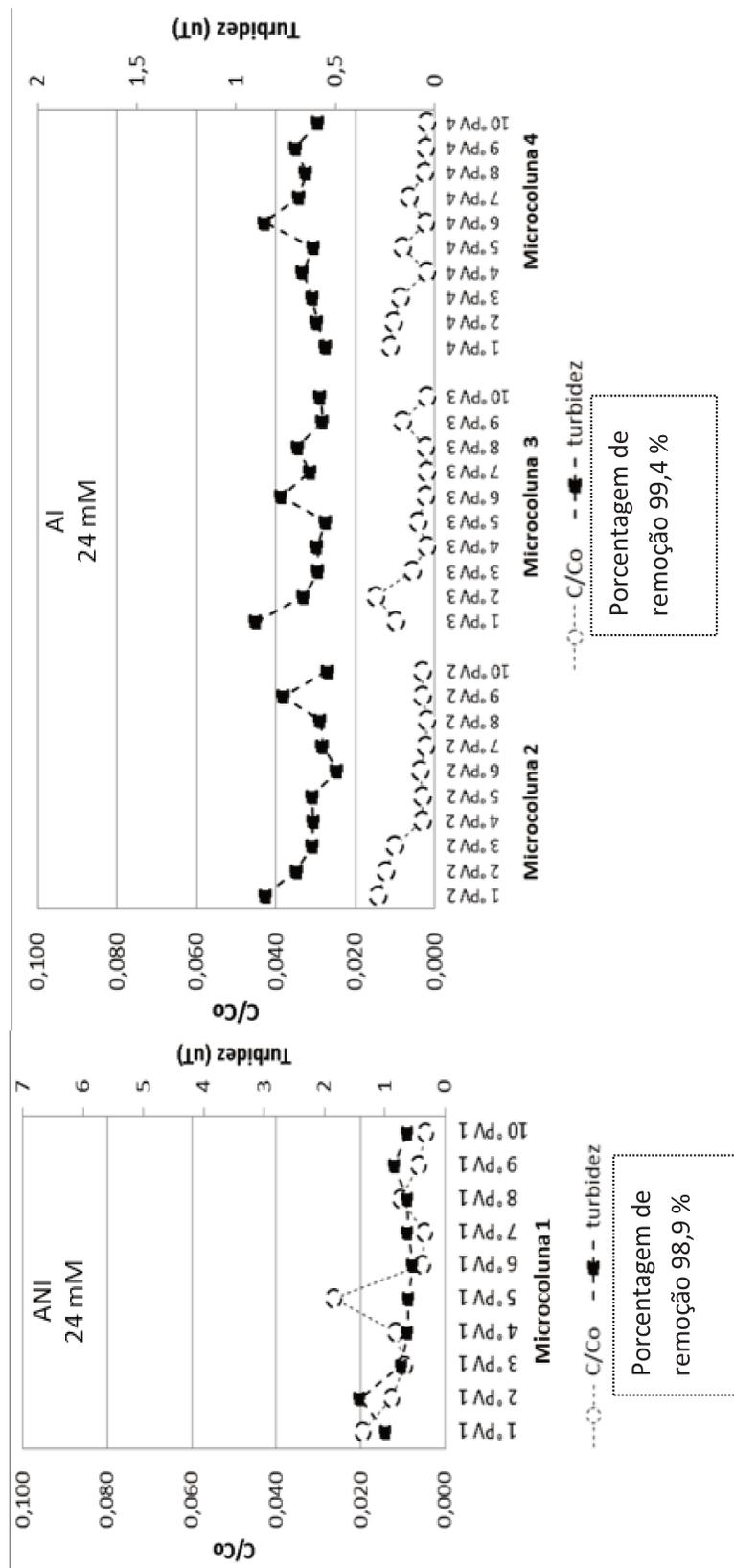


Figura 43: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

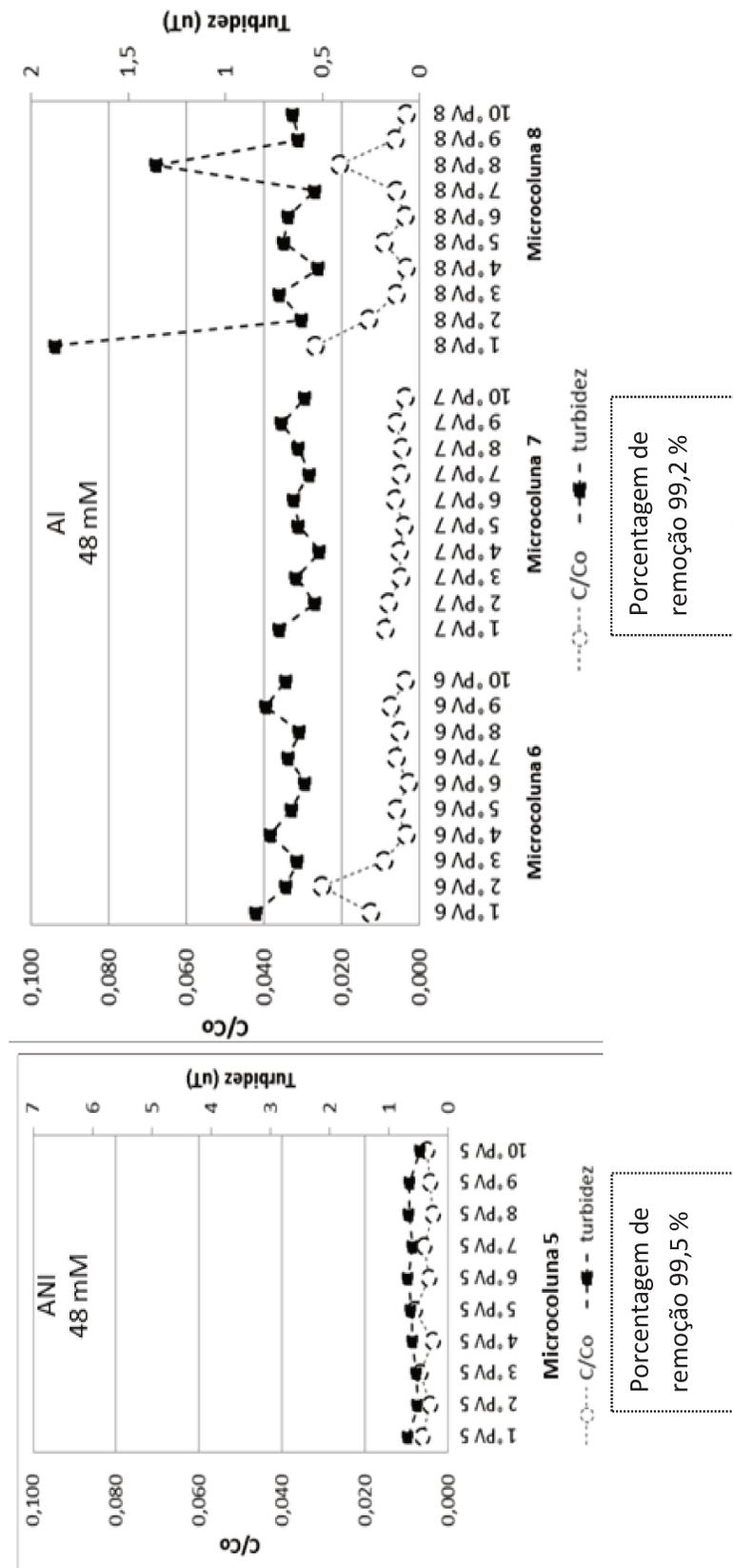
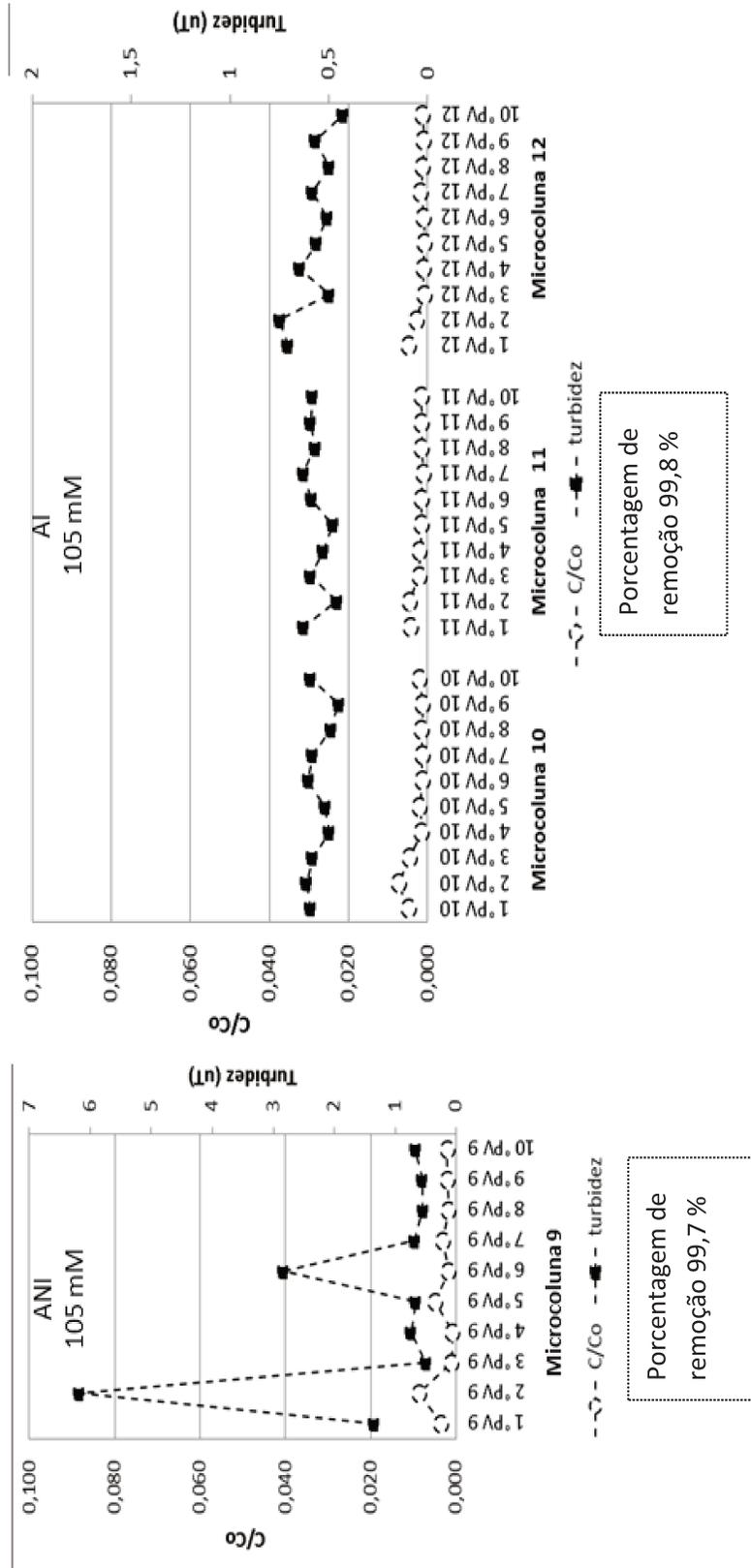


Figura 44: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).



5.3. Influência da matéria orgânica na filtração

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios em que se variou a concentração de matéria orgânica da água de estudo, fortificada com ácido húmico, como explicitado no capítulo anterior, nas concentrações de 2,5, 5,0 e 10 mg.L⁻¹ para, respectivamente, areias AI e ANI. A concentração inicial de microesferas adotada nestes ensaios foi de 2,4 x 10⁶/ml e a taxa de filtração de 4,8 m³/m².dia. A turbidez inicial para cada concentração pode ser observada na tabela 10, e temperatura = 20 °C +/- 1 °C.

Tabela 10: Turbidez inicial da solução estoque de microesferas e diferentes concentrações de matéria orgânica.

Concentração de matéria orgânica (mg.L⁻¹)	Turbidez inicial (uT)
2,5	4,6
5	3,4
10	4,2

Os resultados de turbidez (média) da água filtrada obtidos para os ensaios nas microcolunas contendo areia impregnada e não impregnada e a eficiência de remoção estão apresentados na tabela 11 para as concentrações de ácido húmico de 2,5, 5 e 10 mg.L⁻¹. A turbidez da água filtrada, ao longo de 10 VP filtrados, para 10 amostras coletadas a cada 1 VP, manteve-se, em média, em 0,68 e 0,50 uT para 2,5 e 5 mg.L⁻¹, respectivamente, com eficiência de 85,3 % para ambos. Para 10 mg.L⁻¹, a eficiência foi ligeiramente maior (88 %), com a turbidez da água filtrada, em média, de e 0,51 uT. A menor eficiência de remoção de turbidez foi obtida na condição em que se adicionou 10 mg.L⁻¹ de MO, com redução de 4,2 uT para 3,76 uT na microcoluna controle . Nota-se que o recobrimento da superfície da areia com nanopartículas de prata teve efeito notável, aumentando significativamente a remoção de turbidez nas três condições estudadas em relação às microcolunas controle. Então, a prata na superfície dos grãos de areia conferiu grande eficiência aos filtros nessa condição, considerada desfavorável para filtros convencionais.

Tabela 11: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as variações de matéria orgânica testada e o controle.

M.O.	Turbidez (uT)		Eficiência (%)	
	ANI	AI	ANI	AI
2,5 mg L ⁻¹	0,83	0,68	82,0	85,3
5 mg L ⁻¹	1,52	0,50	55,3	85,3
10 mg L ⁻¹	3,76	0,51	10,5	88,0

A turbidez da água filtrada das microcolunas teste e microcolunas controle estão apresentadas nas figuras 45 e 46, respectivamente. Nas microcolunas teste os valores de turbidez permaneceram sempre de abaixo de 1,1 uT; de fato, consistentemente abaixo de 0,7 uT (Figura 45). Nas microcolunas controle, para concentração de M.O. 2,5 mg.L⁻¹ a turbidez da água filtrada manteve-se estável assim como nas microcolunas teste, porém com valores ligeiramente superiores (média de 0,83 uT), portanto com pequena influência nesta concentração (Figura 46). Por outro lado na concentração 10 mg.L⁻¹ os valores de turbidez inicial e da água filtrada equipararam-se a partir do 4º VP.

Figura 45 Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia recoberta por nanopartículas de prata para amostras fortificadas com ácido húmico nas concentrações 2,5, 5 e 10 mg/L, e turbidez de, respectivamente, 4,6 uT, 3,4 uT e 4,2 uT.

