

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO VISANDO À REMOÇÃO DO  
FÁRMACO ÁCIDO MEFENÂMICO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO ASSOCIADA  
À ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Luna Monteagudo de Campos

Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi

Rio Claro (SP)

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

LUNA MONTEAGUDO DE CAMPOS

TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO VISANDO À  
REMOÇÃO DO FÁRMACO ÁCIDO MEFENÂMICO VIA  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO ASSOCIADA À ADSORÇÃO  
COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP

2016

628.1 Campos, Luna Monteagudo de  
C198t Tratamento de água de abastecimento visando à remoção do fármaco ácido mefenâmico via flotação por ar dissolvido associada à adsorção com carvão ativado em pó / Luna Monteagudo de Campos. - Rio Claro, 2016  
49 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (Engenharia ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Rodrigo Braga Moruzzi

1. Abastecimento de água. 2. Tratamento de água. 3. Ácido mefenâmico. 4. Flotação por ar dissolvido. I. Título.

LUNA MONTEAGUDO DE CAMPOS

TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO VISANDO À  
REMOÇÃO DO FÁRMACO ÁCIDO MEFENÂMICO VIA  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO ASSOCIADA À ADSORÇÃO  
COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio  
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho, para obtenção do grau de  
Engenheiro Ambiental.

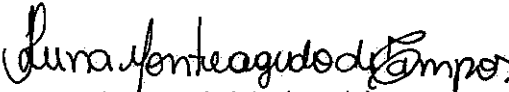
Comissão Examinadora

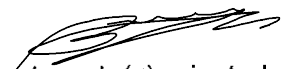
Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi (orientador)

Prof. Dr. Fabiano Tomazini, da Conceição

Prof. Dr. André Luiz de Oliveira

Rio Claro, 30 de outubro de 2016.

  
Assinatura do(a) aluno(a)

  
assinatura do(a) orientador(a)

*Dedico este trabalho a minha amada mãe, Marisol,  
verdadeiramente o maior exemplo que tive. Amor além da vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pela dádiva da vida, por renovar a cada dia a minha fé, força e disposição. Obrigada por permitir que eu vivenciasse a deliciosa sensação que é se formar.

O agradecimento mais especial vai para a minha mãe, Marisol, verdadeiro significado de anjo na Terra. Se hoje sou Engenheira Ambiental, é porque tive a imensa sorte de ser a sua filha. Obrigada por me apoiar e viver comigo os meus sonhos, você é **DEMAIS!**

Ao meu pai pela sua paciência e ensinamentos ao longo destes anos e por apresentar o meu time de coração, o grande Palmeiras.

A minha irmã, Milena, que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades. Obrigado por contribuir com tantos ensinamentos, tantas palavras de força e ajuda. Espero um dia chegar ao seu nível.

Ao meu irmão Eduardo, meu espelho de inteligência, dedicação e força para alcançar os nossos sonhos.

A minha querida cunhada, Val, pelo carinho e amizade durante estes anos.

A Instituição que me deu oportunidade de vivenciar anos felizes e de muito aprendizado além de participar do processo do meu intercâmbio na tão amada MSU.

Aos meus mestres do curso por compartilharem os seus conhecimentos, e em especial ao meu orientador Rodrigo Moruzzi, pelo seu carinho ao lecionar, disponibilidade e pelo acompanhamento exercido durante a execução deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer as minhas queridas amigas que pude conhecer na Unesp. Fe, Gi e Vic obrigada por fazerem dos meus dias mais leves e alegres, família Rawr estará sempre no meu coração. Salles, obrigada pelos anos de amizade, cumplicidade e risadas fáceis.

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo, nos momentos serenos e/ou apreensivos, fizeram ou fazem parte da minha vida, mas a todos aqueles que estiveram presentes nesta caminhada, muito obrigada!

“Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque nos vão ajudando na construção, outras porque nos apresentam projetos de sonho e outras ainda porque nos desafiam a construí-los”.

“Ganhamos força, coragem e confiança a cada experiência em que verdadeiramente paramos para enfrentar o medo.” (Eleanor Roosevelt)

## RESUMO

A pesquisa visou investigar as condições adequadas de coagulação e floculação utilizando a técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) associado à aplicação do carvão ativado em pó (CAP) para a remoção do fármaco Ácido Mefenâmico (MEF). Mais especificadamente, o estudo experimental consistiu de ensaios em bancada onde foram verificadas as dosagens mais adequadas do coagulante e pH de coagulação assim como foi analisado o efeito da recirculação e da velocidade no processo de flotação, objetivando a remoção do fármaco associado ao CAP. Foram investigadas dosagens de 10 a 16 mg  $Al^{3+}/L$  para as taxas de recirculação de 10%, 15% e 20% e velocidades de flotação que variaram entre 8 a 20 cm/min. O processo de FAD mostrou-se eficiente, até certo ponto, na separação do CAP, usado na adsorção do MEF, no tratamento de água. Verificou-se que a dosagem do coagulante, pH da amostra, taxa de recirculação e velocidade de flotação influenciam substancialmente os índices de eficiência de remoção do fármaco. Os melhores resultados encontrados foram para a dosagem de 10 mg  $Al^{3+}/L$ , atingindo a maior porcentagem de remoção de turbidez, no valor de 68%, para as condições de taxa de recirculação de 10% e velocidade de flotação de 20 cm/min.

**Palavras-chave:** Tratamento de água. Ácido Mefenâmico. Flotação por ar dissolvido.

## **ABSTRACT**

The present study aimed to investigate the proper conditions of coagulation and flocculation using dissolved air flotation (DAF) associated with the application of activated carbon powder (ACP) to remove the drug Mefenamic Acid. More specifically, the study performed tests, in bench scale, to find the most appropriate dosages of coagulant and coagulation pH as well as it were observed the effect of air recirculation and flotation speed, aiming the CAP removal. Coagulant dosages were investigated from 10 to 16 mg Al<sup>3+</sup>/L in different recirculation rates (10%, 15% and 20%) and flotation speeds ranging between 8 to 20 cm/min. The DAF process has proved to be, to some extent, efficient, in CAP separation. It was found that coagulant dosage, pH of the sample, air recirculation rate and speed flotation substantially influence the drug removal efficiency indices. The best results were found for the dosage of 10 mg Al<sup>3+</sup>/L, reaching a higher percentage of removal turbidity (68%) for recirculation rate conditions of 10% and the flotation speed of 20 cm/min.

**Keywords:** Water treatment. Mefenamic Acid. Dissolved air flotation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático.....	13
Figura 2: Estrutura molecular do ácido mefenâmico ( $C_{15}H_{15}NO_2$ ).....	18
Figura 3: Fluxograma com as etapas de flotação por ar dissolvido.....	26
Figura 4: Fluxograma esquemático das Fases I, II e III.....	30
Figura 5: Equipamento Jarteste disponível no LATARE – UNESP/Rio Claro .....	33
Figura 6: Equipamento Flotatesto disponível no LATARE – UNESP/Rio Claro .....	34
Figura 7: Momento em que as bolhas de ar são liberadas.....	35
Figura 8: Diagrama de Coagulação.....	37
Figura 9: Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=10% .....	40
Figura 10: Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=15% .....	40
Figura 11: Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=20% .....	41
Figura 12: Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 8 cm/min .....	42
Figura 13: Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 12 cm/min .....	42
Figura 14: Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 16 cm/min .....	43
Figura 15: Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 20 cm/min .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre bolhas de diferentes tamanhos .....	28
Tabela 2: Relações obtidas na dosagem mais adequada de coagulantes durante o processo de floculação.....	36
Tabela 3: Resultado residual de turbidez para dosagem de 10 mg Al <sup>3+</sup> /L .....	38
Tabela 4: Resultado residual de turbidez para dosagem de 12 mg Al <sup>3+</sup> /L .....	38
Tabela 5: Resultado residual de turbidez para dosagem de 14 mg Al <sup>3+</sup> /L .....	39
Tabela 6: Resultado residual de turbidez para dosagem de 16 mg Al <sup>3+</sup> /L .....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATM	Unidade de Medida da Pressão Atmosférica
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
$C_{sat}$	Concentração de Saturação
E	Eficiência na Câmara de Saturação
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
H	Constante da Lei de Henry
$K_a$	Constante Ácida
$K_{ow}$	Coefficiente de Partição da Água
LATARE	Laboratório de Tratamento e Reuso de Água e Efluentes
MEF	Mefenâmico
P	Pressão Absoluta
$pK_a$	Constante de Ionização
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
pH	Potencial Hidrogeniônico
q	Vazão da Água Clarificada e Pressurizada
Q	Vazão da Unidade de Flotação
R	Taxa de Recirculação
TON	Toneladas