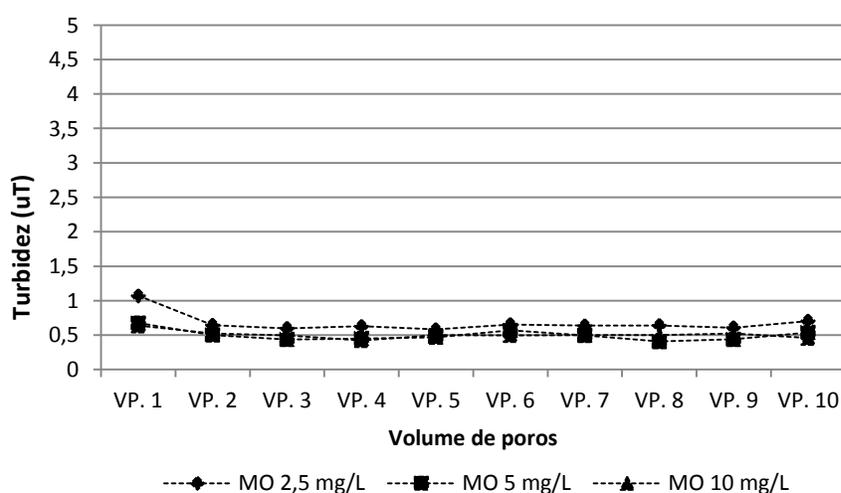
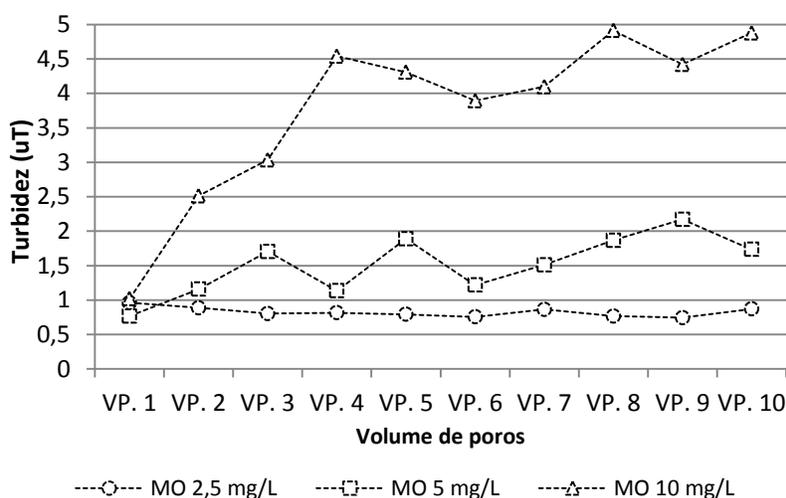


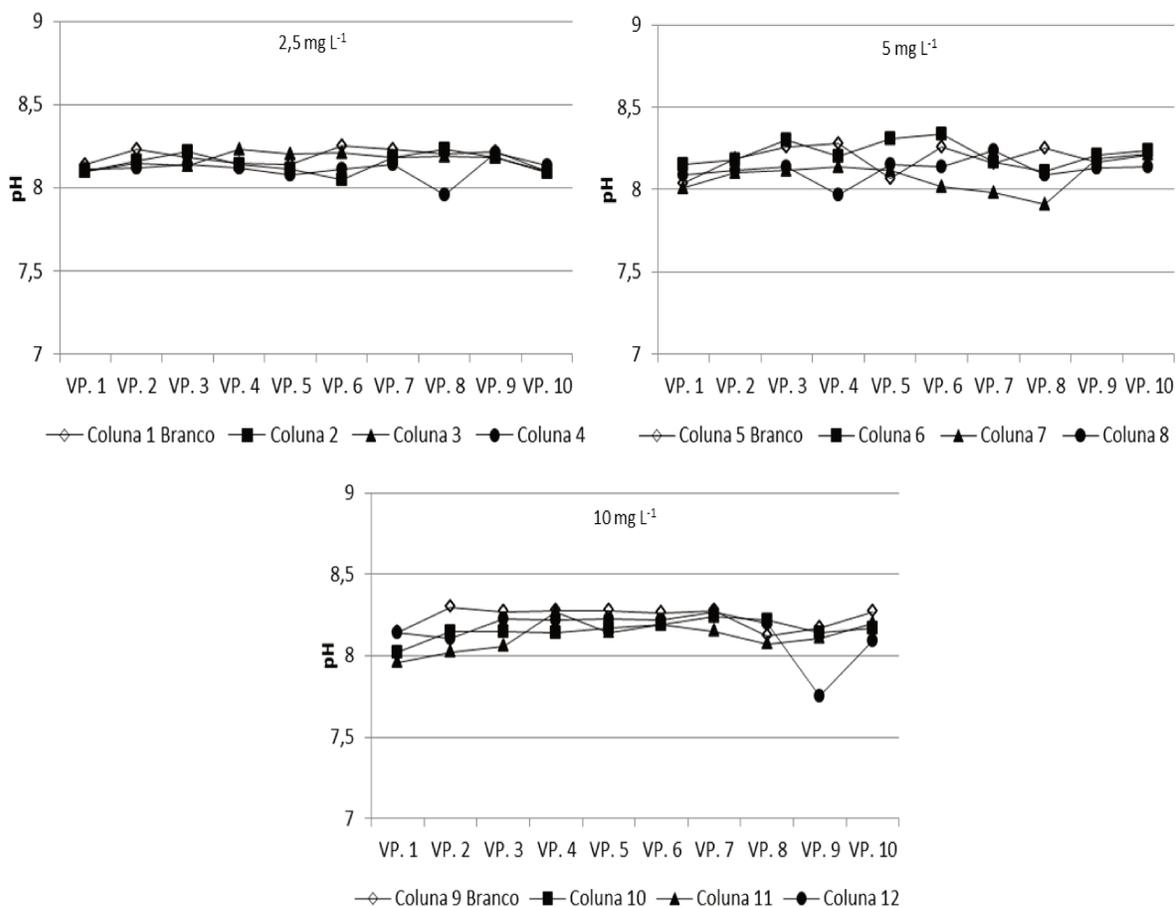
Figura 46: Turbidez da água filtrada em microcolunas preenchidas com areia não recoberta por nanopartículas de prata para amostras fortificadas com ácido húmico nas concentrações 2,5, 5 e 10 mg/L, e turbidez de, respectivamente, 4,6 uT, 3,4 uT e 4,2 uT.



Destaca-se uma vez mais a diferença do valor de turbidez da água filtrada obtida após se filtrar 10 VP, de 0,5 uT e de 5 uT entre filtro contendo areia recoberta AI e o controle, para a pior condição, de 10 mg.L⁻¹. A título de comparação quanto à ordem de grandeza, a Portaria do MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) recomenda valores de turbidez inferiores a 0,5 uT em 95 % dos resultados mensais, já a USEPA (1998) preconiza que os valores de turbidez estejam abaixo de 0,3 uT também em 95 % das coletas, ambos visando, indiretamente, uma maior eficiência de remoção físico-química de oocistos de *Cryptosporidium* e cistos de *Giardia*.

Na figura 47 fica explícito o efeito do tamponamento da água de estudo sobre o pH da água filtrada nos ensaios com fortificação da água pela adição de ácido húmico nos três valores de concentração investigados. Observa-se que tanto para as microcolunas contendo AI quanto nas microcolunas controle, nas três concentração de matéria orgânica, o valor do pH se manteve estável, em torno de 8,3.

Figura 47: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia impregnada e não impregnada por nanopartículas de prata com concentrações de 2,5, 5, 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico e pH inicial de 8,5, 8,3 e 8,3 +/- 0,1, respectivamente, taxa 4,8 m³/m².dia e concentração de microesferas = 2,4 x 10⁶/ml).



O potencial zeta medido na água de estudo foi de -33,7 mV na solução 2,5 mg.L⁻¹, e de -33,9 mV na solução com 5 mg L⁻¹ com maior estabilização das microesferas para a concentração de 10 mg.L⁻¹ em que se obteve PZ de -45,7 mV. Observa-se a partir dos dados apresentados na tabela 12 que nas microcolunas contendo areia AI quanto maior a concentração de matéria orgânica, menor o valor (em módulo) de PZ após se filtrar o equivalente a 10 VP. Nas microcolunas controle, ao contrário, quanto maior a concentração de MO, maior (em módulo) fica o valor de PZ após se filtrar 10 VP, na coluna com ANI chegando a -32,3 mV.

Tabela 12: Potencial zeta (mV) das amostras de água filtrada nas microcoluna 1, 5 e 9 (controle, preenchidas com ANI) e das microcolunas 2, 6 e 10 (preenchidas com AI), utilizando água de estudo com 2,5, 5 e 10 mg L⁻¹ ácido húmico. (Potencial zeta da água de estudo de, respectivamente, - 33,7 mV, - 33,9 mV e -45,7 mV)

Amostra	Microcolunas (Controle)	Microcolunas (Teste)
MO = 2,5 mg.L⁻¹		
	Microcolunas 1	Microcolunas 2
1° VP	-21,0	-7,9
10° VP	-20,0	-29,9
MO = 5 mg.L⁻¹		
	Microcolunas 5	Microcolunas 6
1° VP	-17,1	-34,0
10° VP	-31,8	-27,8
MO = 10 mg.L⁻¹		
	Microcolunas 9	Microcolunas 10
1° VP	-17,7	-27,1
10° VP	-32,3	-10,5

Os resultados da remoção de microesferas nas microcolunas teste nos ensaios em que se investigou a influência da concentração inicial de matéria orgânica estão apresentados nas figuras 48, 49 e 50 (à direita), para concentração de, respectivamente, 2,5, 5 e 10 mg.L⁻¹ com AI. Os respectivos controles para estas três condições têm seus resultados mostrados nas mesmas figuras (à esquerda). A turbidez também foi incluída, a título de comparação. Cada ponto nessas figuras corresponde aos valores pareados obtidos nas três colunas equivalentes (réplicas) tanto para turbidez quanto para a concentração de partículas. São apresentados os valores de C/C_0 , em que C é a concentração de partículas encontrada na água filtrada e C_0 é a concentração inicial da fortificação com microesferas. Neste estudo da influência da matéria orgânica usou-se $C_0 = 2,4 \times 10^6$ partículas/ml.

Nas microcolunas teste foi notável que as concentrações de partículas permaneceram muito baixas, mesmo com adição de MO, sendo o valor médio de 30 amostras em cada condição de, respectivamente, 25.093, 9.255 e 7.443 partículas/mL para 2,5, 5 e 10 mg.L⁻¹,

respectivamente. Conclui-se que, no estágio de filtração que vai até se filtrar 10 VP, quando se tem a areia impregnada com prata, quanto menor a concentração de MO, maior a estabilidade das partículas e maior é a sua passagem pelo filtro nesta condição.

Nos três filtros controle se percebe que a concentração de microesferas na água filtrada foi maior à medida que se aplicou maior concentração de matéria orgânica. Tais resultados corroboraram, neste sentido, o comportamento observado em termos de turbidez. Para MO de 10 mg.L⁻¹, se atingiu C/C₀ igual a 0,6 a partir do ponto em que se filtrou 4 VP permanecendo neste patamar até o final do ensaio. Para MO de 2,5 mg.L⁻¹ não se observou crescimento expressivo da concentração de microesferas na água filtrada.

A remoção de microesferas foi de 99 % nas colunas com AI e de 97,5 % nas colunas com ANI para concentração de 2,5 mg.L⁻¹ de matéria orgânica. A concentração 5 mg.L⁻¹ de MO a remoção de microesferas foi de 99,6 % no teste com AI e de 89,4 % nas colunas com ANI. A menor eficiência foi observada para a condição com 10 mg.L⁻¹ de MO no filtro controle (53,2 %) enquanto que as microcolunas teste (com AI) removeram 99,7 % das mesmas (Tabela13).

Tabela 13: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação de concentração de matéria orgânica.

M.O.	Controle	Microcoluna 2	Microcoluna 3	Microcoluna 4
2,5 mg.L⁻¹	97,5	98,1	99,6	99,2
5 mg.L⁻¹	89,4	99,7	99,4	99,7
10 mg.L⁻¹	53,2	99,7	99,6	99,7

Figura 48: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C₀) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração 4,8 m³/m².dia, pH 7, 2,4 x 10⁶/ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

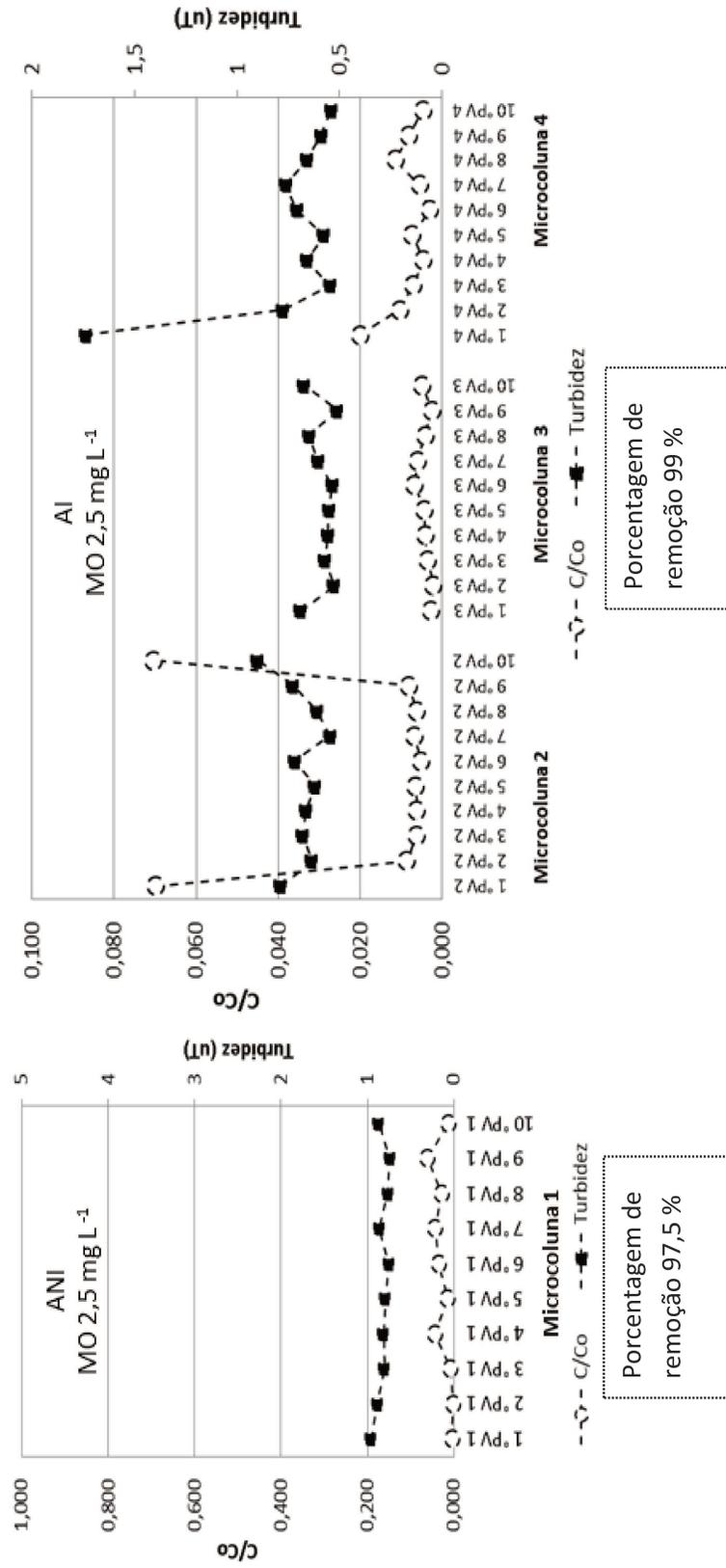


Figura 49: Influência da força iônica no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e Al, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