## SUMÁRIO

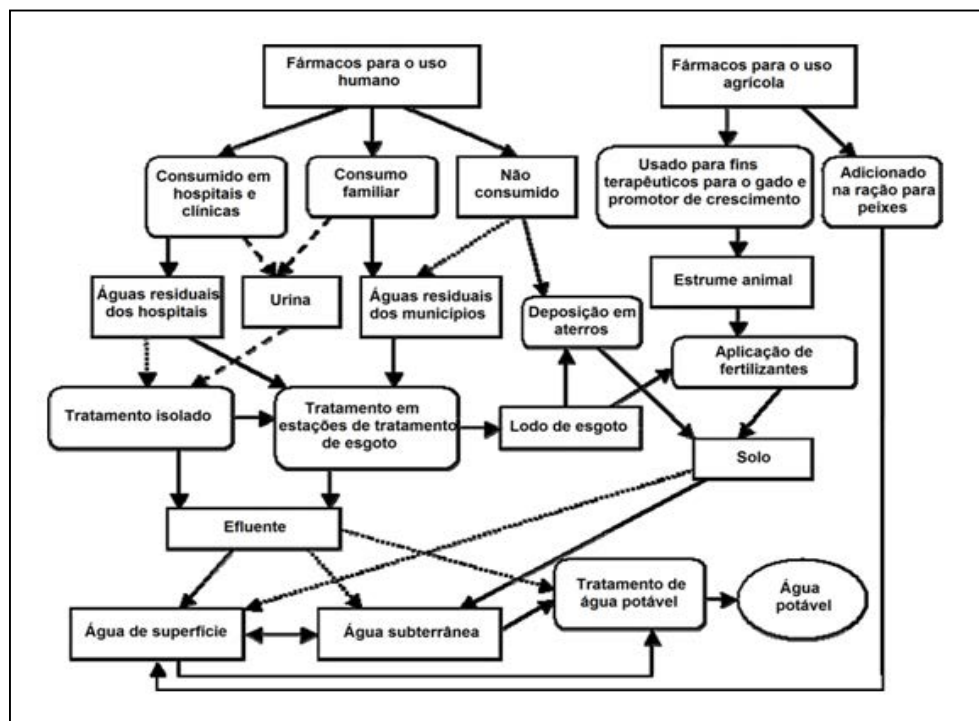
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Fármaco Ácido Mefenâmico: Caracterização e Efeitos Ambientais</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2 Técnicas de Tratamento</b> .....	<b>19</b>
3.2.1 <i>Asorção em Carvão Ativado em Pó (CAP)</i> .....	19
3.2.2 <i>Processo de Coagulação/Floculação</i> .....	20
3.2.3 <i>Processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)</i> .....	22
3.2.4 <i>Principais Parâmetros Envolvidos no Processo de FAD</i> .....	24
3.2.4.1 <i>Pressão na Câmara de Saturação e Geração de Bolhas</i> .....	24
3.2.4.2 <i>Taxa de Recirculação</i> .....	26
3.2.4.1 <i>Taxa de Aplicação Superficial e Velocidade Ascensional</i> .....	27
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1 Determinação do Comportamento do Fármaco em Solução Aquosa (Fase I)</b> ..	<b>30</b>
4.1.1 <i>Determinação do Ponto de Carga Zero</i> .....	31
4.1.2 <i>Determinação do Número de lodo</i> .....	32
<b>4.2 Determinação da Dosagem Mais Adequada de Coagulante (Fase II)</b> .....	<b>32</b>
<b>4.3 Efeito da Recirculação e da Velocidade de Flotação (Fase III)</b> .....	<b>34</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria farmacêutica é a que mais contribui para o aumento dos contaminantes emergentes nas águas para consumo. Isto se deve ao crescente aumento da automedicação e do uso de medicamentos hormonais, que não são absorvidos em sua totalidade pelo organismo.

Visto que medicamentos são desenvolvidos para manterem suas propriedades químicas de modo a servirem a seu propósito terapêutico, eles apresentam-se como substâncias significativamente persistentes no meio ambiente (MULROY, 2001) e atingem esgoto, solo e águas superficiais ou subterrâneas, retornando ao consumo humano através da água potável, conforme mostra Figura 1.

**Figura 1:** Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático.



Fonte: IKETA (2006)

Um balanço realizado entre as concentrações de fármacos na entrada e saída das plantas de tratamento de esgotos revela que durante o tratamento do esgoto nem

todos os fármacos são completamente removidos (TERNES, 1998). A consequência disso é que estes fármacos estão sendo encontrados em águas superficiais.

Pesquisas no campo de análises químicas foram realizadas em vários países comprovando a existência de fármacos em concentrações de nanogramas por litro (ng/L) a microgramas por litro ( $\mu\text{g/L}$ ) no meio ambiente.

A preocupação ambiental que surge com esses compostos, não é com uma contaminação aguda e pontual, uma vez que estes são encontrados em baixa concentração no meio ambiente. O problema enfrentado diz respeito a uma toxicidade crônica, uma vez que estes compostos estão sempre presentes no meio, podendo levar a alterações nos corpos aquáticos ao longo do tempo (ZHANG et al., 2008).

O fármaco “Ácido Mefenâmico”, de nome comercial “Ponstan®”, é um agente não-esteróide, com atividade anti-inflamatória, analgésica e antipirética. Segundo o fabricante, LABORATÓRIOS PFIZER LTDA. (2011), “após uma dose (500 mg) oral, 52% a 67% da mesma é recuperada na urina sob a forma inalterada ou sob forma de um dos dois metabólitos do ácido. Após três dias de tratamento, de 20% a 25% da dose administrada é eliminada nas fezes, principalmente como metabólito II não-conjugado”. O fato do ácido MEF não ser totalmente metabolizado, leva ao seu depósito no meio ambiente.

A provável explicação para isto é que a maioria dos fármacos não é facilmente biodegradável, tal como apresentado por Halling-Sorensen (1998) e, portanto, não são eficientemente removidos por processos convencionais de tratamento. Tal fato também foi comprovado por outros autores (Castiglioni et al., 2006; Ghiseli, 2006, etc.).

A flotação por ar dissolvido é um processo de separação sólido/líquido no qual microbolhas de ar (10-120 micrômetros) são aplicadas, visando à agregação a flocos previamente formados. Tais agregados formam uma unidade de menor massa específica relativa, emergindo a superfície e assim propiciando sua separação.

A eficiência do processo de FAD depende de vários aspectos relacionados ao pré-tratamento, ao projeto das unidades e da sua operação. Dentre eles podem-se mencionar: coagulação/floculação; frequência e efetividade de choques, distribuição de tamanho de flocos e microbolhas, tempo de detenção hidráulica, velocidade de flotação,

porcentagem de recirculação de água saturada com ar atmosférico, entre outros aspectos (Moruzzi e Reali, 2010).

Nesse sentido, visando aprimorar as técnicas para a remoção do fármaco Ácido MEF, o estudo de novas tecnologias surge como alternativa aos processos convencionais de tratamento.

## **2 OBJETIVOS**

Investigar em escala laboratorial o desempenho do processo de flotação por ar dissolvido na remoção do carvão ativado em pó, o qual pode ser usado na adsorção do fármaco Ácido Mefenâmico presente em água destinada ao abastecimento público.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Fármaco Ácido Mefenâmico: Caracterização e Efeitos Ambientais

É sabido que a produção de medicamentos é essencial para a manutenção da vida na Terra. Porém, a permanência de resíduos de fármacos no meio ambiente acarreta em efeitos adversos nos organismos aquáticos e terrestres pelo fato das Estações de Tratamento de Água (ETAs) não possuírem um tratamento eficaz para a remoção destes compostos remanescentes.

Ainda pouco se sabe sobre o destino e o comportamento dessas substâncias no ambiente aquático, assim como não está exatamente claro quais organismos são afetados e em que grau. Adicionalmente pouco se sabe também sobre as reais concentrações dos compostos farmacêuticos e dos seus metabólitos em águas superficiais, já que dependem de diversos fatores: da fração excretada para as águas residuais, da remoção e/ou degradação dos compostos durante os processos de tratamento de águas residuais, do volume de massa de água receptora, dos processos de degradação no meio ambiente e da quantidade consumida, (LAAK et al., 2010).

Atualmente, estudos demonstraram que vários compostos químicos presentes no meio ambiente são responsáveis pelas perturbações no sistema endócrino (hormonal) de organismos humanos e animais, conhecidos como perturbadores endócrinos. Dentre esse grupo de substâncias estão os estrogênios e contraceptivos. Alguns pesquisadores propuseram que, dependendo da dose e do tempo de exposição, é possível que essas substâncias estejam relacionadas com doenças como câncer de mama, testicular e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade masculina (TERNES et al., 1999).

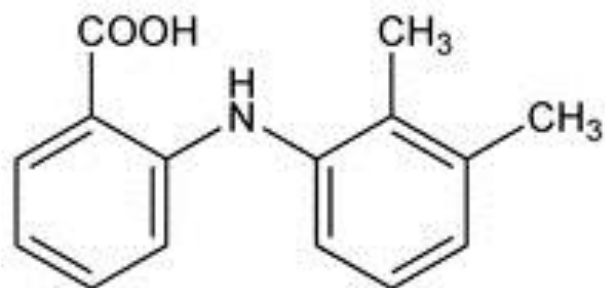
Pelo fato da persistência destes compostos no meio ambiente, diversos estudos têm sido conduzidos, com objetivo de desenvolver técnicas e processos de remoção, visando à redução de impactos decorrentes da presença destes compostos químicos. Wuersch et al. (2005) observaram que a taxa de remoção do ácido mefenâmico em ETEs na Suíça varia de 28 a 74%, sendo que o tratamento biológico elimina de 30 a 50% e o tratamento físico-químico remove de 21 a 36%. Os autores concluíram, ainda,

que a eficiência da remoção está condicionada às condições climáticas, sendo que, em condições de mau tempo, a remoção variou de 16 a 69% e, nos períodos de verão, a eficiência foi de 38 a 58%.

O ácido mefenâmico (princípio ativo do medicamento Ponstan®), derivado do ácido fenâmico, possui fórmula molecular  $C_{15}H_{15}O_2N$  e a fórmula estrutural mostrada na Figura 2. O ácido mefenâmico é indicado em caso de dores musculares, traumáticas, cefaleias, dores pós-parto, pós-operatório, entre outros.

O ácido MEF é um pó cristalino branco, de peso molecular igual a 241,29 g/mol, temperatura de fusão igual a 230°C e solubilidade em água de 20 ppm (AL-QAIM et al. 2014). Sua constante ácida  $K_a$  é igual a  $7,94 \times 10^{-5}$  ( $pK_a = 4,2$ ) e o coeficiente de partição octanol-água ( $k_{ow}$ ) é de 5,1, o que indica uma hidrofobicidade média (LIMA, 2014).

**Figura 2:** Estrutura molecular do ácido mefenâmico ( $C_{15}H_{15}NO_2$ ).



Fonte: Extraído de The Merck Index (2013).

O fármaco Ácido MEF é altamente insolúvel em água e sua taxa de dissolução é baixa (PATIL et al., 2010).

Gilpin e Zhou (2005) afirmam que a dissolução em água, com valor de pH de 7,1, a 25°C e 37°C é de 40 e 80  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente.

A solubilidade aumenta à medida que o pH da água é elevado e também com a adição de co-solvente ou surfactantes, sendo esses mais eficazes, pois facilitam a liberação do fármaco na interface sólido/líquido (PATIL et al. 2010).

## 3.2 Técnicas de Tratamento

### 3.2.1 Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP)

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, há a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, a qual é chamada de adsorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (CIOLA, 1981).

De acordo com Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

E este processo é possível devido a alguns tipos de forças químicas existentes, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals.

A adsorção utilizando carvão ativado em pó (CAP) tem sido a alternativa adotada mais amplamente pelas ETAs (SNOEYINK, 1990), incluindo as brasileiras. O CAP pode ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações (DONATI et al, 1994; BRASIL, 2004; BRASIL; BRANDÃO, 2005).

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão ativado (C.A) sendo de larga aplicações através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998).

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de

Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005).

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com ânions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (JANKOWSKA, et al. 1991).

Uma das características incomparável do carvão é a elevada área superficial interna localizada dentro da rede de poros estreitos onde ocorre o processo de adsorção. As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. O tamanho e a forma destes poros influenciam a seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular, (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

### *3.2.2 Processo de Coagulação/Floculação*

O processo de coagulação/floculação tem sido bastante utilizado no tratamento de água de abastecimento e de efluentes industriais, tanto como na etapa de pré-tratamento como na etapa de tratamento terciário.

A coagulação pode ser definida como um processo de desestabilização de colóides ou partículas e a floculação como um processo de agregação e neutralização, porém, geralmente esses processos ocorrem simultaneamente, donde vem à denominação de processo de coagulação-floculação (FERREIRA, 2003). A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para agregarem colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e em seguida removidos (LICSKÓ, 1997; KAWAMURA, 1996).

O processo de coagulação/floculação com posterior sedimentação propicia a remoção de cor e turbidez do efluente a ser tratado.

De acordo com Pavanelli (2001) os principais mecanismos que atuam na desestabilização de partículas coloidais durante o processo de coagulação são: a) compressão da camada difusa, b) adsorção e neutralização de cargas, c) varredura, d) adsorção e formação de pontes.

a) Compressão da camada difusa

Concentrações elevadas de íons positivos e negativos acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, e assim, as forças de Van der Waals se tornam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.

b) Adsorção e neutralização de cargas

Ao adicionar coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-colóide e colóide-solvente. Se essas espécies possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, haverá desestabilização dos mesmos causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às da dupla camada. (FURLAN, 2008)

c) Varredura

Neste item, não há relação estequiométrica entre a dosagem de coagulante e a concentração dos colóides. Dependendo da quantidade de coagulante, pH da mistura e concentração de alguns íons poderá haver formação de precipitados que adsorvem as partículas dissolvidas e que envolvem as coloidais. Os flocos gerados a partir desse mecanismo costumam ser maiores, e assim, sedimentando-se com maior facilidade.

d) Adsorção e neutralização de cargas

Este mecanismo ocorre por intermédio da utilização de compostos orgânicos sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes; pode apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas grandes cadeias moleculares, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros. (FURLAN, 2008)

No que se refere aos agentes de coagulação, os sais de alumínio são amplamente utilizados. Segundo SILVA (1999) o sulfato de alumínio, é fácil de

transportar e manejar apresenta custo reduzido e é produzido em diversas regiões do Brasil. A coagulação com este coagulante é geralmente efetiva na faixa de pH entre 5,0 a 8,0. Os flocos resultantes da coagulação com sulfato de alumínio são essencialmente de natureza inorgânica, portanto, o lodo não entra em decomposição biológica, isto é, não é biodegradável, dificultando sua disposição final. Além disso, apresenta um lodo gelatinoso e volumoso (SANTOS FILHO & SANTA RITA, 2002).

Quando o alumínio é adicionado na água e hidrolisa, há a formação de um grande número de espécies monoméricas, e possíveis espécies poliméricas. A maior parte desses produtos encontra-se em equilíbrio com o precipitado sólido de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Estas espécies hidrolisadas podem ainda incluir compostos de alumínio polinucleares. A natureza dos produtos formados é afetada pelo pH de origem da água, alcalinidade, temperatura, outras partículas, matéria orgânica, dosagem de coagulante e pH de coagulação (AMIRTHARAJAH, 1990).

A eficiência do processo de coagulação está diretamente relacionada com o binômio pH – dosagem de coagulante, sendo que, uma vez adicionada uma quantidade de coagulante necessário para que o sistema coloidal seja desestabilizado, o pH de coagulação deve ser ajustado, seja com base ou ácido (FILHO, 1996).

Os diagramas de coagulação são ferramentas generalizadas para previsão das condições químicas em que a coagulação pode ocorrer. Por meio dos diagramas, pode-se definir a dosagem do coagulante, o melhor valor de pH de coagulação para remoção de turbidez e cor e a seleção do dispositivo de mistura rápida (AMIRTHARAJAH, 1990).

O diagrama de coagulação é específico para cada coagulante e para cada água bruta em que é empregado. Consiste na sobreposição do diagrama de solubilidade do coagulante com as condições químicas em que a coagulação ocorre, avaliadas por meio de teste de jarros, onde se variam a dosagem do coagulante aplicado e o valor do pH de coagulação (SANTOS, 2011).

### *3.2.3 Processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)*

Dentre os processos de flotação existentes, a flotação por ar dissolvido (FAD) é uma das configurações mais estudadas visando o tratamento de águas residuárias e águas de abastecimento, tendo sua aplicação mais expressiva no tratamento de águas

que apresentem elevada concentração algal, cor elevada e turbidez relativamente baixa. Além de ser considerada uma alternativa de substituição às unidades de sedimentação, a FAD se destaca por possibilitar maior eficiência na etapa de filtração, quando aplicado como um sistema de pré-tratamento, uma vez que permite a redução da carga de material suspenso, aumentando, dessa forma, as carreiras de filtração (CORAL, 2009).

Flotação é uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão de partículas. Com isso, verifica-se que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva. O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (DESOUSA et al., 2003).

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

A flotação sob pressão ou flotação pressurizada é a mais utilizada e considerada o processo de FAD mais vantajoso para o tratamento de água, uma vez que permite um melhor controle sobre a produção de bolhas de ar, aspecto relacionado com a diferença entre a pressão de saturação e a pressão atmosférica. Além disso, não promove elevada agitação da massa líquida e emprega elevadas taxas de aplicação superficial, reduzindo, dessa forma, o tempo de detenção e o custo do investimento (ASSIS, 2006).

Assim como para a sedimentação, a adequação dos processos de coagulação e floculação é um fator que exerce influência expressiva na clarificação da água por meio da flotação por ar dissolvido. As condições ótimas de coagulação para este processo

envolvem a utilização de dosagens de coagulante inferiores às aquelas aplicadas na sedimentação, uma vez que a flotação não necessita de flocos com grandes dimensões para serem removidos, não sendo necessária a adição de polímeros para melhorar a eficiência da floculação (SCHOFIELD, 2001). No entanto, segundo o autor, a utilização de dosagens altas de coagulante acarreta na formação de flocos pesados, com maior tendência à sedimentação, o que compromete a eficiência do sistema de flotação.

Portanto, para a formação de flocos pequenos e ideais para remoção por flotação, é necessária a adoção de um grau de agitação superior ao empregado na sedimentação e um tempo de floculação reduzido. Oliveira (2005) indica a adoção de gradientes de floculação entre 30 e 120 s<sup>-1</sup> e tempo de floculação entre 15 e 20 minutos.

#### *3.2.4 Principais Parâmetros Envolvidos no Processo de FAD*

A eficiência do processo de FAD depende de vários aspectos relacionados ao pré-tratamento, ao projeto das unidades e da sua operação. Dentre esses se podem mencionar: coagulação/floculação; frequência e efetividade de choques, distribuição de tamanho de flocos e microbolhas, tempo de detenção hidráulica, velocidade de flotação, porcentagem de recirculação de água saturada com ar atmosférico, entre outros aspectos (Moruzzi e Reali, 2010).

##### *3.2.4.1 Pressão na Câmara de Saturação e Geração de Bolhas*

Uma vez introduzido na câmara de saturação contendo água a uma pressão absoluta  $P$ , o ar se dissolve na água até uma determinada concentração de saturação ( $C_{sat}$ ) de acordo com parâmetros específicos, como indicado na Equação 6 abaixo (DI BERNARDO; DANTAS, 2005):

$$C_{sat} = E.H.P$$

**Equação (2)**

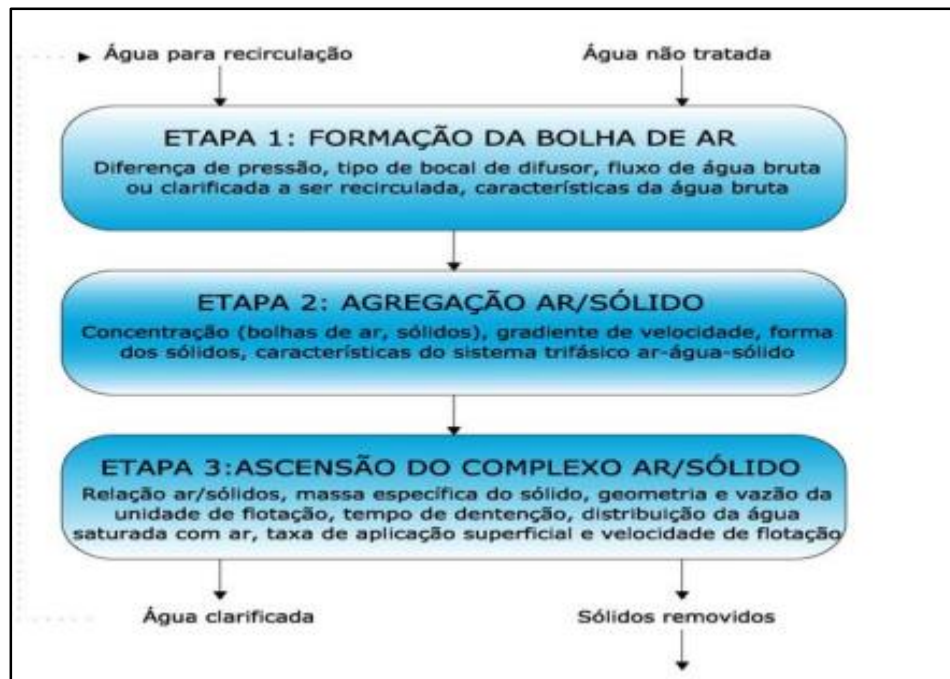
Onde,  $C_{\text{sat}}$  é a concentração de saturação do ar na câmara de saturação,  $P$  a pressão absoluta no interior da câmara de pressurização,  $E$  é a eficiência da câmara de saturação e  $H$  a constante da Lei de Henry.