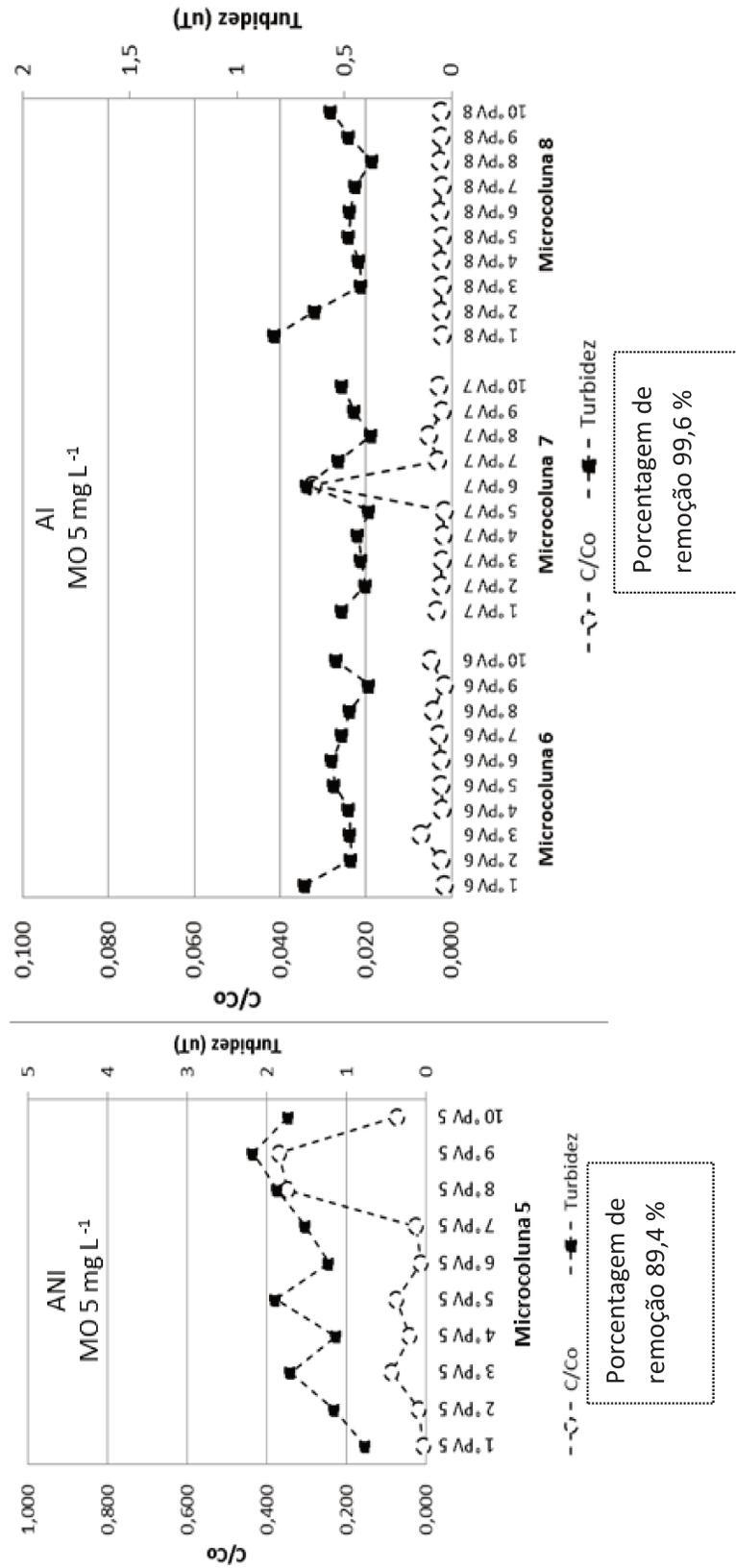
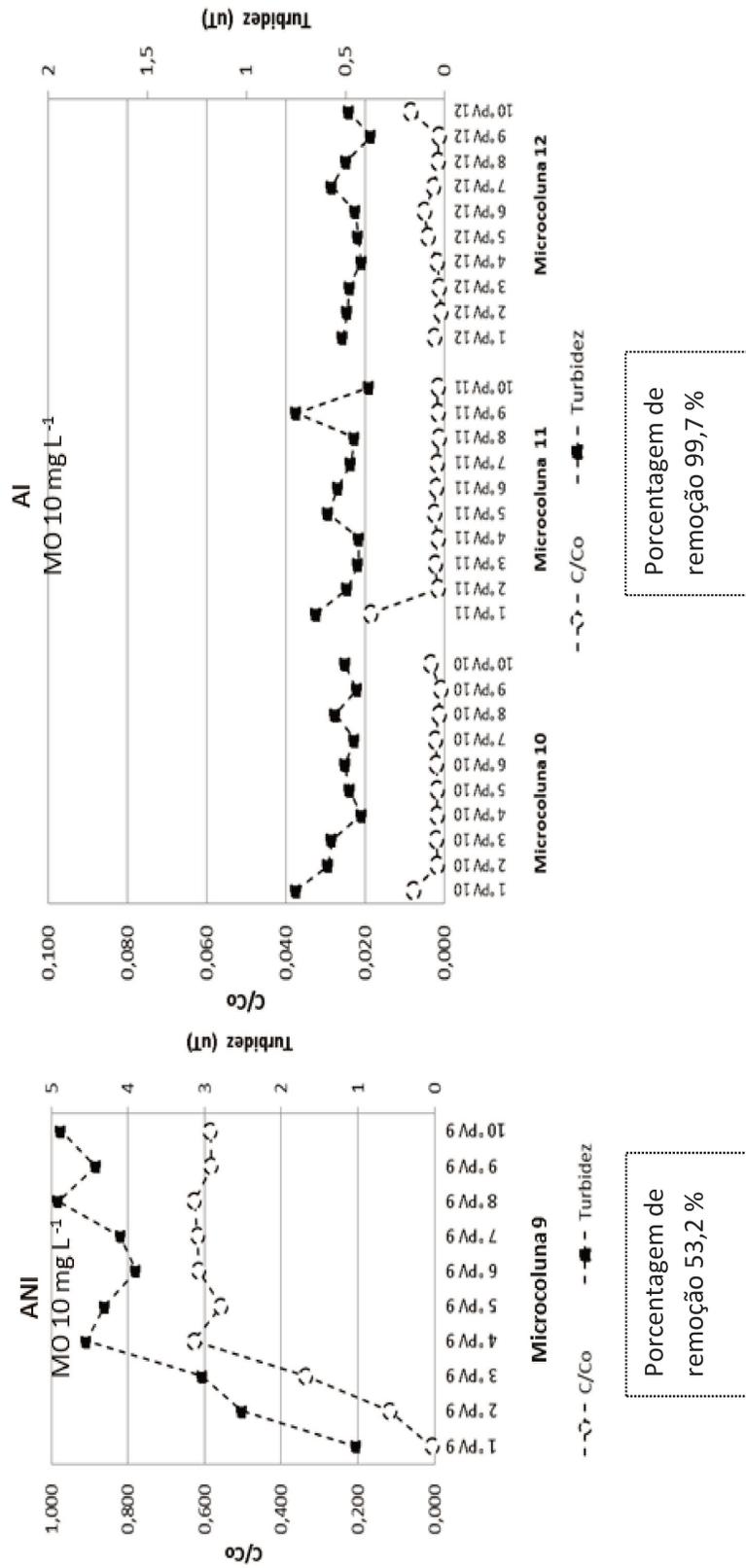


Figura 50: Influência da força iônica no traspasso de microesferas (C/C₀) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração 4,8 m³/m².dia, pH 7, 2,4 x 10⁶/ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).



Os filtros contendo AI removeram satisfatoriamente tanto as microesferas quanto a turbidez, que ficou próxima de 0,5 uT na água filtrada. Quanto maior a concentração de ácido húmico, menor a eficiência de remoção de microesferas, para 10 PV filtrados, em microcolunas contendo areia ANI. Tais observações são compatíveis com a literatura, em que os autores afirmam que a matéria orgânica torna mais estável as partículas na água, reduzindo sua adesão aos grãos coletores de areia quando carregados negativamente (ABUDALO *et al*, 2010; XU *et al*, 2006).

Em Abudalo *et al.*(2010), em que se utilizou areia revestida com oxi-hidróxido de ferro e presença ou ausência de MO, embora a matéria orgânica não tivesse efeito significativo sobre o potencial zeta dos oocistos de *Cryptosporidium* (cerca de 15 mV) causou a inversão de cargas na superfície dos grãos de areia recobertos na presença de MO, de positivo (20 mV) para negativo (-70 mV). Esta inversão se deu em algum ponto entre 0 e 1,9 mg.L⁻¹ de ácido fúlvico. No referido estudo a presença de MO causou a redução da eficiência do sistema de filtração em 66 % para a maior concentração de MO estudada (20 mg.L⁻¹).

5.4. Taxa de filtração

A investigação experimental da influência da taxa de filtração sobre a eficiência das microcolunas de areia recoberta com prata foi feita para as taxas de 2,4, 4,8 e 48 m³/m².dia. As taxas de 2,4 m³/m².dia e de 4,8 m³/m².dia são compatíveis com a granulometria utilizada em termos de taxa de evolução da perda de carga e também da carga hidráulica disponível no sistema de microcolunas utilizadas na pesquisa. A taxa de 48 m³/m².dia, por sua vez, objetivou ampliar o estudo dos mecanismos de aderência e desprendimento das microesferas aos grãos coletores. As taxas mais baixas ocorrem em sistemas naturais ou em estações de tratamento de água sem coagulação química, e a taxa mais elevada é compatível com estação de tratamento de água em que há coagulação química. A água de estudo foi preparada com C₀ = 2,4 x 10⁶ microesferas/ml, pH 8,3 +/- 0,1, temperatura = 20 °C +/- 1 °C, tamponada com 0,084 mg L⁻¹ de bicarbonato de sódio, conferindo uma turbidez igual a 4,5 uT.

Na tabela 14 é possível observar que os valores obtidos para turbidez e eficiência de remoção foram semelhantes nas microcolunas com areia impregnada e controle no ensaio com taxa de filtração 48 m³/m².dia. Observa-se que as microcolunas com AI apresentaram remoção de 88,4 % na taxa 2,4 m³/m².dia bem superior àquelas nas taxas de 4,8 e 48 m³/m².dia de, respectivamente, 80,6 % e 82,2 %.

Tabela 14: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as taxas de filtração testadas e o controle.

	Turbidez (uT)		Eficiência (%)	
	ANI	AI	ANI	AI
2,4 m³/m².dia	0,72	0,52	84,0	88,4
4,8 m³/m².dia	1,43	0,87	68,2	80,6
48 m³/m².dia	0,80	0,82	82,2	82,0

Os resultados de turbidez da água filtrada nas microcolunas teste estão apresentados na figura 51, em que foram plotados os valores médios obtidos em cada conjunto de três filtros idênticos (replicatas) a cada VP filtrado nas colunas com AI. Constata-se que não houve diferença no padrão das curvas de turbidez nas três taxa de filtração, a menos dos picos isolados que diminuíram o valor médio da eficiência nas duas maiores taxas. Os resultados de turbidez da água filtrada para as três microcolunas controle (1, 5 e 9) estão apresentados na figura 52. A curva de turbidez para taxa de 4,8 m³/m².dia permaneceu consistentemente acima das outras duas taxas.

Figura 51: Turbidez da água filtrada nas microcolunas para diferentes taxas de filtração com camada de areia com impregnação por nanopartículas de prata (Turbidez inicial 4,5 uT).

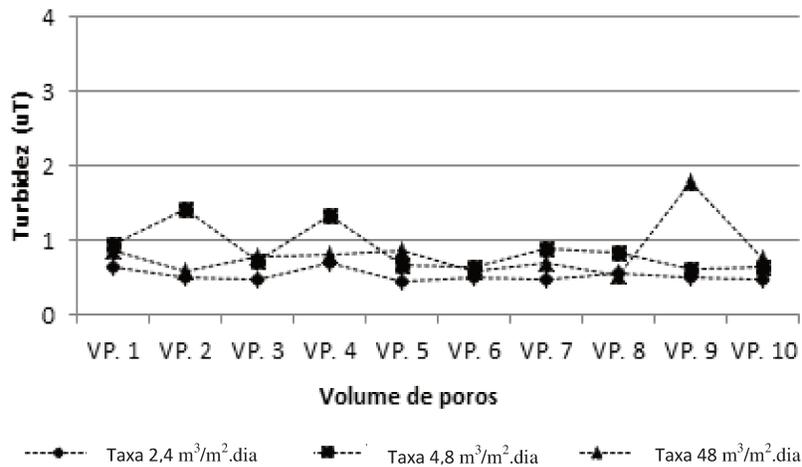
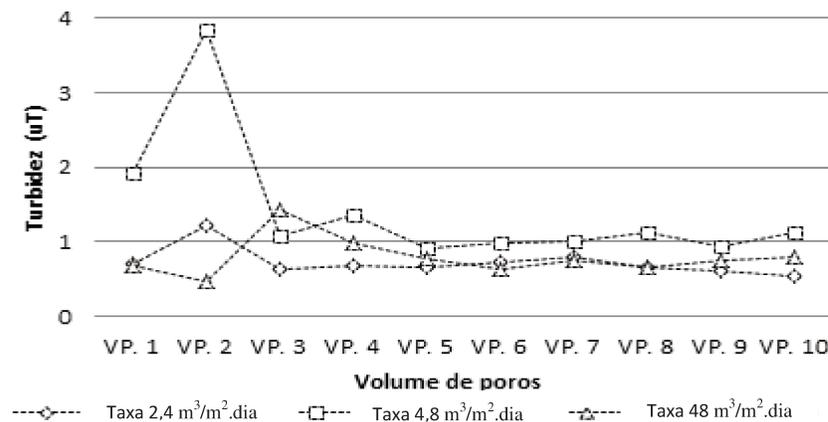
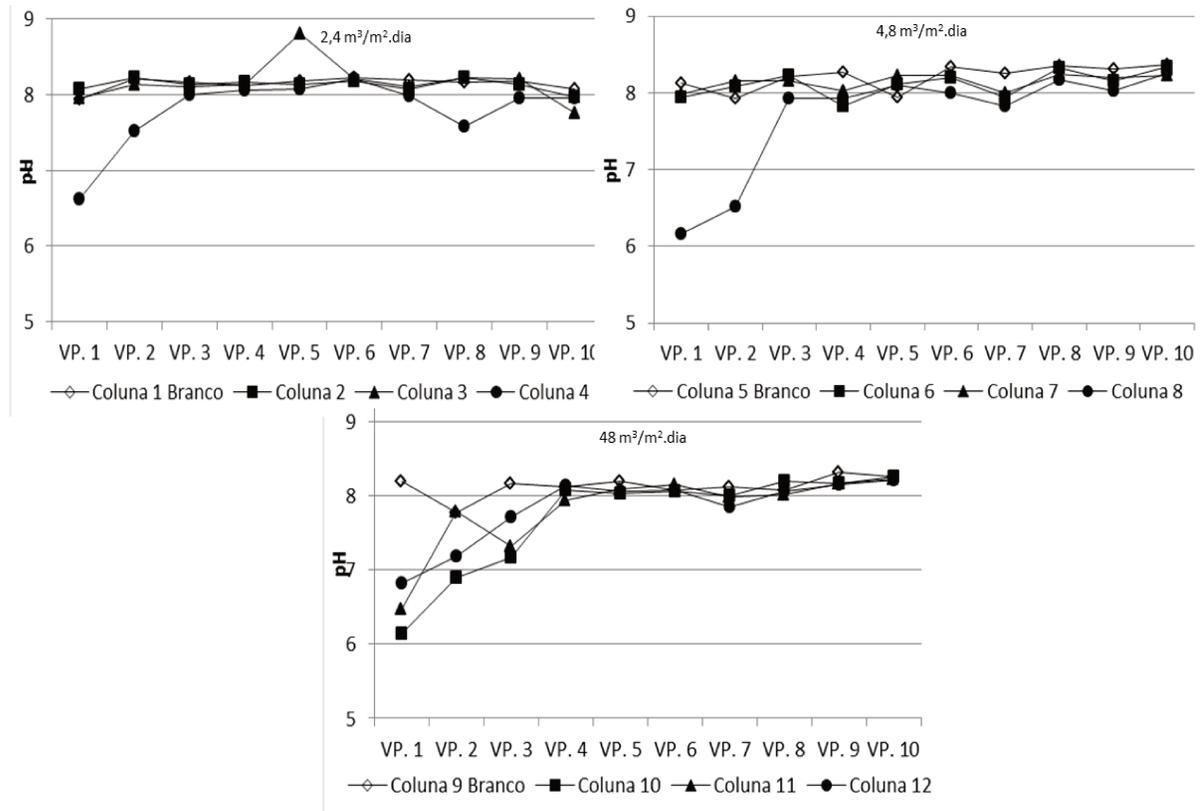


Figura 52: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes taxas de filtração com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata. (Turbidez inicial 4,5 uT).



Os valores de pH da água filtrada estão apresentados na figura 53. A água de estudo foi preparada com pH 8,3. A partir da terceira coleta equivalente a 3 VP, o valor de pH nas taxa de 2,4 m³/m².dia se estabilizou em 8,1 +/- 0,2, na taxa de 4,8 m³/m².dia em 8,1 +/- 0,1 mesma condição alcançada na taxa de 48 m³/m².dia a partir do 4 VP. Neste caso, a velocidade de escoamento 10 vezes superior à taxa de referência (i.e., 4,8 m³/m².dia) deve ter predominado sobre a velocidade das interações químicas que afetaram o valor de pH da água no sistema.

Figura 53: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (pH inicial 8,34, concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml)



A tabela 15 mostra que, nas microcolunas com AI, as taxas 4,8 e $48 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ removeram em torno de 99,0 % das microesferas e as microcolunas com ANI a remoção chegou a 98,9 %. As remoções obtidas nas taxas 4,8 e $48 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ não apresentaram diferença significativa, mostrando até o ponto em que se filtrou (10 VP) que a interação entre microesferas e grãos coletores impregnados foi suficientemente forte para suportar as forças de cisalhamento e arraste de partículas para fora da camada filtrante.

Tabela 15: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação de taxa de filtração.

Taxa de filtração	Controle	Microcoluna 2	Microcoluna 3	Microcoluna 4
$2,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$	96,6	97,9	99,7	97,4
$4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$	98,3	98,6	99,5	99,3
$48 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$	98,9	99,6	97,6	99,5

Os dados de turbidez da água filtrada e a passagem de partículas (C/C_0) estão plotados nas figuras 54, 55 e 56 para os filtros controle e para os filtros teste. Cada ponto nestes gráficos (à direita da referida figura) corresponde aos valores pareados obtidos nas três colunas equivalentes (réplicas), tanto para turbidez quanto para a concentração de partículas.

Não houve correspondência entre os picos de concentração de microesferas e turbidez nas microcolunas teste e controle. Destaca-se, contudo, o pico de turbidez de 5 uT que foi acompanhado por um pico na concentração de microesferas (376.212/ml) na coluna teste para taxa de 48 m^3/m^2 .dia ao aproximar-se o fim do ensaio (9º VP). Uma possibilidade alternativa a este pico isolado corresponder ao traspasse de microesferas seria a eventual contaminação da amostra no frasco de coleta (o mesmo utilizado para turbidez e contagem de partículas).

Shaw e colaboradores (2002), obtiveram para areia recoberta com oxi-hidróxido de ferro e alumínio um aumento na eficiência de remoção de oocistos de 72 % para 95 % em taxas de filtração de 204 a 814 m^3/m^2 .dia. No presente estudo as microcolunas com AI apresentaram remoção de microesferas da ordem de 99 %, e a remoção de microesferas na coluna com ANI foi superior, 97 %, ressalva-se que a maior taxa utilizada neste estudo foi da ordem de 4 a 17 vezes inferior à taxa utilizada por aqueles pesquisadores. Em todos os ensaios, não foi observado aumento significativo na perda de carga nas microcolunas, que causaria elevação do nível d'água no topo das mesmas, uma colmatação dos primeiros centímetros poderia causar esse efeito caso tivesse ocorrido. Ou seja, ocorreu a filtração com ação de profundidade, mas sem traspasse, esta constatação sugeriu a necessidade de aumentar a duração dos ensaios para 30 VP (TUFENKJI *et al*, 2004).

Figura 54: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C₀) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estuário de filtração 4,8 m³/m².dia, pH 7, 2,4 x 10⁶/ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

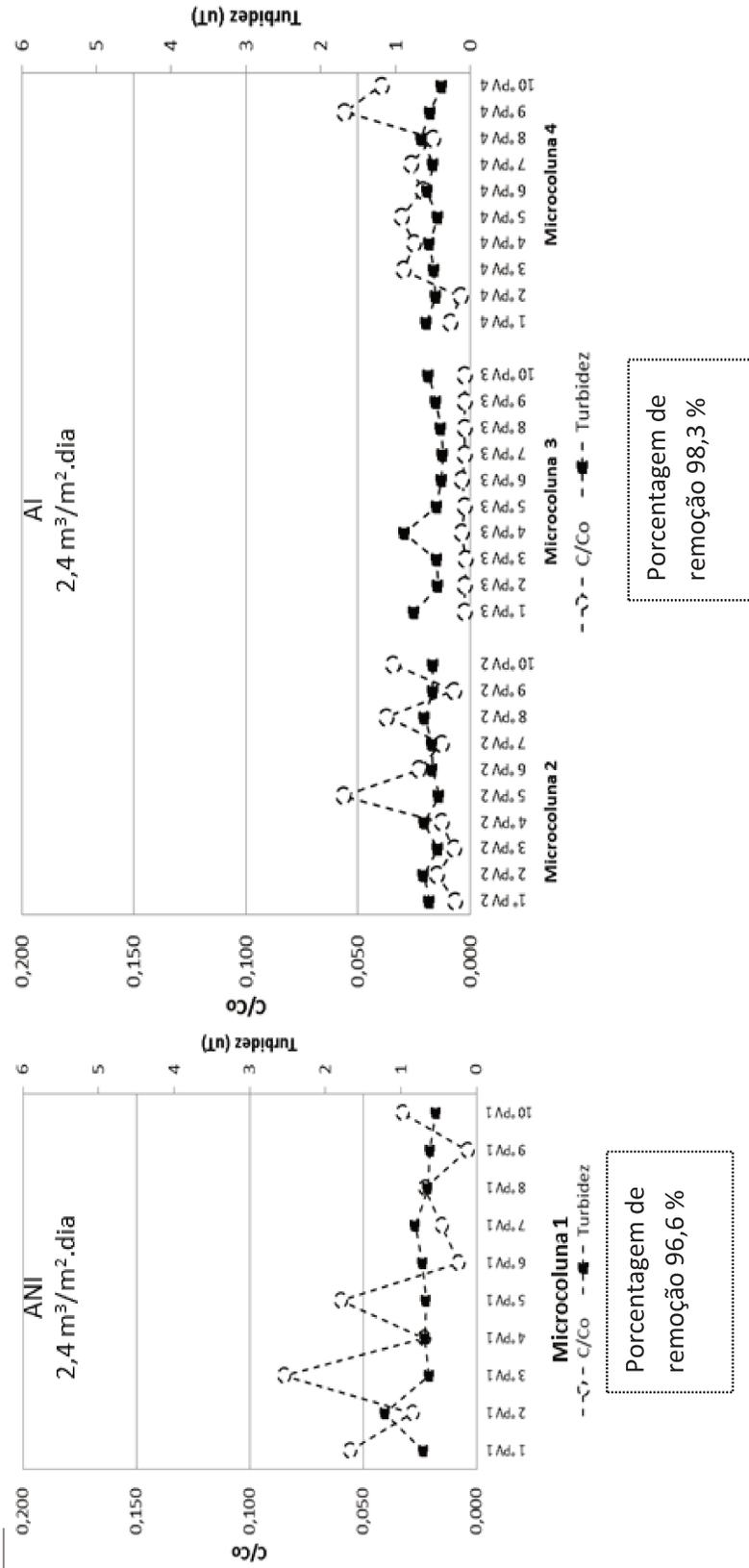
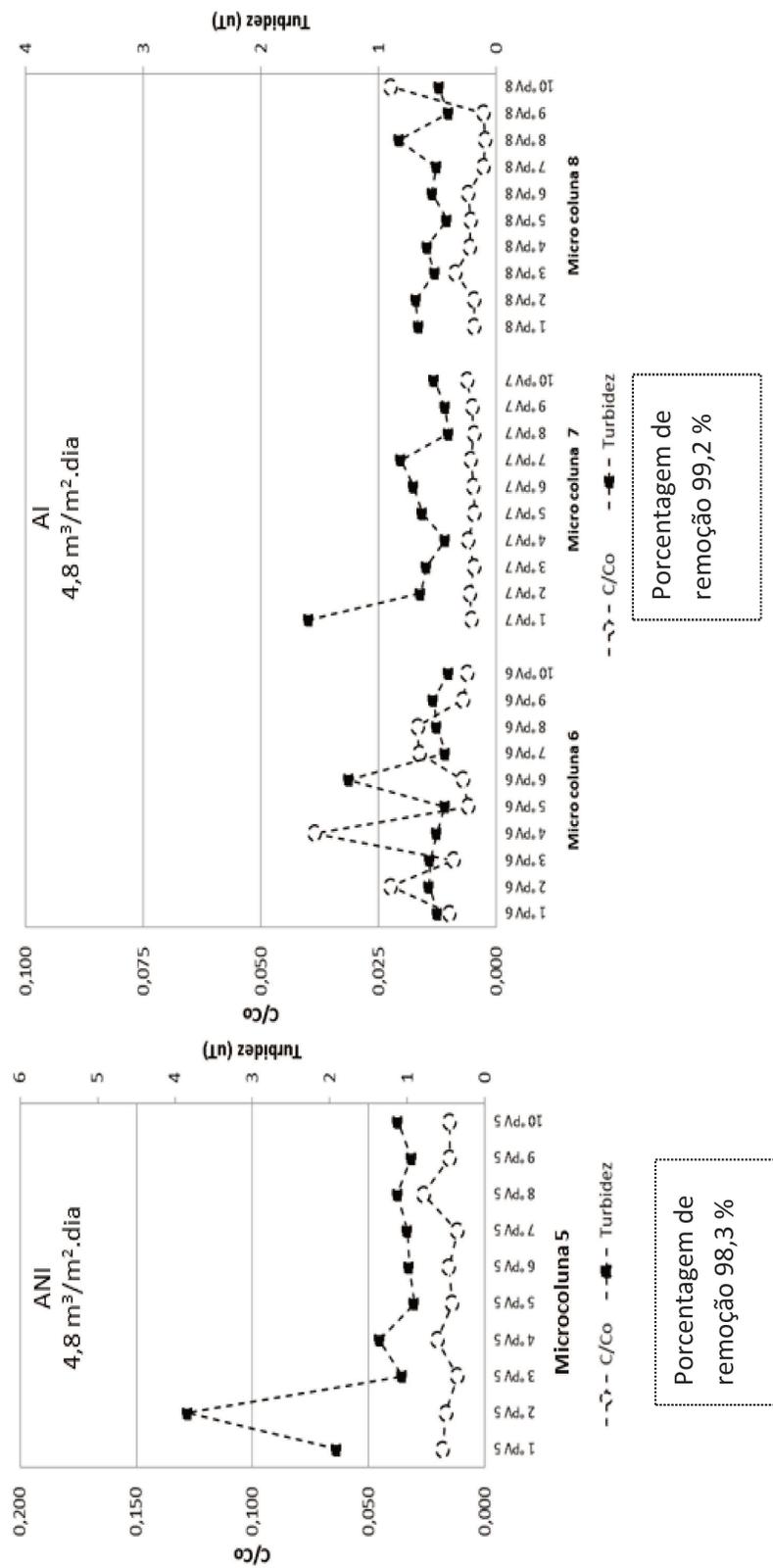


Figura 55: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).



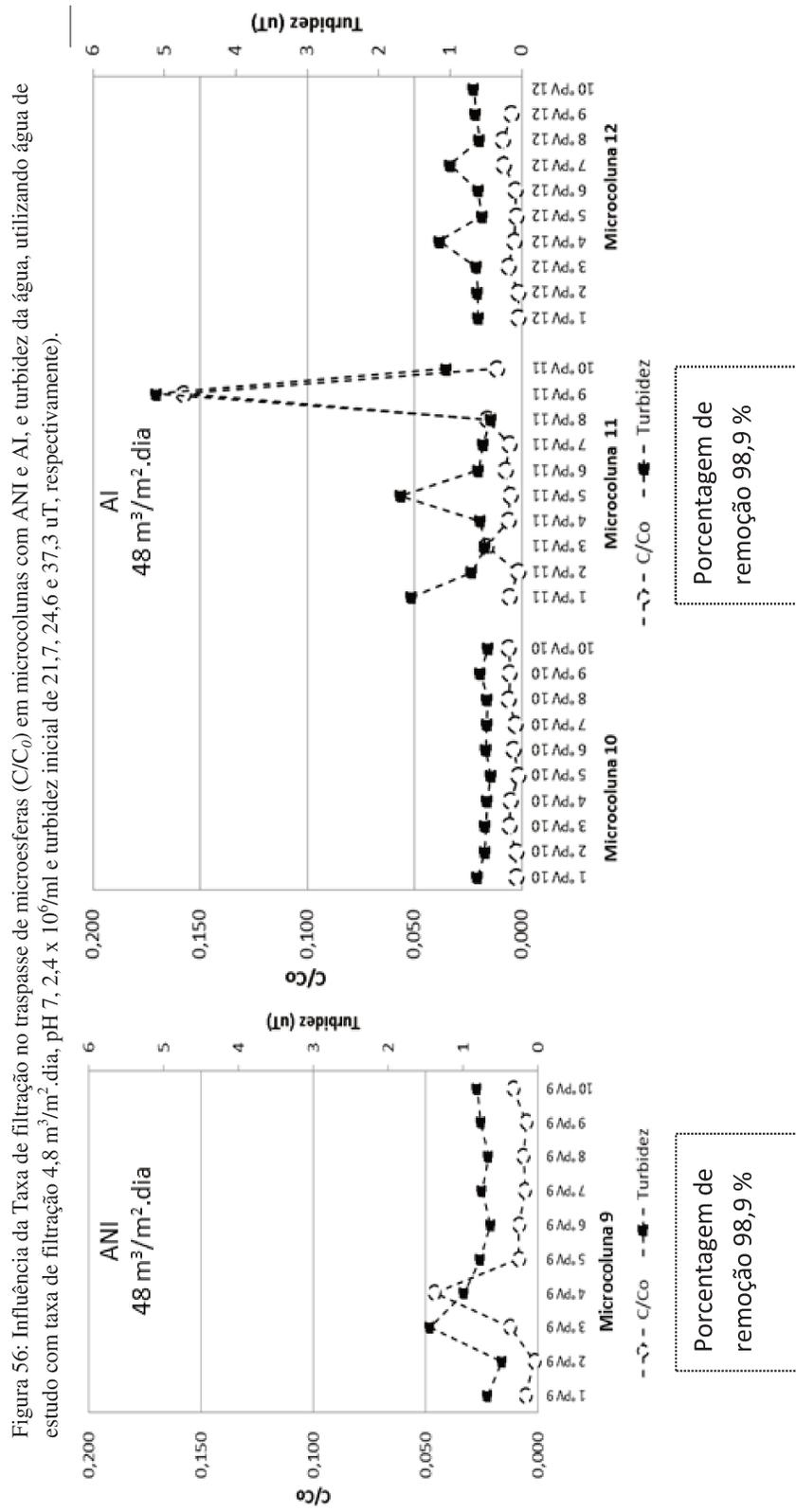


Figura 56: Influência da Taxa de filtração no traspasse de microesferas (C/C₀) em microcolunas com ANI e Al, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração 4,8 m³/m².dia, pH 7, 2,4 x 10⁶/ml e turbidez inicial de 21,7, 24,6 e 37,3 uT, respectivamente).

5.5. Influência da concentração de microesferas no sistema de filtração

A investigação experimental da influência da concentração de microesferas na água de estudo sobre a eficiência de filtração em microcolunas contendo areia recoberta com prata foi feita para água fortificada nas concentrações $1,3 \times 10^5$, $2,4 \times 10^6$ e $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml, resultando em valores de turbidez de, respectivamente, 0,5, 4,4 e 130 uT, pH inicial de 8,3, 8,3 e 8,5 respectivamente e temperatura = 20 ± 1 °C. Não foram feitas determinações de PZ nestes ensaios.

No ensaio com $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml a redução de turbidez nas colunas com areia impregnada com nanopartículas de prata foi de 99,5 %, e de 85,8 % nas microcolunas sem impregnação por prata (Tabela 16). Este desempenho significativamente melhor das microcolunas teste em relação ao controle também foi verificado no ensaio com $2,4 \times 10^6$ microesferas/ml que apresentou remoção de 84,5 % nas microcolunas com AI e 67,5 % nas microcolunas com ANI. Identificou-se que a coluna com AI e concentração $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml foi a que apresentou maior eficiência na retenção da turbidez, atingindo valores na água filtrada da ordem de 1,1 uT. Após 2 horas do início deste ensaio foi observado o acúmulo de microesferas na superfície do meio filtrante da microcoluna controle o que pode ter auxiliado na retenção física das microesferas.

Os valores de turbidez na água filtrada no teste de concentração $1,3 \times 10^5$ microesferas/ml mantiveram-se um pouco acima do valor de entrada ao longo do ensaio. Isto pode ter ocorrido por uma alteração na distribuição do tamanho das partículas devida à agregação, já que o material filtrante havia sofrido uma pré-lavagem para eliminação de impurezas da superfície do mesmo.

Tabela 16: Valor médio de turbidez da água filtrada e eficiência de remoção média de turbidez para todas as taxas de filtração testadas e o controle. Turbidez inicial de 0,5, 4,4 e 130 uT para, respectivamente $1,3 \times 10^5$, $2,4 \times 10^6$ e $1,4 \times 10^7$ microesferas/ml.

Concentração (microesferas/ml)	Turbidez (uT)		Eficiência (%)	
	ANI	AI	ANI	AI
$1,3 \times 10^5$	1,97	0,6	-	-
$2,4 \times 10^6$	1,43	0,68	67,5	84,5
$1,4 \times 10^7$	18,52	0,66	85,8	99,5

Os gráficos 57 e 58 apresentam a evolução da turbidez ao longo dos ensaios de filtração. Note-se que a escala do eixo vertical da figura 58 difere da escala adotada na figura anterior, para melhor visualização dos valores.