Segundo Richter (2001), a solubilidade do ar na água depende dos fatores pressão e temperatura na câmara de saturação. Um acréscimo na temperatura resulta na redução do volume de ar sendo adsorvido, assim como um acréscimo na solubilidade do ar na água.

Pressões superiores a 500 kPa apresentam efeito desprezível sobre o tamanho das bolhas (CHUNG et al., 2000), podendo-se obter, segundo Reali (1991), diminuição da produção de bolhas adequadas quando aplicadas pressões superiores a 550 kPa. A formação de bolhas de maior tamanho, geradas a partir de baixa pressão de saturação, devem ser evitadas. Além de moverem-se mais rapidamente para a superfície, interferindo no movimento ascensional mais lento dos aglomerados flocos/microbolhas e podendo quebrar os flocos, as macrobolhas podem confinar grande parte do volume total de ar disponível, prejudicando o sistema (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A geração de microbolhas é realizada no interior da câmara de saturação que recebe uma parcela da vazão efluente, a qual é pressurizada. Na entrada do flotador, a recirculação saturada, proveniente da câmara de saturação, é despressurizada em dispositivos e misturada à suspensão que sai dos flocladores. Ao ser bruscamente despressurizada, a massa de água saturada libera o ar anteriormente dissolvido, na forma de minúsculas bolhas de ar, que ao colidir com os flocos promoverão a flotação dos mesmos (CAMPOS; REALI E DANIEL, 2001).

**Figura 3.** Fluxograma com as etapas de flotação por dissolvido.



Fonte: Di Bernardo (2005).

O tamanho das bolhas de ar é muito importante na flotação, pois bolhas pequenas, além de apresentarem maior superfície específica para uma mesma quantidade de ar, necessitam deslocar menor quantidade de água da superfície das partículas onde vão aderir. Há relação entre o diâmetro médio da bolha e a pressão de saturação, sendo que, em geral, o diâmetro da bolha é maior quanto menor for a pressão, dependendo do tipo de difusor (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Segundo Reali et al. (2001) a principal função das microbolhas de ar é diminuir a densidade dos flocos em relação à densidade de água e, assim, quanto maior o volume de bolhas ligadas aos flocos, menor a densidade relativa e maior a velocidade ascendente dos conjuntos flocos.

#### 3.2.4.2 Taxa de Recirculação

Como descrito por Richter (2001), a taxa de recirculação ( $r$ ) é definida como a relação entre a vazão da água clarificada e pressurizada encaminhada à câmara de saturação ( $q$ ) e a vazão da unidade de flotação ( $Q$ ), conforme indicado na Equação 3.

$$r = \frac{q}{Q}$$

**Equação (3)**

A determinação da taxa de recirculação permite verificar o volume de água saturada com ar a ser inserido no jarro em que se obtenha a melhor clarificação. Para cada tipo de tratamento em que se utilize a FAD e para efluentes de diferentes características, diferentes taxas de recirculação tendem a ser obtidas (CORAL, 2009).

Conforme destaca Schofield (2001), em termos práticos de qualidade da água clarificada, a taxa de recirculação é mantida na faixa de 6 a 10% para pressões entre 400 e 500 kPa. Moruzzi e Reali (2008) também obtiveram melhores resultados em termos de remoção a partir da taxa de recirculação de 8% em termos de cor e turbidez.

#### *3.2.4.3 Taxa de Aplicação Superficial e Velocidade Ascensional*

A taxa de aplicação superficial no flotador é também um parâmetro fundamental para o bom desempenho da flotação, pois está diretamente relacionada com a velocidade ascensional das bolhas de ar. Di Bernardo (1993), em suas experiências no tratamento de água, obteve resultados satisfatórios com taxas de aplicação superficial na faixa de 100 a 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, que correspondem a velocidades ascensionais de flotação de 7,2 a 21,6 cm/min.

Experiências realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para aplicação da FAD no tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, citadas por Aisse et al. (2001), Campos et al. (1996), Penetra (1998), Reali et al., (2000), com taxas de aplicação superficial variando de 70 a 375 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, (velocidades de flotação entre 5 e 25 cm/min), com taxa de recirculação de 20% e pressão de 450 kPa constantes, variando apenas os parâmetros da fase de coagulação/floculação (gradientes de velocidade, tempos de detenção e dosagens de coagulantes), mostraram bons resultados na remoção de turbidez, sólidos em suspensão, matéria orgânica, fósforo e nitrogênio (COUTINHO, 2007).

Pelos resultados dos estudos pesquisados, as taxas de aplicação superficial para a FAD podem variar de 70 a 375 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, correspondendo a velocidades de flotação

de 5 a 25 cm/min, combinadas com taxas de recirculação de 10 a 30% da vazão afluyente (COUTINHO, 2007).

Com o ataque das microbolhas pelas partículas ou o aprisionamento dessas dentro dos flocos, a velocidade de ascensão do complexo é aumentada, sendo esta velocidade, para cada complexo, individualmente, relacionada ao seu tamanho, peso específico, massa (volume) de ar atacado, forma do agregado, temperatura da água e condições de fluxo (RODRIGUES; RUBIO, 2007). Na Tabela 1, são indicados valores comparativos entre bolhas de diferentes tamanhos em termos de quantidade, área superficial e velocidade de ascensão.

**Tabela 1:** Comparação entre bolhas de diferentes tamanhos

Tamanho da bolha ( $\mu\text{m}$ )	20	50	100
Número de bolhas (mL)	1.250.000	100.000	14.000
Área superficial ( $\text{cm}^2$ em $1 \text{ cm}^3$ )	23	12	6,6
Velocidade de ascensão ( $\text{m.h}^{-1}$ )	1	5	20

Fonte: Rodrigues; Rubio (2007)

## 4 METODOLOGIA

A adsorção do MEF em CAP foi estudada em Moruzzi et al. (2014). Nesse contexto, a separação do adsorvato associado ao adsorvente é uma etapa necessária para completar o tratamento. Assim, a pesquisa realizada foi dividida em três fases consecutivas e todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento e Reuso de Água e Efluentes (LATARE), na UNESP/Rio Claro.

A primeira etapa (Fase I) objetivou a verificação do comportamento do fármaco em solução aquosa. Pelo fato do equipamento necessário para a realização deste ensaio estar em manutenção, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para este estudo foi utilizado o resultado obtido por Moruzzi et al. (2014)

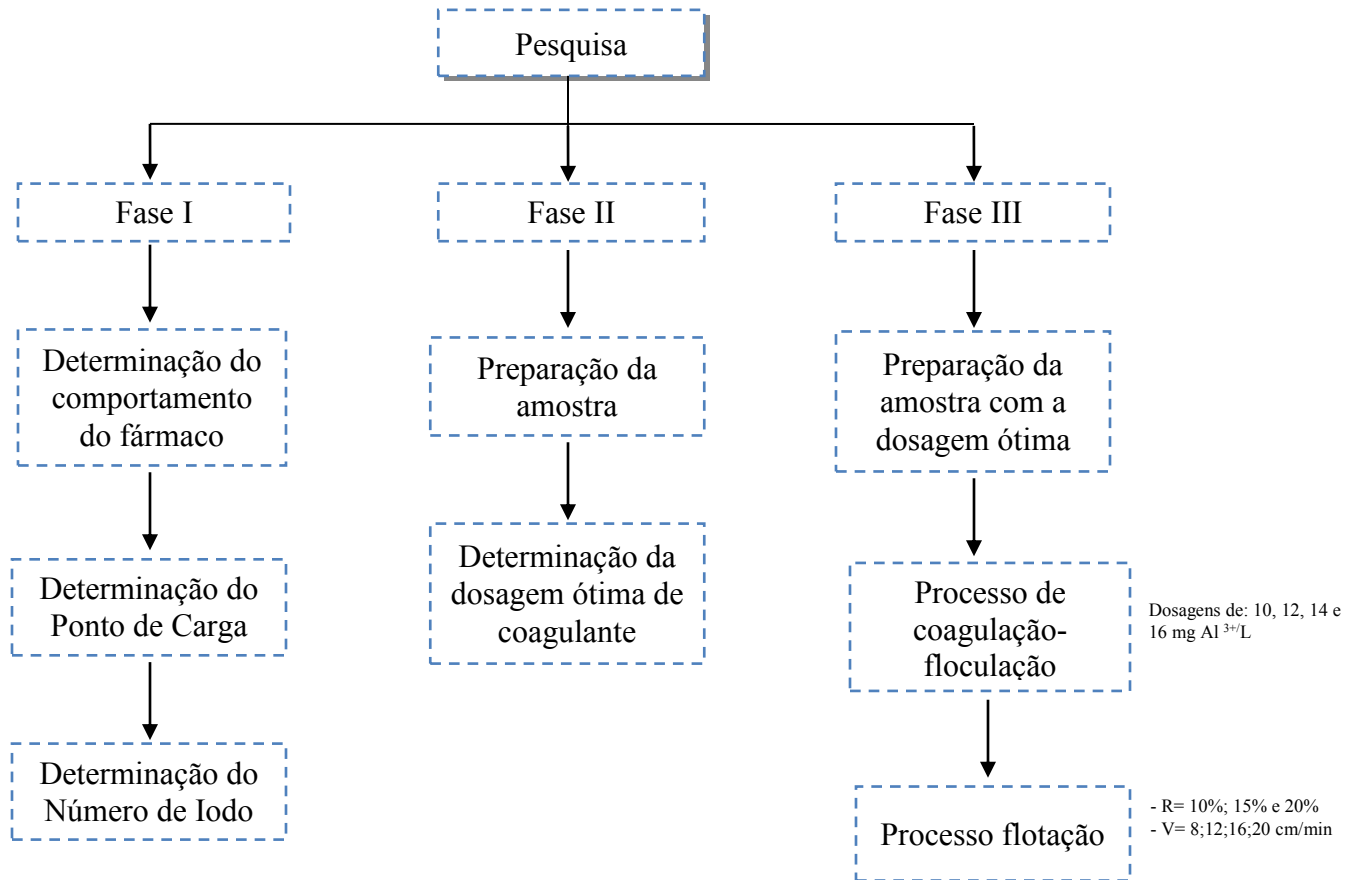
Na segunda etapa (Fase II), foram realizados ensaios em bancada visando à verificação da dosagem mais adequada do coagulante e pH de coagulação. Por fim, na terceira etapa (Fase III), foi investigado o efeito da recirculação e da velocidade de flotação na remoção do fármaco, este já adsorvido pelo CAP, através da técnica de FAD.