Os resultados obtidos para as microcolunas teste, isto é, com areia AI, ficaram abaixo de 1 uT (em 95,5 % das amostras), valores estes, de fato, muito próximos entre si. Portanto, os filtros teste tiveram desempenho semelhante no que se refere à qualidade da água filtrada, independentemente da concentração inicial de microesferas.

Figura 57: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes concentrações de microesferas com camada de areia com impregnação por nanopartículas de prata.

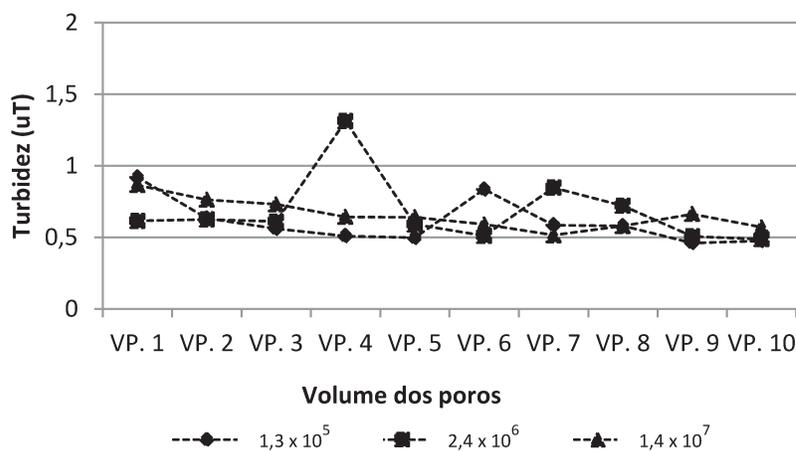
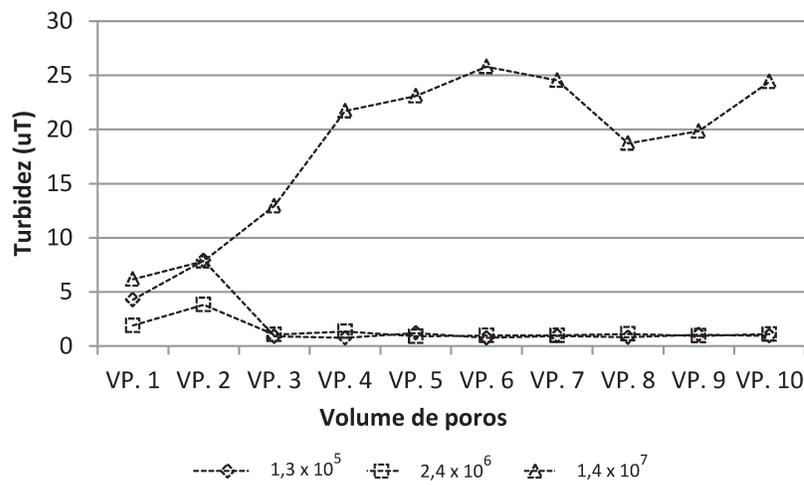


Figura 58: Turbidez da água filtrada das microcolunas para diferentes concentrações de microesferas, com camada de areia sem impregnação por nanopartículas de prata.



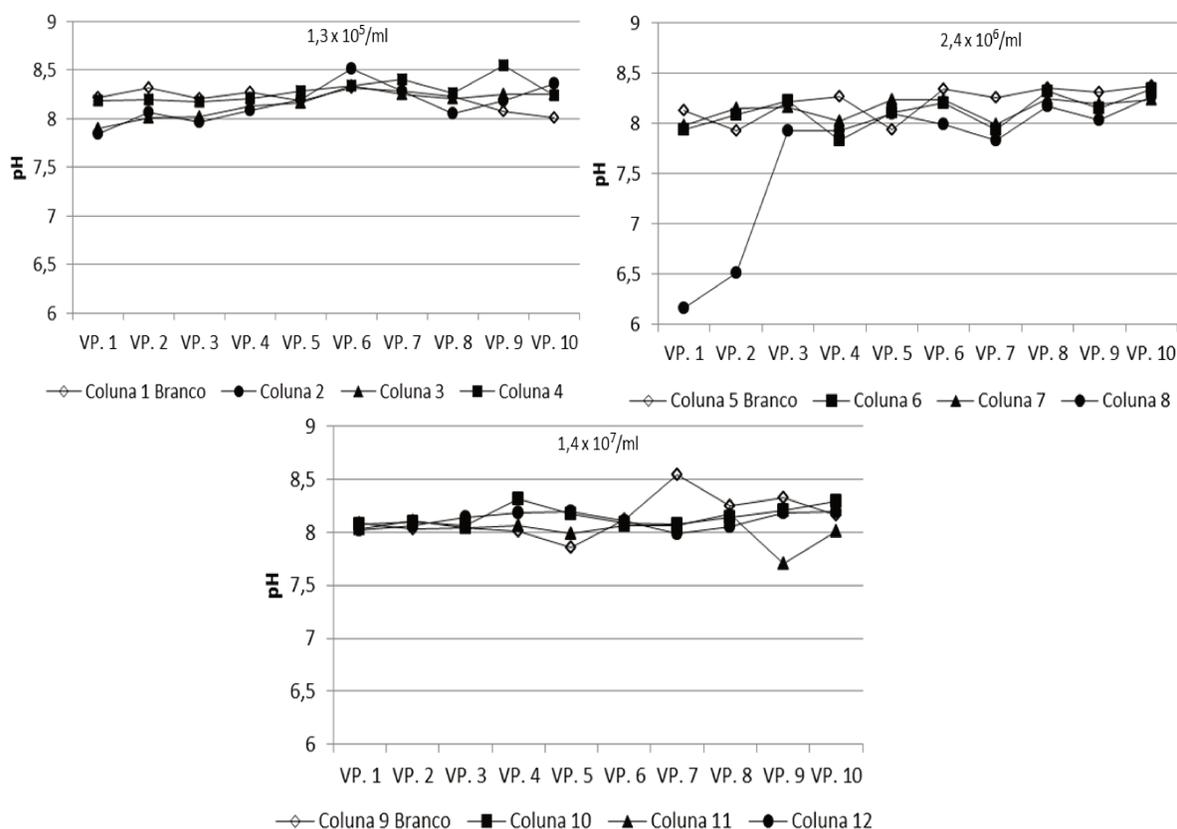
O traspasse de microesferas/turbidez observado na microcoluna ANI na maior concentração investigada, em comparação às microcolunas controle nas menores concentrações, indica que as interações partícula-partícula assumiram magnitude relevante sobrepujando as forças de aderência. É notável como, para uma água de maior turbidez (>100 uT), o filtro teste apresentou desempenho superior (turbidez da água filtrada menor que 1,3 uT) do que a microcoluna controle (turbidez da água filtrada na faixa de 19 a 26 uT).

Os valores de pH medidos ao longo dos ensaios para diferentes concentrações iniciais de microesferas estão apresentados na figura 59. Não foi observada diferença significativa entre microcolunas teste e controle.

O fato do valor de pH não ter se alterado nas diferentes concentrações de microesferas reforça a interpretação de que as interações que afetaram o valor do pH nos ensaios sem tamponamento foram aquelas entre a água e a superfície dos grãos e não interações com microesferas.

Os valores foram estáveis e mantiveram-se na faixa de 8,1.

Figura 59: Evolução do pH da água filtrada em microcolunas com camada de areia não impregnada e impregnada por nanopartículas de prata. (concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5$ /ml, $2,4 \times 10^6$ /ml e $1,4 \times 10^7$ /ml, com pH inicial 8,3, 8,3, 8,5, respectivamente e taxa $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$).



A tabela 17 mostra a eficiência da remoção de microesferas nos ensaios com diferentes concentrações de microesferas. No teste com maior concentração de microesferas ($1,4 \times 10^7$ microesferas/ml) obteve-se a maior média de remoção de 99,8 %. As microcolunas controle mostraram melhor eficiência na concentração central ($2,4 \times 10^6$ microesferas/ml), de 98,3 %.

Tabela 17: Eficiência de remoção (%) de microesferas nas condições de variação microesferas.

Concentração (microesferas/ml)	Controle	Microcoluna 2	Microcoluna 3	Microcoluna 4
$1,3 \times 10^5$	81,9	94,4	95,6	89,1
$2,4 \times 10^6$	98,3	98,6	99,5	99,3
$1,4 \times 10^7$	68,1	99,7	99,9	99,8

Os resultados de traspasse de microesferas para amostra fortificada com $1,3 \times 10^5$ microesfera/ml não apresentaram correspondência com a turbidez (Figura 60, 61 e 62). Neste ensaio obteve-se remoção de 93 % nas microcolunas com AI e 81,9 % na microcoluna com ANI. O experimento com $2,4 \times 10^6$ microesfera/ml removeu em torno de 99% das microesferas na coluna com AI. Nas colunas com ANI a remoção chegou a 98,3 %. Destaca-se aqui a notável eficiência das microcolunas contendo AI em relação à microcoluna com ANI na concentração de $1,4 \times 10^7$ microesfera/ml. A microcoluna com AI apresentou remoção de 99,8 %. Já as microcolunas com ANI apresentaram remoção de 68,1 %, formando-se um patamar de C/C_0 a partir de 4 VP em 0,4.

Figura 60: Influência da concentração de microesferas no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, concentração de microesferas = $1,3 \times 10^7/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).

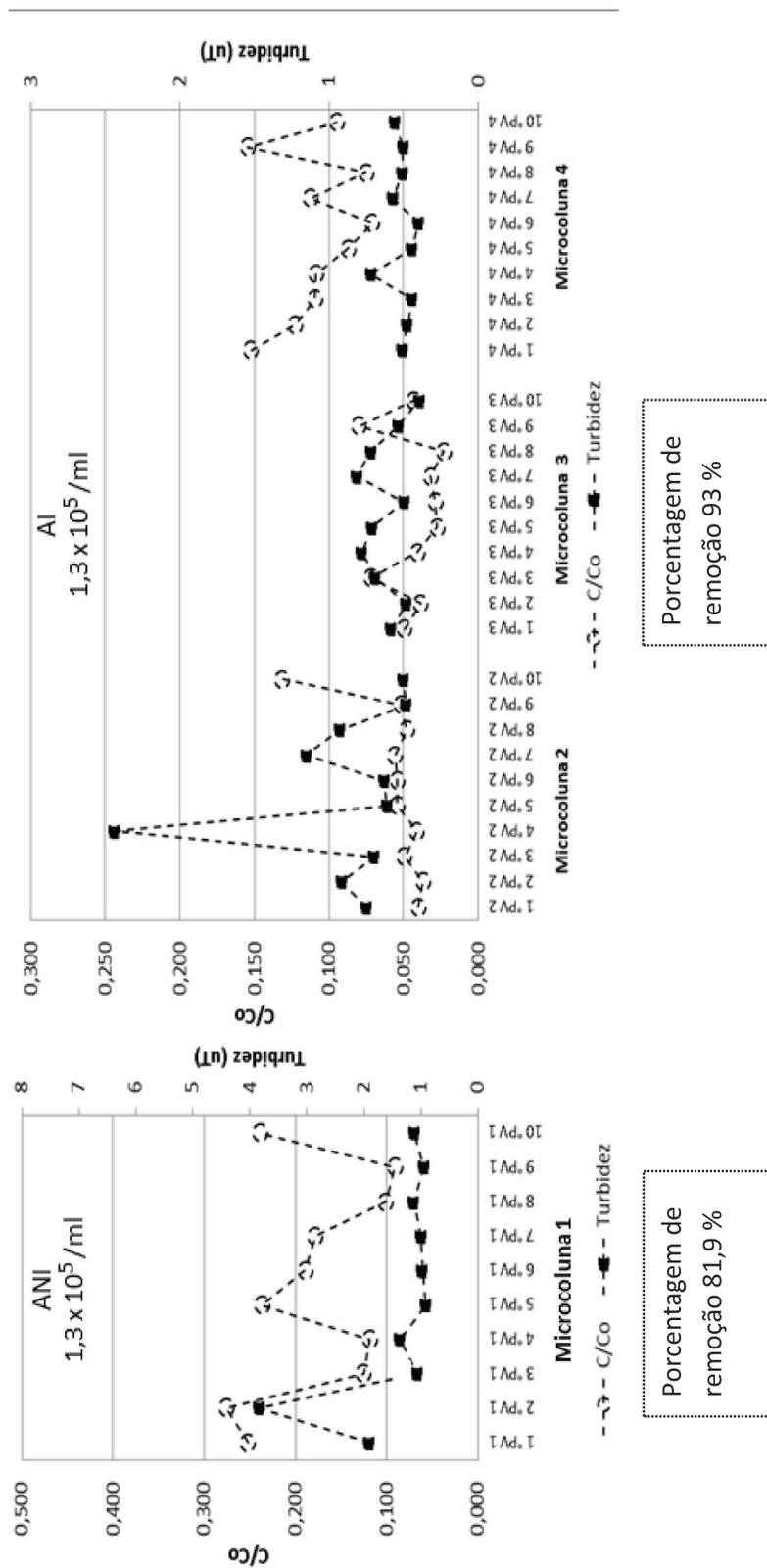


Figura 61: Influência da concentração de microsferas no traspasse de microsferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e Al, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, concentração de microsferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).