Objetivando a reprodutibilidade dos ensaios, a água utilizada foi de uma mesma amostragem, e o fármaco utilizado foi o fabricado pela empresa Sigma Aldrich, seguindo, portanto, suas especificações.

Os experimentos de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido foram realizados em escala de bancada no equipamento jarteste e flotateste para os respectivos processos listados.

Para visualização das etapas de desenvolvimento do estudo, ver Figura 4.

**Figura 4.** Fluxograma esquemático das Fases I, II e III



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

#### 4.1 Determinação do Comportamento do Fármaco em Solução Aquosa (Fase I)

Para este estudo foi utilizado o resultado obtido através da metodologia de Moruzzi et al. (2014) a qual pode ser sintetizada como segue. Foi preparada uma solução estoque de concentração 4000 mg/L por meio da dissolução de 4 g do padrão em 1000 mL de solução de etanol/acetona na proporção 1:1 v/v. A solução estoque foi armazenada sob refrigeração à 8 °C em um frasco âmbar escuro e vedado durante todo o estudo. A partir da solução estoque foram preparadas três soluções de concentrações 1, 10 e 100/L mg. Alíquotas de 0,25, 2,5 e 25 mL foram pipetadas e diluídas para 1000 mL com água ultrapura.

Durante o estudo de comportamento, alíquotas de 25 mL de cada solução foram retiradas em três posições diferentes e em diferentes tempos. Todas as alíquotas retiradas foram lidas em Espectrofotômetro DR 2800, no modo de varredura. Os principais parâmetros a serem analisados foram: pH, alcalinidade e absorvância ultravioleta.

A quantificação do MEF foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) conforme metodologia descrita em Silva e Collins (2011). As análises foram realizadas no laboratório de materiais poliméricos e biosorventes, coordenado pela Prof.a Dra Elma N. V. M. Carrilho da UFSCar, Campus de Araras – SP, parceiro da pesquisa CNPq 472826/2012-3.

Lima (2014) concluiu que a dosagem de 0,1g de carvão ativado em pó possui ótima adsorção em 25 mL de água contaminada com o fármaco. Este dado foi mantido para o andamento desta pesquisa.

#### **4.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero**

O ensaio de determinação do ponto de carga zero, baseou-se na obtenção do valor no qual o pH é neutro na superfície do material adsorvente. Parâmetro importante já que permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro.

A metodologia empregada para sua determinação foi baseada no método conhecido como “Experimento dos 11 pontos”, descrita por Regalbuto et al (2004).

O procedimento fundamenta-se em uma mistura de 0,5 g do adsorvente (carvão ativado) em 50 mL de solução aquosa sob seis diferentes condições de pH inicial (2,4,6,8,10,12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH. Esse sistema foi mantido sob agitação contínua em mesa agitadora (Orbital SL 180) a 125 rpm durante 1h, à temperatura ambiente. Após esse período, por meio do auxílio de um pHmetro de bancada (Qualxtron 8010), foi medido o  $pH_{final}$  das soluções e construído o gráfico  $pH_{final}$  versus  $pH_{inicial}$ , visando identificar o pH do ponto de carga zero (pHPCZ). Neste trabalho os testes foram realizados em triplicata.

O ponto de carga zero do carvão ativado é expresso através do gráfico  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  no qual o resultado do PCZ foi determinado através do ponto de cruzamento entre as retas  $\text{pH}_{\text{final}}$  e  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  em que o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi aproximadamente igual a 9,2.

#### 4.1.2 Determinação do Número de Iodo

Outro ensaio realizado foi o de determinação do número de iodo no qual se baseia na obtenção da quantidade (em miligramas) de iodo absorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02N.

O número de iodo é obtido pela fórmula:

$$I = \frac{X}{M} \cdot D \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:  $X/M$  é o número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;  $D$  é o fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado anteriormente.

$X/M$  é igual a 760,03 mg  $\text{I}_2/\text{g}$ ;  $D$  é igual a 0,9788. Portanto, o número de iodo é igual a 743,92 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  carvão ativado.

Vale ressaltar que a norma ABNT EB 2133/1991 determina para o carvão ativado que o número de iodo seja no mínimo 600 mg  $\text{I}_2/\text{g}$ . Sendo que, maior o número de iodo, maior a capacidade de adsorção do carvão ativado. O número de iodo está relacionado ao número de microporos do carvão.

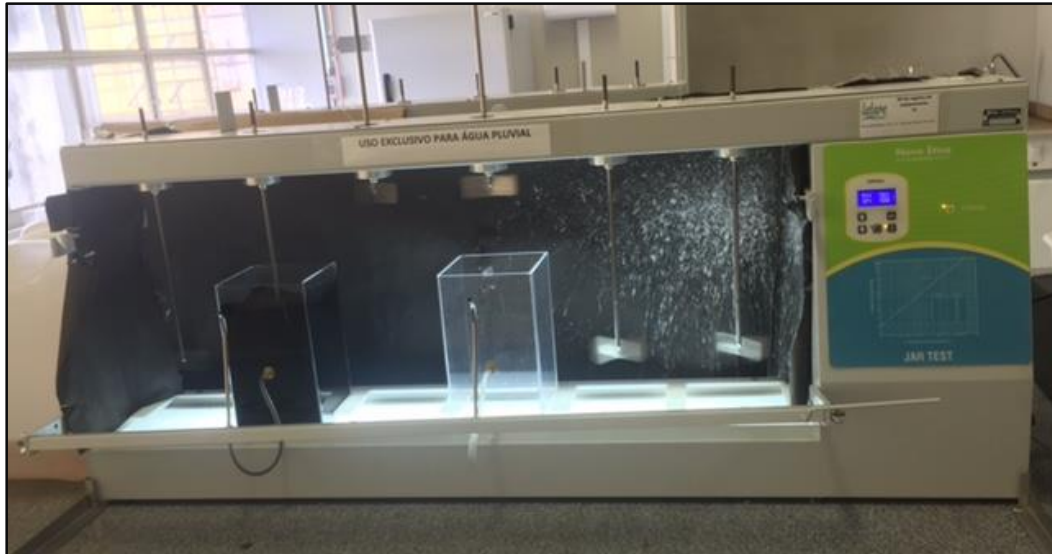
#### 4.2 Determinação da Dosagem mais Adequada de Coagulante (Fase II)

Na fase II, quanto aos coagulantes utilizados, julgou-se conveniente a utilização de produtos comerciais pela necessidade de reprodução dos resultados em escala real. Portanto, foi utilizado o sulfato de alumínio como coagulante,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16 \text{H}_2\text{O}$ , e hidróxido de sódio, como agente alcalinizante.

Nesta fase foram investigadas diferentes dosagens de coagulante para diferentes valores de pH de coagulação visando remoção do carvão via FAD.

O equipamento utilizado nesse processo foi o Jarteste, conforme mostra a Figura 5.

**Figura 5:** Equipamento Jarteste disponível no LATARE – UNESP/Rio Claro



Fonte: Autora (2016)

Inicialmente foi necessária a preparação da amostra.

Com base na proporção obtida por Moruzzi et al. (2014) para a eficiência da adsorção do carvão ativado em pó (0,1 g CAP/25 mL de água), inicialmente foi pesado 8 g de CAP para uma amostra de 2 L de água.

Iniciou-se a mistura rápida durante 10 minutos até atingir uma mistura homogênea. Pelo fato da amostra ter ficado turva, necessitou-se realizar a sua diluição. A diluição foi realizada até atingirmos o valor de 29 NTU de turbidez.

Com a amostra preparada, iniciou-se o processo de coagulação/floculação.

Os parâmetros fixados para esta fase foram: velocidade de rotação da mistura ( $V_{MR} = 600 \text{ s}^{-1}$ ), tempo de mistura rápida ( $T_{MR} = 20 \text{ s}$ ), gradiente médio de velocidade de floculação ( $V_{FLO} = 58 \text{ s}^{-1}$ ), tempo de floculação ( $T_{FLO} = 18 \text{ min}$ ), pressão na câmara de saturação ( $P_{SAT} = 500 \text{ kPa}$ ), tempo de saturação na câmara ( $T_{SAT} = 15 \text{ min}$ ) e taxa de recirculação da água saturada com o ar ( $R = 8\%$ ).

Os quatro melhores resultados foram utilizados na próxima etapa para a aplicação da técnica de FAD.

#### 4.3 Efeito da Recirculação e da Velocidade de Flotação (Fase III)

Na fase III, iniciou-se de fato o tratamento para a remoção do fármaco. A água de estudo foi posta em contato com o CAP, em seguida foi realizada a mistura rápida com uma das dosagens ótima de coagulante definida na fase II. A floculação foi iniciada logo após a mistura rápida para posterior flotação.

Para os ensaios de flotação foi utilizado o Flotateste, representado na Figura 6, que é constituído de três colunas independentes. Essas colunas são interligadas a uma única câmara de saturação pressurizada e operam em regime de batelada. Após a mistura rápida, os jarros foram preenchidos com o volume pré-definido (2 L) de amostra de água coagulada e o agitador foi acionado dando início à etapa de floculação.

**Figura 6:** Equipamento Flotateste disponível no LATARE – UNESP/Rio Claro



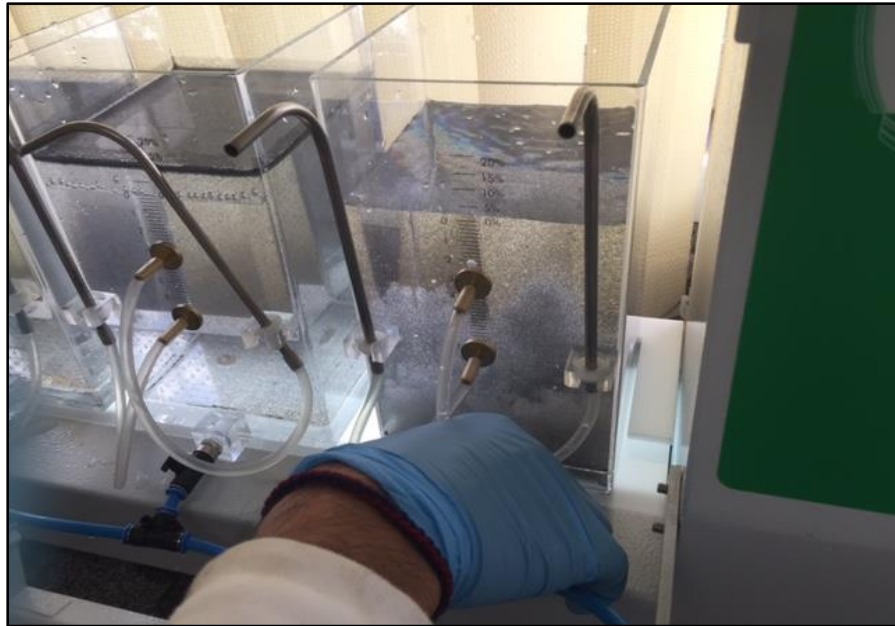
Fonte: Autora (2016)

Terminado o período de floculação (agitação lenta por 20 minutos), abriram-se as válvulas que controlam a entrada do volume de água saturada (recirculação pressurizada), ilustrado na Figura 7, promovendo-se a colisão das microbolhas de ar com os flocos em suspensão e em seguida a remoção. Foram coletadas amostras

correspondentes a quatro velocidades de flotação (8 cm/min, 12 cm/min, 16 cm/min, 20 cm/min) e com três taxa de recirculação distinta (10%, 15% e 20% (v/v)).

Ao término deste ensaio, foi realizado o mesmo procedimento para as outras três dosagens ótimas obtida na fase II.

**Figura 7:** Momento em que as bolhas de ar são liberadas



Fonte: Autora (2016)

A coleta de amostras da câmara de flotação foi realizada com o auxílio de pinças dispostas em pontos situados em posições adequadas ao cálculo das curvas de flotação conforme metodologia proposta por Reali (1991).

A turbidez foi determinada usando o turbidímetro de bancada da marca TECNOPON, modelo TB 1000, segundo a metodologia 2130B definida no Standard Methods for Examination of Water 20ª Edição. A turbidez da água foi acompanhada durante todo o tratamento e também serviu de base para a obtenção da curva de flotação.

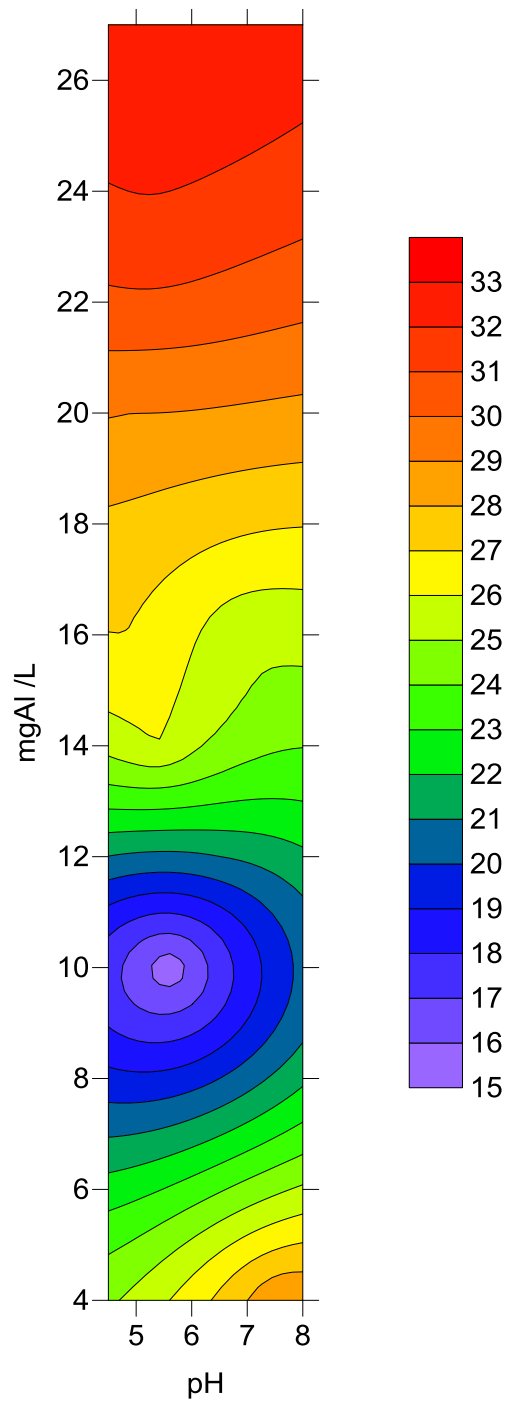
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fase II, destinada para verificação da dosagem ótima de coagulante para diferentes valores de pH de coagulação, foram obtidas as seguintes relações de concentração de  $[Al^{3+}]$ /L, demonstrados na Tabela 2. Com os dados foi possível gerar o diagrama de coagulação apresentado na Figura 8.

**Tabela 2:** Relações obtidas na dosagem de coagulantes durante o processo de floculação.

$Al_2(SO_4)_3$	$[Al^{3+}]$ (mg/L)	NaOH (mL)	pH	Turbidez Residual Remanescente (NTU)
Dosagem 1	4	0	7,6	29
Dosagem 2	4	1	4,7	25
Dosagem ótima	10	1	5,6	15,3
Dosagem ótima	12	1	6,5	21
Dosagem ótima	14	1	5,4	26
Dosagem ótima	16	1	4,8	27
Dosagem 7	16	2,5	6,9	25,2
Dosagem 8	20	1	4,9	29
Dosagem 9	23	1	5,2	31,7
Dosagem 10	27	2	5,8	33

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Figura 8:** Diagrama de Coagulação

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

Como pode ser observado na Figura 8, o melhor resultado foi obtido para 10 mg  $Al^{3+}/L$  em pH de coagulação de 5,5. Essa dosagem foi empregada nos estudos que envolveram a investigação da recirculação de água saturada e velocidade de flotação.

Para cada dosagem de coagulante, com as respectivas velocidades ( $v$ ) e taxa de recirculação ( $R$ ) pré-determinadas, foram criadas tabelas com os resultados obtidos durante todo o processo de flotação. O parâmetro de turbidez remanescente foi adotado como referência em todos os ensaios. Essas tabelas serviram como base para geração das curvas de flotação.

**Tabela 3:** Resultado residual de turbidez para dosagem de 10 mg  $Al^{3+}/L$

<b>Dosagem 1</b>		
<b>R=10%</b>	<b>R=15%</b>	<b>R=20%</b>
v1 = 9,4 NTU	v1 = 11,1 NTU	v1 = 11 NTU
v2 = 13,1 NTU	v2 = 11,5 NTU	v2 = 13 NTU
v3 = 15 NTU	v3 = 15,4 NTU	v3 = 15,8 NTU
v4 = 15,7 NTU	v4 = 15,6 NTU	v4 = 16,4 NTU

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Tabela 4:** Resultado residual de turbidez para dosagem de 12 mg  $Al^{3+}/L$

<b>Dosagem 2</b>		
<b>R=10%</b>	<b>R=15%</b>	<b>R=20%</b>
v1 = 11,1 NTU	v1 = 19,7 NTU	v1 = 11,3 NTU
v2 = 13,8 NTU	v2 = 20 NTU	v2 = 17,1 NTU
v3 = 20 NTU	v3 = 21 NTU	v3 = 22 NTU
v4 = 24 NTU	v4 = 22 NTU	v4 = 27 NTU

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Tabela 5:** Resultado residual de turbidez para dosagem de 14 mg Al<sup>3+</sup>/L

<b>Dosagem 3</b>		
<b>R=10%</b>	<b>R=15%</b>	<b>R=20%</b>
v1 = 14,4 NTU	v1 = 21,1 NTU	v1 = 20 NTU
v2 = 16,9 NTU	v2 = 23 NTU	v2 = 22 NTU
v3 = 22 NTU	v3 = 25 NTU	v3 = 24 NTU
v4 = 29 NTU	v4 = 27 NTU	v4 = 25 NTU

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Tabela 6:** Resultado residual de turbidez para dosagem de 16 mg Al<sup>3+</sup>/L