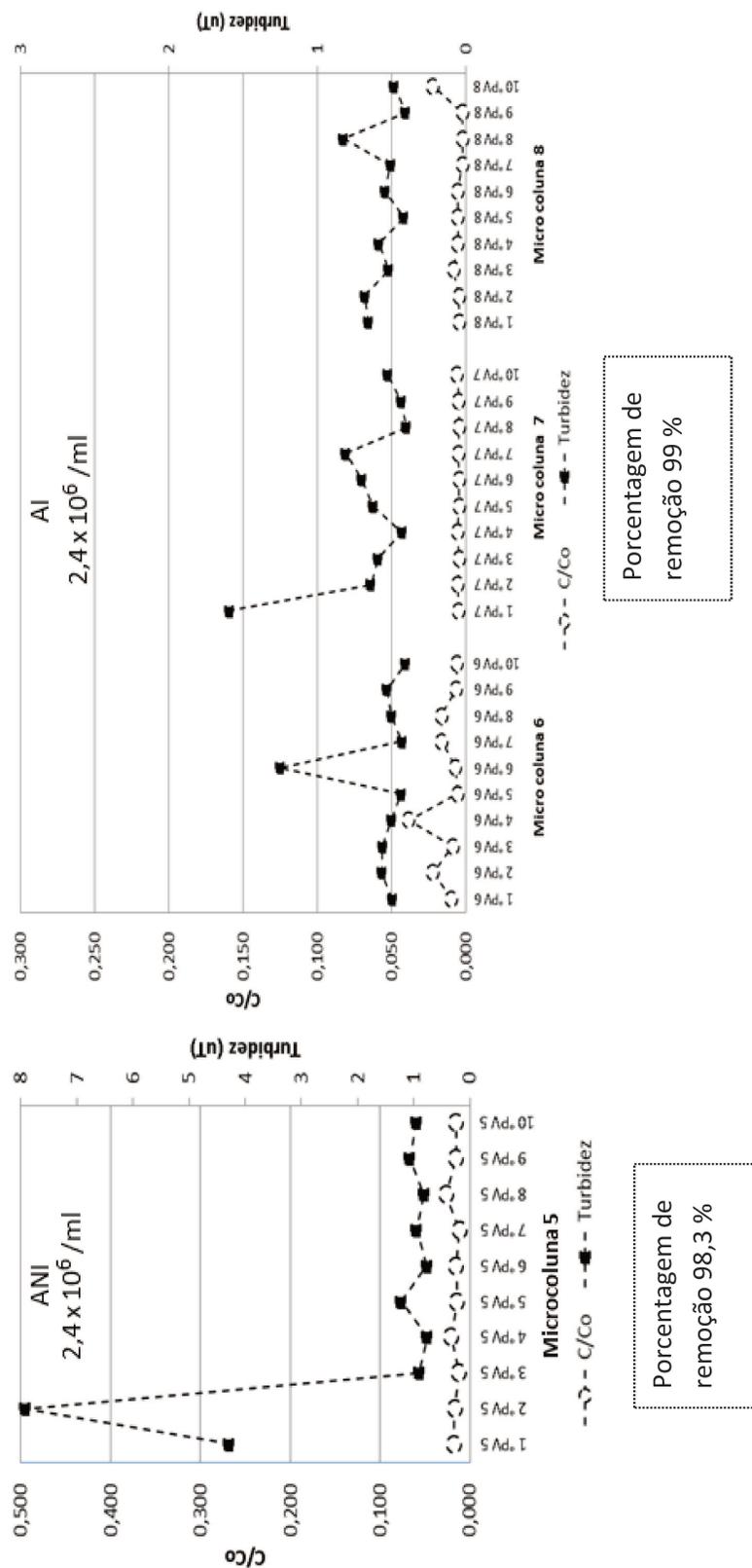
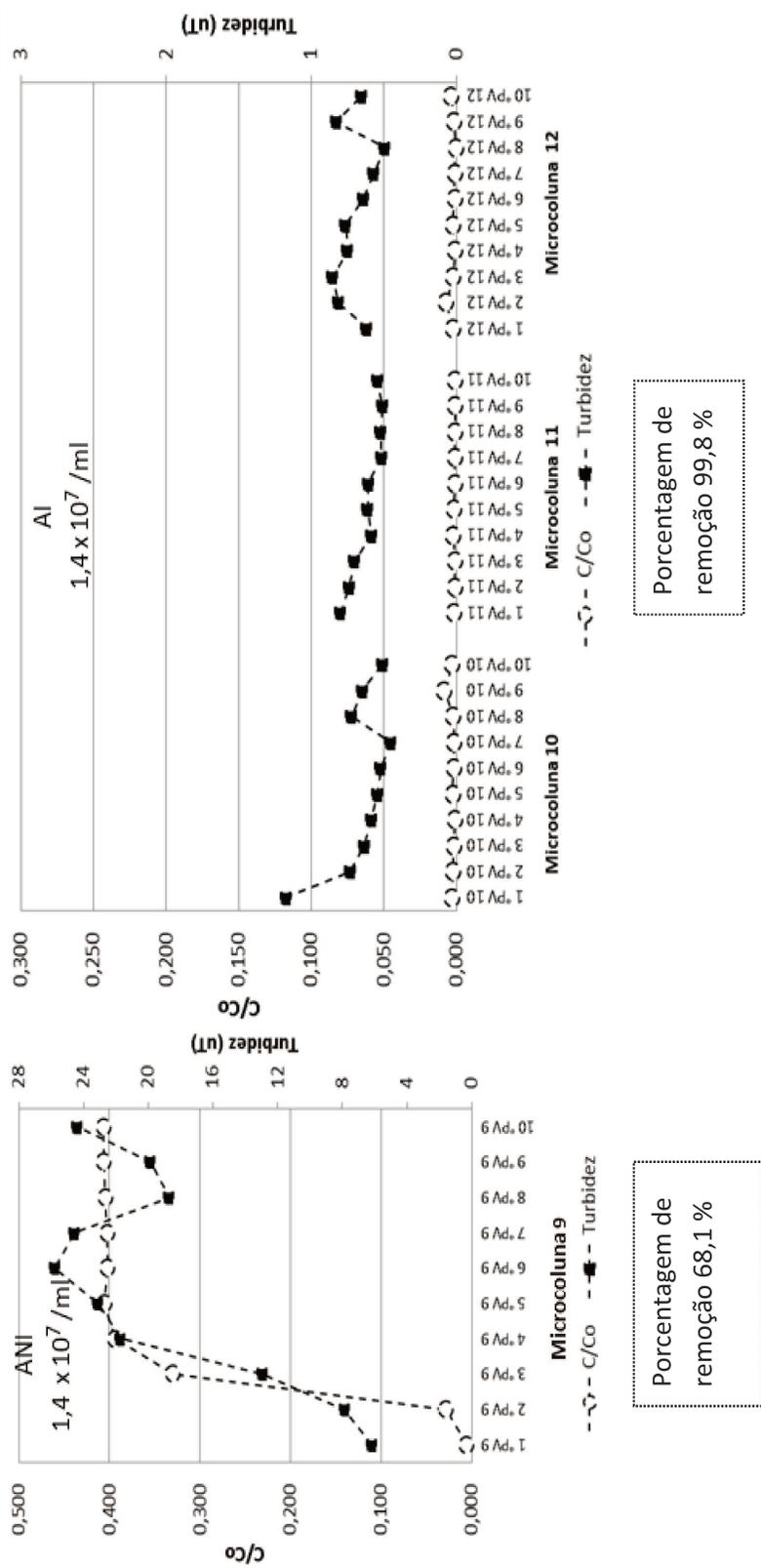


Figura 62: Influência da concentração de microesferas no traspasse de microesferas (C/C_0) em microcolunas com ANI e AI, e turbidez da água, utilizando água de estudo com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, pH 7, concentração de microesferas = $1,3 \times 10^5/\text{ml}$, $2,4 \times 10^6/\text{ml}$ e $1,4 \times 10^7/\text{ml}$, turbidez inicial de 0,5, 4,4, 130 uT, respectivamente).



A partir dos dados experimentais obtidos nos ensaios realizados constatou-se que o prolongamento da duração dos ensaios de filtração era necessário para se atingir o ponto de traspasse ou a perda de carga limite em função da carga hidráulica disponível, sendo os resultados deste ensaio descritos e discutidos a seguir.

5.6. Ensaio com duração da carreira de filtração até 36 VP.

Após a análise dos resultados obtidos nos ensaios anteriormente descritos, percebeu-se que até o processamento de 10 VP não houve tendência ao traspasse de microesferas. O traspasse de partículas é o primeiro critério para se encerrar a carreira de filtração em uma estação de tratamento de água; o segundo equivale ao ponto de operação em que a camada filtrante, por colmatção, atinge a perda de carga limite, não permitindo a passagem da água em uma taxa de filtração constante. Foram realizados ensaios de 12 horas de duração equivalente à filtração de volume total equivalente a 36 VP, para observar o comportamento das microcolunas quanto ao aumento da passagem de microesferas (equivalente ao período de traspasse do filtro) ou o crescimento da perda de carga na camada filtrante. As condições testadas foram correspondentes aos valores centrais da concentração de microesferas ($2,4 \times 10^6/\text{ml}$), da taxa de filtração ($4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e de pH (8,0); os valores superiores quanto à concentração de matéria orgânica ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); e de força iônica (105 mM).

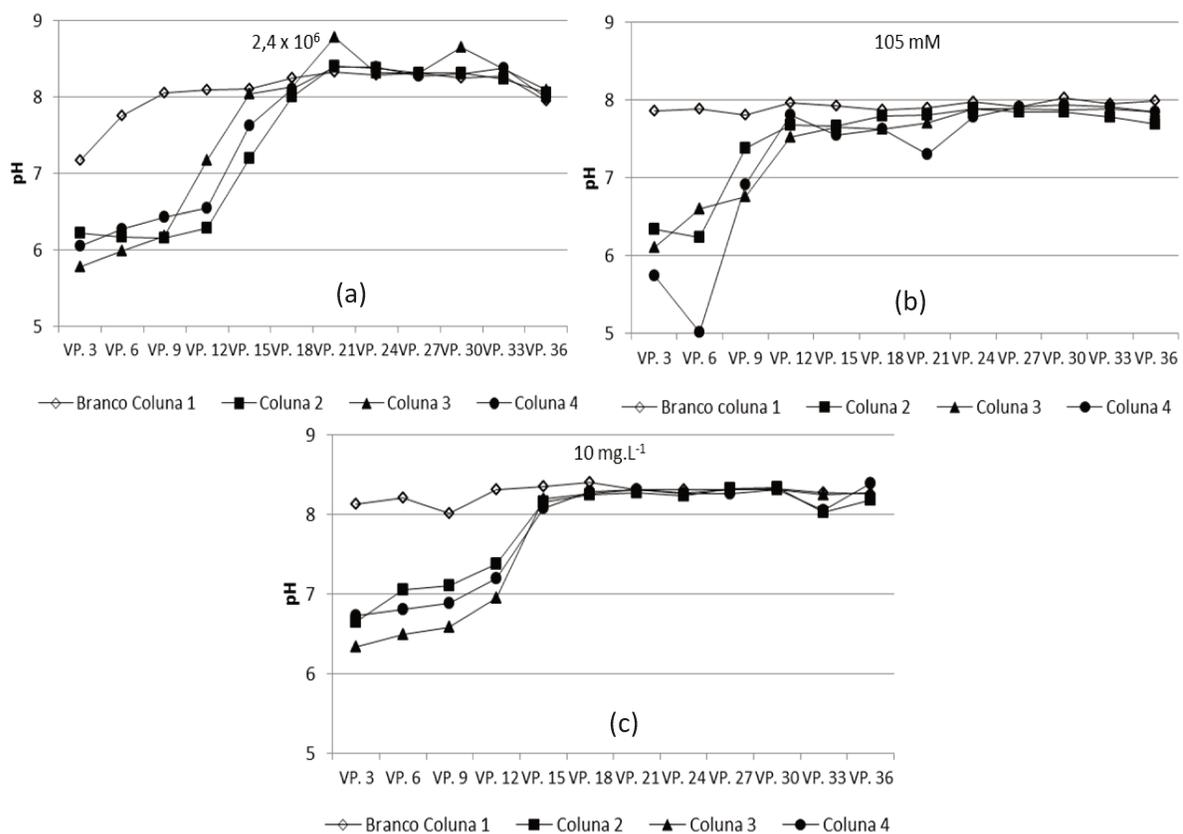
Os ensaios de longa duração também permitiram observar se os valores de turbidez se elevariam ao final da carreira de filtração. O pH inicial (pH_0) dos ensaios estão descrito na tabela 18.

Tabela 18: Valores iniciais de pH (pH_0) dos ensaios com duração de 12 horas.

Variáveis testadas	pH inicial
2,4 x 10 ⁶ microesferas/ml	8,0
10 mg.L ⁻¹ de matéria orgânica	8,3
Força iônica 105 mM	7,3

Da observação da figura 63 nota-se que nos ensaios com AI as primeiras coletas de água filtrada apresentam baixos valores de pH, entre 5,5 e 6,5 (sendo que o ensaio com força iônica 105 mM registrou-se pH de 5,0 na segunda coleta). Nos ensaios com ANI o pH não se modifica bruscamente, permanecendo próximo a 8,0 até a filtração dos 12 VP. Entre o 4^o ou 5^o VP o valor do pH se estabilizou, independente da presença das nanopartículas de prata, permanecendo próximo a 8,0 até o final do teste.

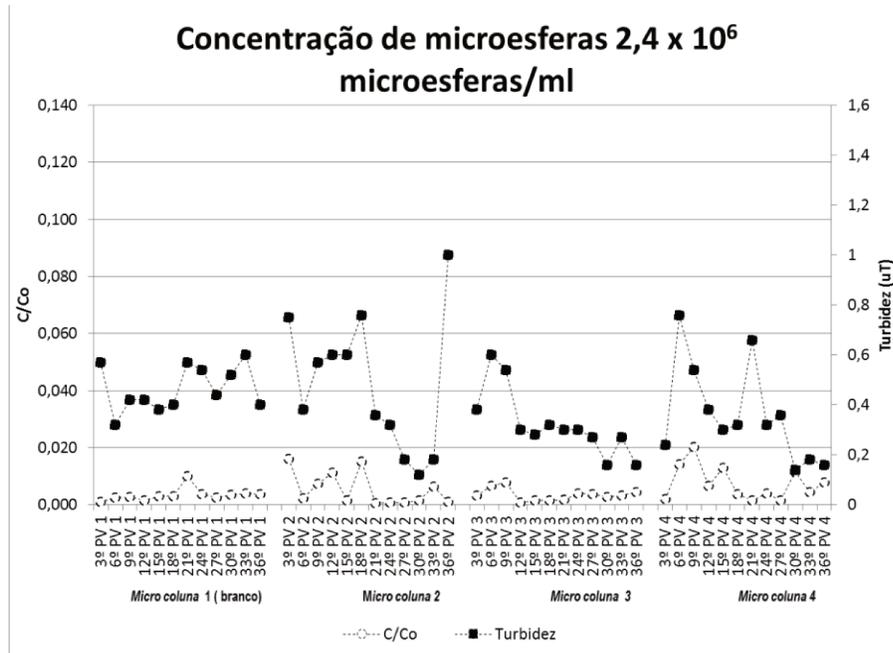
Figura 63: Valores de pH dos testes de 12 horas com $2,4 \times 10^6$ /ml (a), força iônica 105 Mm (b) e 10 mg.L^{-1} de matéria orgânica (c). Todos com taxa de filtração $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, pH 7 e concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml.



5.6.1. Concentração de microesferas

Na figura 64 estão os resultados de turbidez e contagem de partículas, encontrados nas amostras filtradas do teste de concentração de microesferas, a turbidez inicial neste caso era 4,4 uT. As microcolunas com AI tiveram desempenho superior ao ensaio anterior, que removeu 84,5 % da turbidez, com remoção de 99,1 % da turbidez e valor máximo de 1 uT. Não foi possível associar a remoção de turbidez com a remoção de microesferas. A remoção da turbidez na microcoluna com ANI foi de 89,5 %, valor este superior ao encontrado no teste de 4 horas: 67,5 %.

Figura 64: Influência da concentração de microesferas na turbidez e no traspasse de microesferas, com concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6$ /ml, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 8,0.



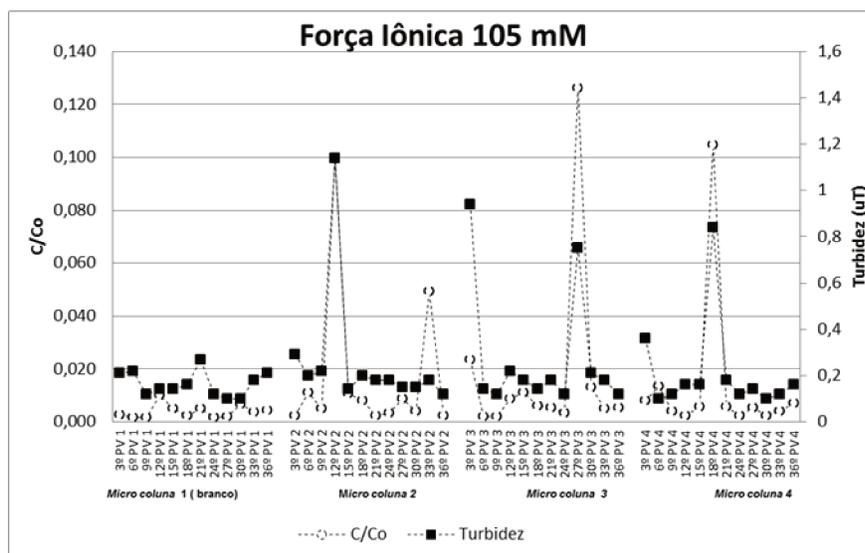
A remoção de microesferas em ambas as microcolunas foi melhor do que no ensaio de 4 horas, sendo que na microcoluna controle houve remoção de 99,6 %, 1,3 % superior. As microcolunas com AI removeram 99,4 %, valor próximo ao teste anterior, 99,0 %. Como observado na figura 64 a microcoluna com AI apresentou resultado inferior ao da microcoluna com ANI, apesar de valores próximos em ambos os testes. Mesmo com a filtração de 36 volumes de poros não foi alcançado o período de traspasse do sistema de filtração com valor máximo de 0,02 para C/C_0 . Tufenkji (2007) observou que para uma suspensão de microesferas de látex com tamanho da ordem de $2 \mu\text{m}$ ($1,9 \mu\text{m}$) em água deionizada o traspasse em filtro de areia ocorreu a partir do ponto em que foram filtrados 30 VP mantendo patamar até 40 VP bem definido em $C/C_0 = 1,0$, sob condições experimentais muito próximas às do presente trabalho (taxa de $36 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, porosidade da camada filtrante 0,43, tamanho médio dos grãos 0,21 mm, pH 5,6-5,8 e temperatura 22-23 °C), Tal efeito não foi observado aqui, tanto nas colunas teste (duplicata) quanto na coluna controle. Ressalva-se que em Tufenkji (2007), para tamanhos maiores, i.e., de $4,1 \mu\text{m}$, o traspasse foi observado na faixa de valores quanto ao volume total filtrado de 40 a 50 VP. Embora certo grau de agregação tenha sido

verificado no presente estudo, ainda se manteve grande predominância de partículas na faixa de 2 a 3 μm , seguida de 3 a 4 μm em menor grau.