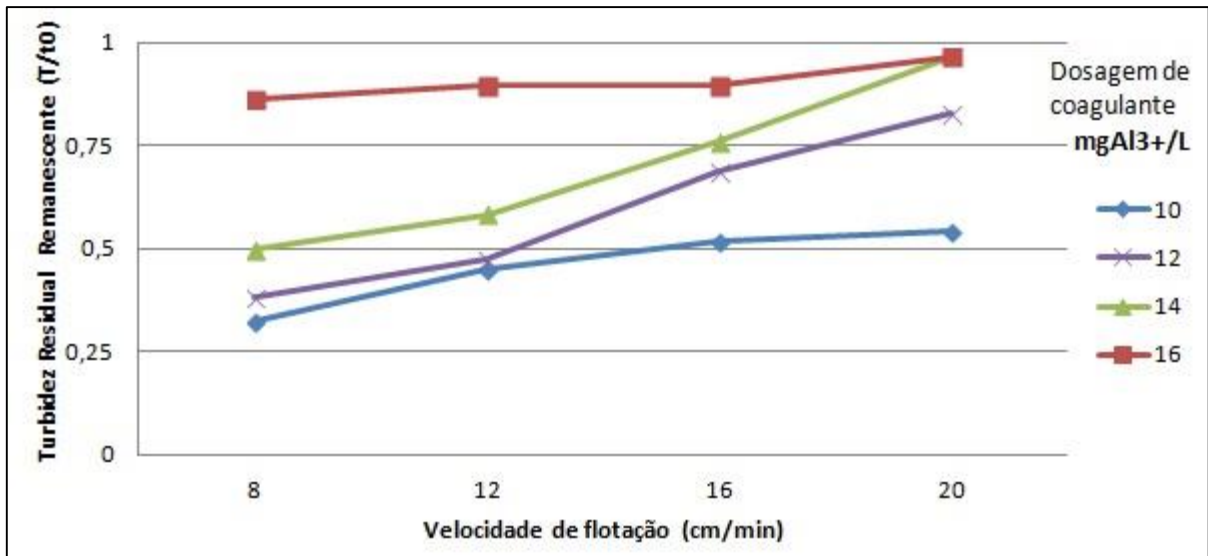
<b>Dosagem 4</b>		
<b>R=10%</b>	<b>R=15%</b>	<b>R=20%</b>
v1 = 25 NTU	v1 = 23 NTU	v1 = 23 NTU
v2 = 26 NTU	v2 = 25 NTU	v2 = 26 NTU
v3 = 26 NTU	v3 = 26 NTU	v3 = 27 NTU
v4 = 28 NTU	v4 = 29 NTU	v4 = 28 NTU

Fonte: Elaborado pela autora (2016)

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam as curvas de flotação. Assim como verificado em Lédo (2008), a taxa R=10% apresentou melhores resultados para valores de frações remanescentes de turbidez em todas as dosagens de coagulante aplicada. Ao passo que os valores ficaram entre 0,32 e 0,49, considerando todas as velocidades analisadas, o que representa 68% e 51% eficiência de remoção de turbidez, para as outras taxas de recirculação, girou em torno de 0,37 e 0,72, evidenciando 63% e 28% de eficiência de remoção de turbidez respectivamente, desconsiderando os resultados da dosagem de 16 mg Al<sup>3+</sup>/L já que não foi eficiente em todos os testes.

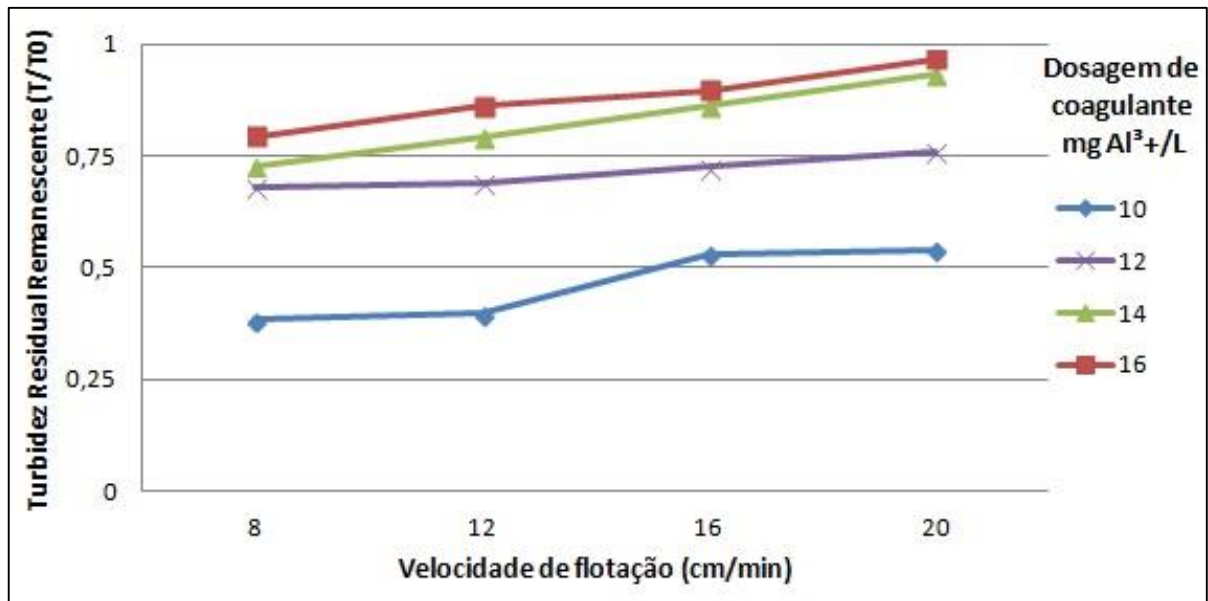
Edzwald (1995) verificou que o aumento da taxa de recirculação implica em maior turbulência no ponto de introdução da corrente saturada na câmara de flotação, podendo causar ruptura dos flocos.

**Figura 9:** Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=10%



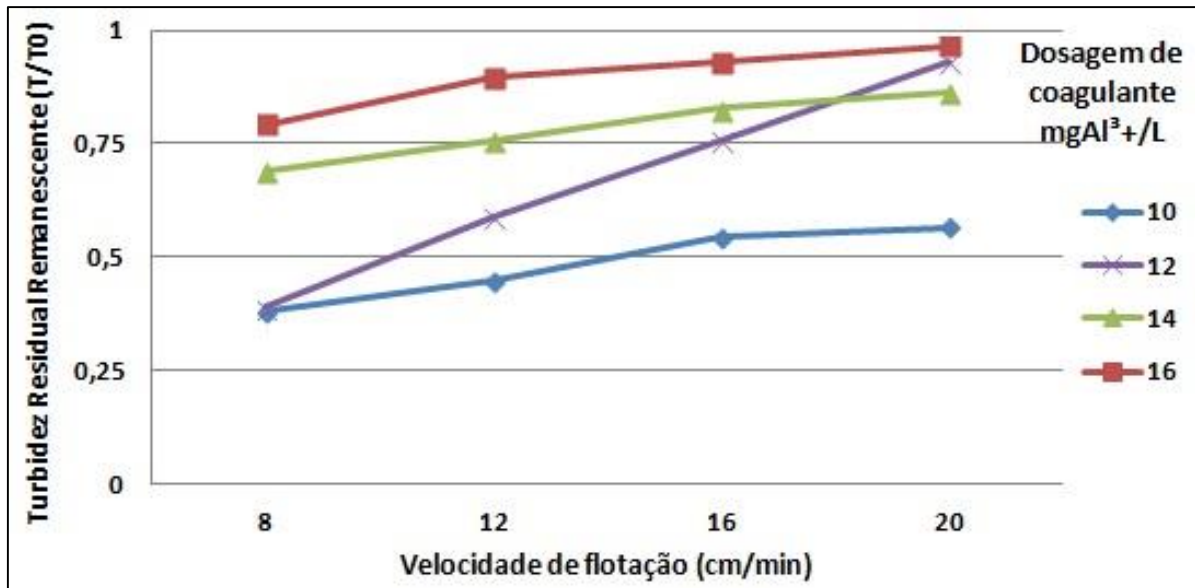
Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Figura 10:** Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=15%



Fonte: Elaborado pela autora (2016)

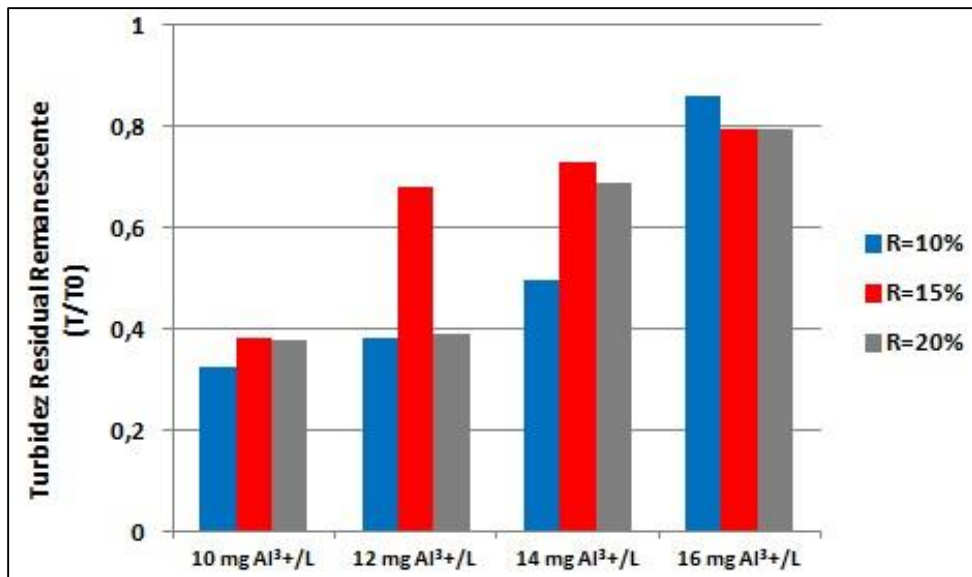
**Figura 11:** Curva de flotação baseada no residual de turbidez para R=20%



Fonte: Elaborado pela autora (2016)