5.6.2. Força Iônica

Os valores de turbidez expostos na figura 65, das microcolunas com AI apresentaram menor remoção de turbidez, 92,0 %, que o teste anterior, 98,5 %. Na microcoluna controle, é possível observar uma remoção de turbidez de 94,8 %, enquanto o teste de 4 horas removeu 96,0 %.

Figura 65: Turbidez e traspasse de microesferas no teste com força iônica 105 mM, concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 7.

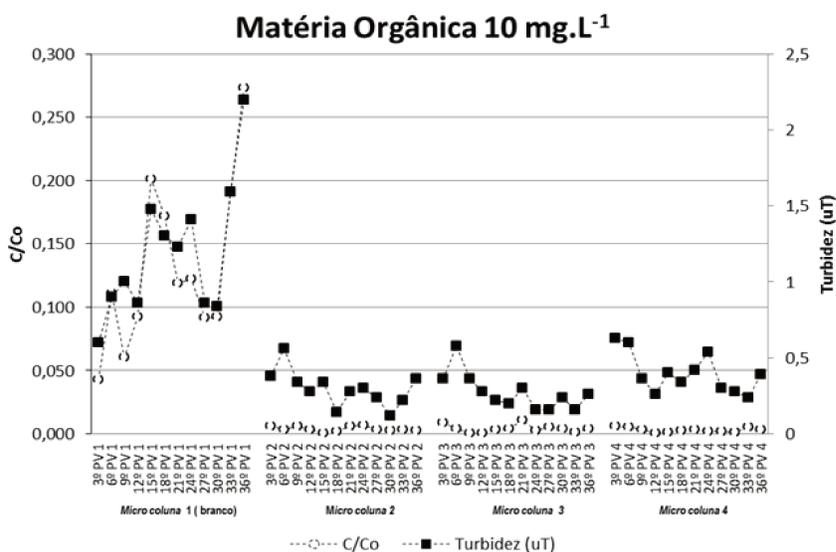


Em relação à remoção de microesferas o teste com força iônica 105 mM expôs resultados muito similares com o precursor teste, removendo 98,4 % nas microcolunas com AI e 99,6 % das microesferas na microcoluna controle, o anterior teste removeu 99,7 % na microcoluna com ANI e 98 % nas microcolunas com AI. Em alguns pontos das microcolunas com AI (microcolunas 2, 3 e 4) é possível associar os picos de microesferas com os de turbidez. Neste ensaio não houve crescente traspasse de microesferas.

5.6.3. Matéria Orgânica

Como observado anteriormente, a alta concentração de material húmico atrapalha a remoção da turbidez e de microesferas. Somente 70,7 % da turbidez foi removida neste ensaio na microcoluna controle, resultado consideravelmente melhor, pois, antes havia sido removida somente 10,5 %. Somente a microcoluna com ANI mostrou alguma associação entre picos de microesferas e turbidez remanescente. As microcolunas com AI removeram 92,7 % da turbidez contra 88,0 % do ensaio anterior (Figura 66).

Figura 66: Turbidez e traspasse de microesferas no teste com concentração de matéria orgânica 10 mg.L^{-1} , concentração de microesferas = $2,4 \times 10^6/\text{ml}$, taxa de filtração = $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ e pH 7.



A remoção nas microcolunas com AI foi a mesma que nos testes anteriores, com média de 99,7 % de remoção. A remoção de microesferas na microcoluna controle foi de 86,9 %, onde anteriormente havia sido removido 53,2 %. A presença de nanopartículas de prata contribuiu em demasia para a remoção das microesferas. Também neste ensaio não se chegou até o período de traspasse do sistema de filtração.

Após a coleta de 18 VP foi observado na microcoluna controle, em todos os ensaios de 36 VP, o acúmulo de microesferas na superfície do material filtrante, o que

provavelmente colmatou os primeiros centímetros da areia auxiliando a retenção de microesferas e da turbidez.

Quando a taxa de filtração é mantida constante durante a carreira de filtração, o acúmulo de partículas nos poros acarreta no aumento da velocidade intersticial, o que eleva as forças de cisalhamento fazendo com que a turbidez aumente neste período (FERNANDES *et al*, 2010). Neste estudo a perda de carga observada tornou-se um problema para o sistema de filtração, não sendo possível, em algumas coletas, alcançar a quantidade de amostra esperada. Foi observado, então, no sistema, o aumento da lâmina d'água justamente para compensar a carga hidráulica com a perda de carga mantendo a taxa constante.

6 CONCLUSÕES

No presente a eficiência das microcolunas contendo areia impregnada foi superior a das microcolunas controle. A mesma foi da ordem de 99 % em termos de redução da concentração de microesferas para duração da carreira equivalente à filtração de um volume total de água correspondente a 10 volumes de poros (VP). No ensaio de filtração estendida até 36 VP a eficiência obtida foi similar.

O valor de pH inicial 8,0 da água de estudo foi o único a ter bom resultado (85 %) na redução de turbidez no teste de variações de pH em microcolunas com AI. Quanto à remoção de microesferas, os resultados foram muito próximos em pH 7 e 8 para microcoluna com areia impregnada (AI), enquanto no pH 6 obteve-se resultado melhor na microcoluna com areia não impregnada (ANI). Observou-se, em todos os ensaios, que o pH da água filtrada convergia para um valor próximo de 8,0.

A variação dos valores de força iônica (FI) até 105 mM não alterou a eficiência de remoção de microesferas nem de turbidez, independentemente da presença de nanopartículas de prata, até 10 VP. Contudo, no ensaio estendido até 36 VP, a eficiência das microcolunas impregnadas com prata caiu de 98,5 % obtidos nos ensaios anteriores, para 92,0 %, comportamento este oposto ao indicado pela literatura quando se tem areia sem revestimento: então, quanto maior a FI, maior a compressão da dupla camada elétrica, favorecendo a aderência.

O revestimento da areia dos filtros por nanopartículas de prata garantiu excelente desempenho quanto à remoção de turbidez e microesferas independentemente da quantidade de ácido húmico (MO) adicionada à água de estudo, até 10,0 mg/L. A eficiência da filtração em areia convencional diminuiu com o aumento do teor de MO, apresentando eficiência de 97,5 %, 89,4 % e 53,2 % para concentrações de, respectivamente, 2,5, 5,0 e 10,0 mg/L.

Quanto à concentração inicial de microesferas, nas microcolunas contendo areia impregnada, quanto maior a concentração maior a eficiência de remoção das mesmas (em termos percentuais), com quantidades da mesma ordem de grandeza na água filtrada. O mesmo foi observado para turbidez. Para a maior concentração (i.e., $1,3 \times 10^7$ microesferas/mL) a eficiência das microcolunas com ANI foi de apenas 68,1 %.

A taxa de filtração não influenciou significativamente a eficiência de filtração quanto à remoção de microesferas tanto nas microcolunas teste quanto nos controles, permanecendo sempre acima de 98 % para AI e de 96,5 % para ANI.

Mesmo com ensaio de duração de 12 horas, em que foram processados 36 VP, não foi possível atingir estágios mais avançados do processo de filtração, em que a ocorrência de passagem significativa de partículas seria iminente ou acentuada.

Segundo os dados obtidos neste estudo, a turbidez não pode ser usada como parâmetro associado à remoção de microesferas. Mesmo com elevadas remoções de turbidez e microesferas, não foi possível, nas condições testadas, obter água filtrada isenta da presença de microesferas. Entretanto, é preciso enfatizar que a fortificação feita com elevada concentração de microesferas, $2,4 \times 10^6$ microesferas/ml, não representa necessariamente a realidade da ocorrência (concentração) de oocistos de *Cryptosporidium* nos mananciais superficiais. Porém, pode ser um indicativo de que são necessários estudos mais aprofundados a respeito da obtenção de água possivelmente contaminada com oocistos para abastecimento público, mesmo que se alcancem valores de turbidez recomendados pelo Ministério da Saúde.

7 RECOMENDAÇÕES

O presente estudo integrou um projeto de pesquisa de inovação tecnológica que investiga o desenvolvimento de novos meios filtrantes inovadores para aplicação em engenharia sanitária e ambiental. Nele, o recobrimento de superfícies coletoras com nanopartículas metálicas objetiva aumentar a eficiência de coleta (transporte e aderência) de partículas e microrganismos patogênicos. Assim sendo, deve-se prosseguir e aprofundar no tema, considerado promissor com base nos resultados ora obtidos.

Com relação às condições experimentais bem como aos parâmetros testados recomenda-se:

a) pH: testar sua influência sobre a eficiência de filtração em uma faixa mais ampla de valores, por exemplo, de 4 a 10;

b) Parâmetros substitutos (microesferas): testar a eficiência de remoção dos filtros para outros tamanhos de microesferas, maiores e menores, representativos de outros microrganismos de interesse sanitário;

c) Microrganismos: testar a remoção de microrganismos, tais como protozoários (oocistos de *Cryptosporidium*, cistos de *Giardia*), bactérias (*Escherichia coli*), vírus (colifagos) e outros; avaliar a eficiência da prata na inativação de microrganismos patogênicos (a ação oligodinâmica);

d) Nanopartículas metálicas: testar outros metais além da prata, tais como ferro e manganês, no recobrimento das superfícies;

e) Testar outros materiais filtrantes, tais como cerâmicos ou de concreto, em matrizes sólidas porosas ou matrizes granulares.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216** - Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público. Rio de Janeiro: 1992.

ABUDALO, R. A., BOGATSU, Y. G., RYAN, J. N., HARVEY, R. W., METGE, D. W., & ELIMELECH, M. Effect of ferric oxyhydroxide grain coatings on the transport of bacteriophage PRD1 and *Cryptosporidium parvum* oocysts in saturated porous media. **Environmental science & technology**, Vol. 39, nº 17, p. 6412-6419, 2005.

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**, Vol. 44, nº 4, p. 1104-1113, 2010.

ALDOM, J.E.; CHAGLA, A.M.. Recovery of *Cryptosporidium* oocysts from water by a membrane filter dissolution method. **Letters Applied Microbiology** nº 20. P. 186-187. 1995.

AMARANTE, H. M. B. D. S., PASQUINI, R., TELLES FILHO, F. D. Q., **Ocorrência do *Cryptosporidium* spp. em indivíduos imunocompetentes e imunodeficientes em Curitiba.** (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Medicina Interna do Setor de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Paraná, Paraná. p. 113. 1992.

AMIRTHARAJAH, A. Some Theoretical and Conceptual Views of Filtration. **Journal American Water Works Association**, Vol. 80, p. 36-46, 1988.

AMBURGEY, J. E. Comparison of conventional and biological filtration for removal of *Cryptosporidium* oocysts from drinking water. **Proc. 2000 AWWA WQTC, Salt Lake City**, 2000.

AMBURGEY, J. E.; AMIRTHARAJAH, A.; ARROWOOD, M. J.; SPIVEY, N. C. *Cryptosporidium* and fluorescent microsphere surrogates removals by conventional and biological Filters. Quality Technology Conference **American Water Works Association Water**, 2001.

AMBURGEY, J. E., AMIRTHARAJAH, A., YORK, M. T., BROUCKAERT, B. M., SPIVEY, N. C., ARROWOOD, M. J. Comparison of Conventional and Biological Filter Performance for *Cryptosporidium* and Microsphere Removal. **Jornal American Water Works Association**, Vol. 97, nº 12, p. 77-91, 2005.

AMBURGEY, J. E. Removal of *Cryptosporidium*-sized polystyrene microspheres from swimming pool water with a sand filter with and without added perlite filter media. **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 137, nº 12, p. 1205-1208, 2011.

APHA, AWWA, e WEF, Standard methods for the examination water and wastewater 21st ed. American public health association, washington, D.C. 2005.

BARUGAHARE, R.; DENNIS, M. M.; BECKER, J. A.; ŠLAPETA J. Detection of *Cryptosporidium molnari* Oocysts from Fish by Fluorescent-Antibody Staining Assays for *Cryptosporidium* spp. Affecting Humans. **Applied and Environmental Microbiology**. Vol. 77, p. 1878-1880, 2011.

BAUDIN, I., & LAÎNÉ, J. M. Assessment and optimization of clarification process for *Cryptosporidium* removal. In: **1998 American Water Works Association Water Quality Technology Conference**. Denver, CO, American Water Works Association. 1998.

BARROS Jr., A. L.. **Avaliação da ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp. em amostras de água superficial e da interfase sedimento - Água do rio Capivari na cidade de Campinas, São Paulo, Brasil.** Dissertação de mestrado. Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas. p. 114. 2011.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Portaria nº 2914**. Brasília, DF, 12 de Dezembro de 2011.

BROWN, T. J., & EMELKO, M. B. Chitosan and metal salt coagulant impacts on *Cryptosporidium* and microsphere removal by filtration. **Water research**, Vol. 43, nº 2, p. 331-338, 2009.

BUSTAMANTE, H. A., RAJ SHANKER, S., PASHLEY, R. M., & KARAMAN, M. E. Interaction between *Cryptosporidium* oocysts and water treatment coagulants. **Water Research**, Vol. 35, nº 13, p. 3179-3189, 2001.

BYRD, T. L., & WALZ, J. Y. Investigation of the interaction force between *Cryptosporidium parvum* oocysts and solid surfaces. **Langmuir**, Vol. 23, nº 14, p. 7475-7483. 2007.

CACCIO, SM. Molecular epidemiology of human cryptosporidiosis. **Parassitologia**, Vol. 47, nº 2, p. 185-192. 2005.

CANTUSIO NETO R.; FRANCO, R.M.B. Ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp. em diferentes pontos do processo de tratamento de água, em Campinas, São Paulo, Brasil. **Higiene Alimentar**, Vol.18, p. 52-59, 2004.

CANTUSIO NETO, R., SANTOS, L.U. DOS, SATO, M.I.Z., FRANCO, R.M.B. Controle de qualidade analítica dos métodos utilizados para a detecção de protozoários patogênicos em amostras de água. **Artigos do Instituto de Biologia**. São Paulo. Vol. 78, p. 169-174, 2011.

CDC, Centers for Disease Control and Prevention, Disponível em: <http://www.cdc.gov/>. Acesso em: 19/01/2013.

CHAVES, E.. **Influência do sílano na resistência à tração de cimentos resinosos unidos a porcelana.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba. São Paulo. p. 99, 1999.

CHEN, M ;FENG, Y ;WANG, X. ;LI, T. ;ZHANG, J. ;QIAN, D. Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, United States, Vol. 23, nº 10, p. 5296-5304, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la700553d>

CHUANG, C.-J.; LI, K.-Y. Effect of coagulant dosage and grain size on the performance of direct filtration. **Separation and Purification Technology**, Vol. 12, nº 3, p. 229-241, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586697000488>

DAI, X.; HOZALSKI, R. M.Effect of NOM and biofilm on the removal of *Cryptosporidium parvum* oocysts in rapid filters. **Water Research**. Vol. 36, p. 3523-3532. 2002.

DAI, X.; HOZALSKI, R. M. Evaluation of microspheres as surrogates for *Cryptosporidium parvum* oocysts in filtration experiments. **Environmental Science & Technology**, United States, Vol. 37, nº 5, p. 1037-1042, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12666938>

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IDEIA - PUCRS. Porto Alegre: 2007. p. 60. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia/microscopia.pdf>

DE LIMA, H. V.; DA SILVA, A. P.; ROMERO, R. E., JACOMINE, P. K. T. Comportamento físico de um argissolo acinzentado coeso no estado do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Vol. 29, nº 1, p. 33-40, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v29n1/23519.pdf>

DI BERNARDO, L.; DANTAS, Â. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. São Carlos: RIMA, 2005.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água.** LDIBE LTDA. São Carlos: 2008.

DI BERNARDO, A. S.; AMIRTHARAJAH, A.; DI BERNARDO, L. Comparação da eficiência de remoção de partículas na filtração direta ascendente e descendente. In: **XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancun.** 2002.

DIAS, G.M.F.; BEVILACQUA, P.D.; BASTOS, R.K.X.; OLIVEIRA, A.A.; CAMPOS, G.M.M. *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. em água de manancial superficial de

abastecimento contaminada por dejetos humano e animal. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Vol. 60, nº 6, p. 1291-1300, 2008.

DUARTE, L. D. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M. D., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISCHER, A. C., ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. Vol. 30, nº 2, p. 3-15, 2003.

DUMÈTRE, A., AUBERT, D., PUECH, P. H., HOHWEYER, J., AZAS, N., & VILLENA, I. Interaction forces drive the environmental transmission of pathogenic protozoa. **Applied and environmental microbiology**, Vol. 78, nº 4, p. 905-912, 2012.

EDZWALD, J. K., & KELLEY, M. B. Control of *Cryptosporidium*: From reservoirs to clarifiers to filters. **Water Science and Technology**, Vol. 37, nº 2, p. 1-8, 1998.

EMELKO, M., HUCK, P., & SLAWSON, R. Design and operational strategies for optimizing *Cryptosporidium* removal by filters. In: **Proceedings of 1999 Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, Denver, CO**. 1999.

EMELKO, M., HUCK, P., DOUGLAS, I. I., & VAN DEN OEVER, J. *Cryptosporidium* and microsphere removal during low turbidity end-of-run and early breakthrough filtration. Proceeding Of Water Quality Technology Conference, **American Water Works Association**, 2000.

EMELKO, M. B., GUEMBEL, K. W., e DOUGLAS, I. P. Assessing *Cryptosporidium* Removal by Filtration using pilot- and full-scale microsphere removal. **AWWA WQTC, Nashville, Tenn**, 2001a.

EMELKO, M. B., GUEMBEL, K. W., e DOUGLAS, I. P. Assessing *Cryptosporidium* Removal by Filtration: Impacts of Seeded Concentration. **AWWA WQTC, Nashville, Tenn**, 2001b.

EMELKO, M. B., HUCK, P. M., & DOUGLAS, I. P. *Cryptosporidium* and microsphere removal during late in-cycle filtration. **Journal-American Water Works Association**, Vol. 95, nº 5, p. 173-182. 2003.

EMELKO, M. B.; HUCK, P. M. Microspheres as surrogates for *Cryptosporidium* filtration. **Journal American Water Works Association**, Denver, Vol. 96, nº 3, p. 94-105, 2004.

EMELKO, M. B.; HUCK, P. M.; COFFEY, B. M. A review of *Cryptosporidium* removal by granular media filtration. **Journal American Water Works Association**, Vol. 97, nº 12, p. 101-115, 2005.

FENG, Y.Y., ONG, S.L., HU, J.Y., SONG, L.F., TAN, X.L., NG, W.J. Effect of particles on the recovery of *Cryptosporidium* oocysts from source water samples of various turbidities. **Applied and Environmental Microbiology**, Vol. 69, p.1898–1903, 2003.

FERNANDES, N. M. G., GINORIS, Y. P., RIOS, R. H. T., & BRANDÃO, C. C. S. Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Vol. 15, nº 4, p. 375-384, 2010.

FERREIRA, M. U., FERREIRA, C. D. S., MONTEIRO, C. A. Tendência secular das parasitoses intestinais na infância na cidade de São Paulo (1984-1996). **Revista Saúde Pública**, Vol. 34, nº 6 Supl, p. 73-82, 2000.

FRANCO, R. M. B.; ROCHA-EBERHARDT, R.; CANTUSIO NETO, R. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in raw water from the Atibaia river, Campinas, Brazil. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, Vol. 43, nº 2, p. 109-111, 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0036-46652001000200011&script=sci_arttext

FRANCO, R. M. B. Protozoários de veiculação hídrica: relevância em saúde pública. **Revista Panamericana de Infectología**. Vol. 9, p. 36-43, 2007.

FRANCO, R. M. B.; BRANCO, N.; LEAL, D. A. G. Parasitologia ambiental:métodos de concentração e detecção de *Cryptosporidium spp.* e *Giardia spp.* em amostras de água. **Revista de Patologia Tropical**. Vol. 41, p. 119-135, 2012a.

FRANCO, R. M. B., HACHICH, E. M., SATO, M. I. Z., NAVEIRA, R. M. L., SILVA, E. C., CAMPOS, M. M. C., CANTUSIO NETO, R., CERQUEIRA, D. A., BRANCO, N., LEAL, D. A. G.. Avaliação da performance de metodologias de detecção de *Cryptosporidium spp.* e *Giardia spp.* em água destinada ao consumo humano, para o atendimento às demandas da Vigilância em Saúde Ambiental no Brasil. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, Vol. 21, nº 2, p.233-242. 2012b.

FRICKER, C.R; CRABB, J.H. Waterborne Cryptosporidiosis: Detection Methods and Treatment Options. **Advances in Parasitology**, Vol. 40, p.242-278, 1998.

GOTTINGER, A. M., BHAT, S. V., MCMARTIN, D. W., & DAHMS, T. E. Fluorescent microspheres as surrogates to assess oocyst removal efficacy from a modified slow sand biofiltration water treatment system. **Journal of Water Supply: Research & Technology-AQUA**, Vol. 62, nº 3, 2013.

HELLER, L. Saneamento e saúde. Brasília: Organização pan-americana da saúde - OPAS; 1997.

HSU, B. M., HUANG, C., HSU, Y. F., & JIANG, G. Y.. Evaluation of two concentration methods for detecting *Giardia* and *Cryptosporidium* in water. **Water Research**, Vol. 35. nº 2. p. 419-424. 2001a.

HSU, B. M., HUANG, C., & PAN, J. R. Filtration behaviors of giardia and *Cryptosporidium*—ionic strength and pH effects. **Water research**, Vol. 35, nº 16, p. 3777-3782, 2001b.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**, Brasil, Capítulo – Água doce, p. 83-92 2010.

JANJAROEN, D., LIU, Y., KUHLENSCHMIDT, M. S., KUHLENSCHMIDT, T. B., & NGUYEN, T. H. Role of divalent cations on deposition of *Cryptosporidium parvum* oocysts on natural organic matter surfaces. **Environmental Science & Technology**, Vol. 44, nº 12, p. 4519-4524, 2010.

JEX, A. R., SMITH, H. V., MONIS, P. T., CAMPBELL, B. E., & GASSER, R. B.. *Cryptosporidium*—Biotechnological advances in the detection, diagnosis and analysis of genetic variation. **Biotechnology advances**, Vol. 26. nº 4, p. 304-317. 2008.

KNAPPETT, P. S., EMELKO, M. B., ZHUANG, J., & MCKAY, L. D.. Transport and retention of a bacteriophage and microspheres in saturated, angular porous media: Effects of ionic strength and grain size. **Water Research**, Vol. 42, nº 16, p. 4368-4378, 2008.

KELLEY, M., WARRIER, P., BROKAW, J., BARRETT, K., & KOMISAR, S. A study of two US Army installation drinking water sources and treatment systems for the removal of Giardia and Cryptosporidium. In: **Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association, Denver, CO**. 1995

LACORTE, J. G.; ESTÁCIO, M.; LOURES, J. C. Resistência do vírus da gripe à ação oligodinâmica da prata. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, Vol. 53, nº 2, p. 537-544, 1955.

LALUEZA, P., MONZÓN, M., ARRUEBO, M., & SANTAMARÍA, J. Bactericidal effects of different silver-containing materials. **Materials Research Bulletin**, Vol. 46, nº 11, p. 2070-2076, 2011.

LECHEVALLIER, M. W., NORTON, W. D., & LEE, R. G. Occurrence of *Giardia* and *Cryptosporidium* spp. in surface water supplies. **Applied and Environmental Microbiology**, Vol. 57, nº 9, p.2610-2616. 1991.

LECHEVALLIER, M. W., & NORTON, W. D.. Examining relationships between particle counts and Giardia, Cryptosporidium, and turbidity. **Journal-American Water Works Association**, Vol. 84, nº 12, p. 54-60, 1992.

LYTLE, D. A., JOHNSON, C. H., & RICE, E. W. A systematic comparison of the electrokinetic properties of environmentally important microorganisms in water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Vol. 24, nº 2, p. 91-101, 2002.

MACHADO, E. C. L., STAMFORD, T. L. M., MACHADO, E. H. L., SOARES, D. S. ALBUQUERQUE, M. N. L. Ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* spp. em águas superficiais na região metropolitana de Recife-PE. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Vol. 61, nº 6, p. 1459-1462, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-09352009000600031&script=sci_arttext

MANGINI, A. C. S. DIAS, R. M. D. S., GRISI, S. J. F. E. I., ESCOBAR, A. M. U., TORRES, D. M. A. G. V., ZUBAIZILDA P. R., QUADROS, C., M. S. CHIEFFI, P. P. Parasitismo por *Cryptosporidium* spp. em crianças com diarreia aguda. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, Vol. 34, nº 4, p. 341-345, 1992. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0036-46651992000400012&nrm=iso&tlng=pt

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na bancada do químico. **Química Nova**. São Paulo. Vol. 35, p. 1434-1446, 2012.

MCCUIN, R. M., & CLANCY, J. L. Modifications to United States Environmental Protection Agency methods 1622 and 1623 for detection of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in water. **Applied and environmental microbiology**, Vol. 69, nº 1, p. 267-274, 2003.

MOHANRAM, A., RAY, C., HARVEY, R. W., METGE, D. W., RYAN, J. N., CHOROVER, J., & EBERL, D. D. Comparison of transport and attachment behaviors of *Cryptosporidium parvum* oocysts and oocyst-sized microspheres being advected through three mineralogically different granular porous media. **Water research**, Vol. 44, nº 18, p. 5334-5344, 2010.

MORGAN, UM, SARGENT, KD, DEPLAZES, P., FORBES, DA, SPANO, F., HERTZBERG, H.. E THOMPSON, RCA. Caracterização molecular de *Cryptosporidium* a partir de vários hospedeiros. **Parasitologia**, Vol. 117, nº 1, p. 31-37, 1998.

NASCIMENTO, M.F. **Remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por meio da Filtração Direta Ascendente em areia: avaliação em escala piloto**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, P. 149, 2009.

NIEMINSKI, E. C., & ONGERTH, J. E. Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration. **Journal-American Water Works Association**, Vol. 87, nº 9, p. 96-106, 1995.

OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment. **Environmental science & technology**, United States, Vol. 42, nº 3, p. 927-933, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es071268u>

ONGERTH, J. E. The Concentration of *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water-The Role and Importance of Recovery Efficiency. Vol. 47. nº 7. p. 2479-2488. **Water Research**, 2013.

ONGERTH, J. E., & PECORARO, J. P. Electrophoretic mobility of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts. **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 122, nº 3, p. 228-231, 1996.

ONU, ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2013. Disponível em: <http://www.onu.org.br>. Acesso em: 07 de janeiro 2013.

PAL, S., TAK, Y. K., & SONG, J. M.. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, Vol. 73, nº 6, p. 1712-1720, 2007.

PAZ, M. G. A. D., ALMEIDA, M. F. D., & GÜNTHER, W. M. R Diarrhea in children and sanitation and housing conditions in periurban areas in the city of Guarulhos, SP. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, Vol. 15, nº 1, p. 188-197, 2012.

PHILIPPI JR, Arlindo. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. **Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável**, 2005.

PLUMMER, J. D., EDZWALD, J. K., & KELLEY, M. B. Removing *Cryptosporidium* by dissolved-air flotation. **Journal American Water Works Association**, Vol. 87, nº 9, p. 85-95, 1995.

PROSAB - Programa de pesquisa em saneamento básico. DI BERNARDO, L., **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. São Carlos: RiMa, 2003. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/prosab/produtos.htm>

RAZZOLINI, M. T. P.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos na saúde das deficiências de acesso a água. **Saúde soc**, Vol. 17, nº 1, p. 21-32, 2008.

RODRIGUES, E. C. D. S. **Síntese de magnetita e ação antibacteriana do Ag₂O em matriz de alginato magnético**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física., Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. p. 112, 2011.

SAUCH, J. F. Use of immunofluorescence and phase-contrast microscopy for detection and identification of *Giardia* cysts in water samples. **Applied and environmental microbiology**, Vol. 50, nº 6, p. 1434-1438. 1985.

SHAW, K.; WALKER, S.; KOOPMAN, B. Improving filtration of *Cryptosporidium*. **Journal American Water Works Association**, Denver, Vol. 92, nº 11, p. 103-103, 2000.

SILVA, C. F. D. **Remoção de oocistos e de indicadores físicos de *Cryptosporidium parvum* em águas de abastecimento por meio da decantação estudo em escala piloto.** 2008. p. 132 (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SMITH, H. V.; NICHOLS, R. A. B. *Cryptosporidium*: Detection in water and food. **Experimental Parasitology**, United States, Vol. 124, nº 1, p. 61-79, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014489409001520>

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto 2011.** www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=101. Acesso em: 26 de Agosto de 2013.

SWERTFEGER, J., METZ, D. H., DEMARCO, J., BRAGHETTA, A., & JACANGELO, J. G. Effect of filter media on cyst and oocyst removal. **Journal-American Water Works Association**, Vol. 91, nº 9, p. 90-100, 1999.

TEIXEIRA, J. C., GOMES, M. H. R., DE SOUZA, J. A.. Associação entre cobertura por serviços de saneamento e indicadores epidemiológicos nos países da América Latina: estudo com dados secundários. **Revista Panam Salud Publica**, Vol. 32, nº 6, p. 419, 2012.

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**, Vol. 38, nº 22, p. 5932-5938, 2004.

TUFENKJI, N., DIXON, D. R., CONSIDINE, R., DRUMMOND, C. J. Multi-scale *Cryptosporidium*/sand interactions in water treatment. **Water Research**, Vol. 40, nº 18, p. 3315-3331, 2006.

TUFENKJI, N. Modeling microbial transport in porous media: Traditional approaches and recent developments. **Advances in Water Resources**, Vol. 30, nº 6, p. 1455-1469, 2007.

TZIPORI, S., WARD, H. Cryptosporidiosis: biology, pathogenesis and disease. *Microbes and Infection*, **Microbes and Infection**, Vol. 4, nº 10, p. 1047-1058, 2002.

USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **National primary drinking water regulations: interim enhanced surface water treatment, final rule.** Environmental protection Agency - 821-R-01-025.

USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Method 1623: *Cryptosporidium* and *Giardia* in water by filtration/IMS/FA.** Washington - DC, Abril, 2001.

USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Method 1623: *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water by Filtration/IMS/FA EPA-815-R-05-002.:** p. 76. 2005.

USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Method 1623.1: Cryptosporidium and Giardia in Water by Filtration/IMS/FA. EPA-816-R-12-001**, 2012.

VALENCIA, J. A. **Teoria y practica de la prurificacion del agua**. Asociacion Colombiana de ingebieria y ambiental - ACODAL, Colombia, p. 684. 1992.

VESEY, G.; SLADE, J.S.; BYRNE, M.; SHEPHERD, K.; DENNIS, P.J.; FRICKER, C.R. A new method for the concentration of *Cryptosporidium* oocysts from water. **Journal Applied Bacteriol.** Vol. 75, p. 82-86, 1993.

WEST, T., DANIEL, P., MEYERHOFER, P., DEGRACA, A., LEONARD, S., & GERBA, C. Evaluation of *Cryptosporidium* removal through high-rate filtration. In: **Proceedings AWWA Annual Conference**, p. 493-504. June. 1994.

WHITMORE, T. N.; CARRINGTON, E. G. Comparison of methods for recovery of *Cryptosporidium* from water. **Water science and technology**, Vol. 27, nº 3-4, p. 69-76, 1993.

XIAO, L.. Molecular epidemiology of cryptosporidiosis: an update. **Experimental parasitology**. Vol. 124, nº 1, 80-89, 2010.

XIAO, L., & FAYER, R.. Molecular characterization of species and genotypes of *Cryptosporidium* and Giardia and assessment of zoonotic transmission. **International journal for parasitology**, Vol. 38, nº 11, 1239-1255. 2008.

XU, G.; FITZPATRICK, C.; DENG, L. Effects of filtration temperature, humic acid level and alum dose on *Cryptosporidium* sized particle breakthrough. **Water Science & Technology**, Vol. 54, nº 11-12, p. 353-361, 2006.