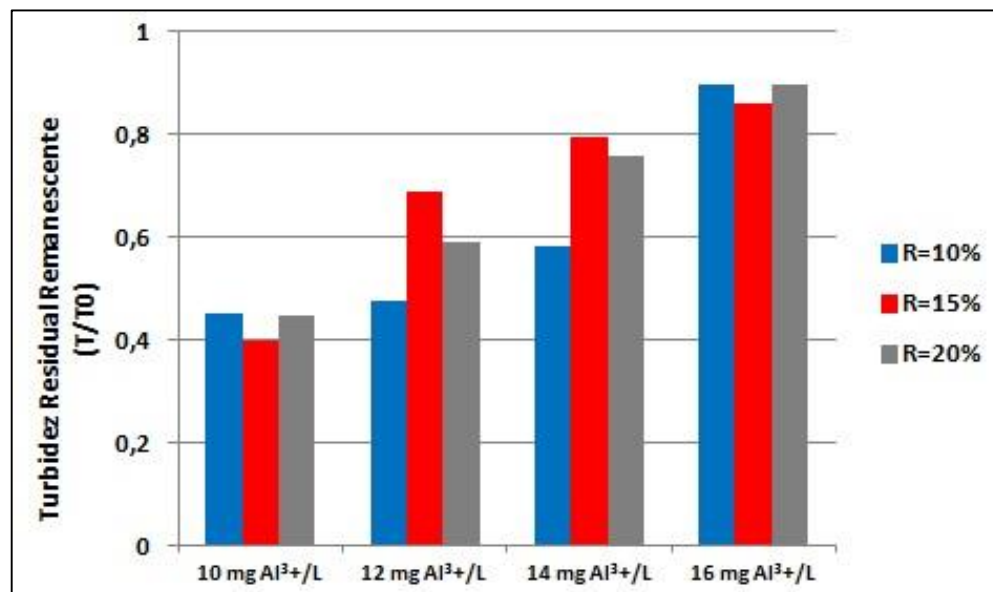
Ao analisar o parâmetro velocidade de flotação, a velocidade de 8 cm/min mostrou resultados mais eficientes em relação à turbidez residual remanescente. À medida que os valores de turbidez remanescente ficaram entre 0,32 e 0,86, eficiência de remoção de 68% e 14% respectivamente, para as outras velocidades estes valores ficaram entre 0,39 e 0,96, ou seja, eficiência de remoção de 61% e 4% respectivamente. Porém, se desconsiderar a dosagem de coagulante de 16 mg Al<sup>3+</sup>/L, os valores para a velocidade de 8 cm/min passam para 0,32 e 0,68, ou seja, 68% e 32% de eficiência, e as outras velocidades permanecem iguais. Essas análises podem ser verificadas nas figuras 12, 13, 14 e 15.

**Figura 12:** Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 8 cm/min



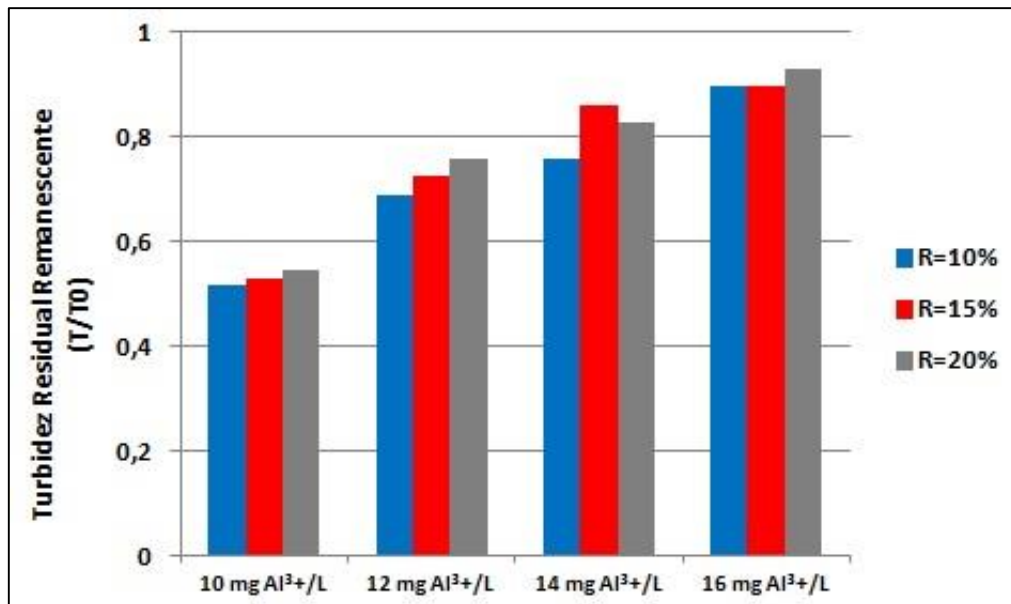
Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Figura 13:** Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 12 cm/min



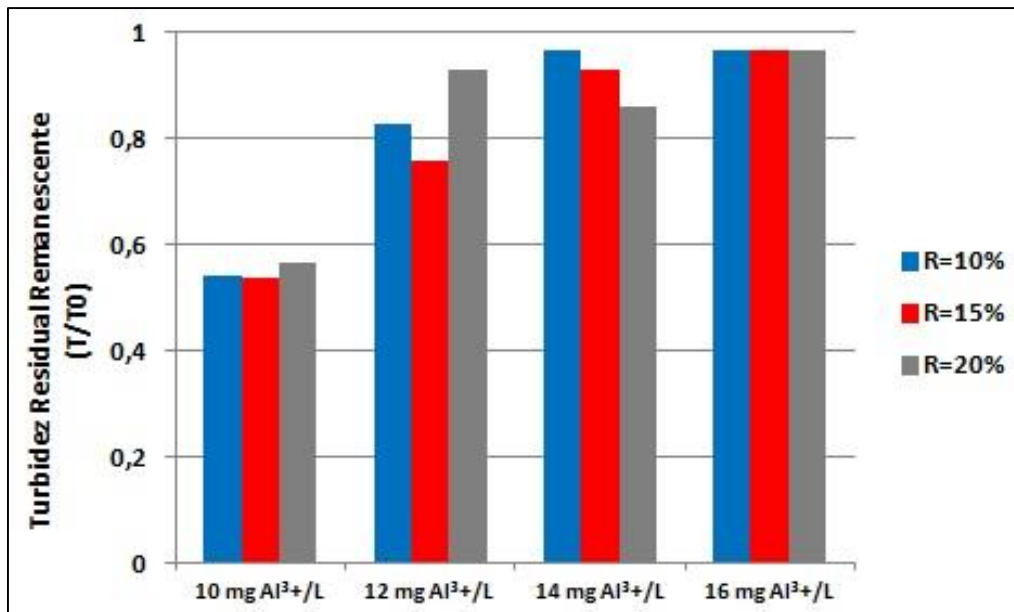
Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Figura 14:** Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 16 cm/min



Fonte: Elaborado pela autora (2016)

**Figura 15:** Comparativo da turbidez residual remanescente com a velocidade de flotação de 20 cm/min



Fonte: Elaborado pela autora (2016)

Assim, é possível concluir que a dosagem de 16 mg  $Al^{3+}/L$  do coagulante mostrou-se ineficiente na remoção de turbidez em todas velocidades e taxas de recirculação estudadas. Na velocidade inicial, o maior valor de remoção encontrada foi de 20,7% e ao chegar na velocidade final a remoção foi de apenas 3,45% em todas as dosagens analisadas.

A dosagem de coagulante que se mostrou mais eficiente foi de 10 mg  $Al^{3+}/L$ . Ao passo que na velocidade inicial a porcentagem de remoção de turbidez foi de 68%, sendo este o maior valor de remoção encontrado na pesquisa, na velocidade final a porcentagem de remoção foi de 44%.

Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com outros autores, nota-se que não se atingiu a resposta esperada para a eficiência da FAD. De acordo com Lédo (2008), a eficiência da FAD na clarificação de águas com baixa turbidez foi de 82% a 91,8% na eficiência de remoção de turbidez.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos iniciais deste estudo, o processo de FAD mostra-se eficiente, até certo ponto, na separação do CAP, usado na adsorção do MEF, no tratamento de água. Observa-se, conforme esperado, que houve piora significativa no valor da turbidez remanescente ao passo que a velocidade de sedimentação aumenta.

Assim sendo, as conclusões obtidas no presente estudo são: a construção dos diagramas de coagulação, mostrou-se uma ferramenta essencial para caracterização da melhor relação “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, em função das características da água estudada.

Verificou-se também que o pH da amostra, a dosagem do coagulante, taxa de recirculação e velocidade de flotação influenciam substancialmente os índices de eficiência de remoção do fármaco.

Os melhores resultados encontrados foram para a dosagem de 10 mg  $Al^{3+}/L$ , atingindo a maior porcentagem de remoção de turbidez, no valor de 68%, para as condições de taxa de recirculação de 10% e velocidade de flotação de 8 cm/min.

Ressalta-se a necessidade de novas pesquisas para aperfeiçoar os processos e para avaliar a eficiência dos tratamentos na remoção do fármaco estudado assim como outros compostos farmacêuticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-QAIM, F. F. et al. **Development and validation of HPLC analytical assay method for Mefenamic Acid tablete (PONSTAN)**. International Journal of Chemical Sciences, India, v. 12, n. 1, p. 62-72, 2014.

AMIRTHARAJAH, A., MILLS, K. M..**Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation**. Journal AWWA, vol. 74, n.4, p:20-216, Apr. 1982, USA.

ASSIS, Renata S. S. **Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistinas por flotação por ar dissolvido – estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12073**: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

BRASIL, C.P. **Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, Brasília, DF, 2004.

BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. **Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil**. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. ; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. **Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy**. Environ. Sci.Technol. 2006, v.40(1), p.357-363.

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

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

CORAL, A.L. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração**. 2009. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina), Florianópolis, SC, 2009.

COUTINHO, W. **Emprego da flotação a ar dissolvido no tratamento de cursos d'água - Avaliação de Desempenho da Estação de Tratamento dos Córregos Ressaca e Sarandi Afluentes à Represa da Pampulha**; Dissertação (mestrado),

Universidade Federal de Minas Gerais, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2007.

DESOUSA, S. R.; OLIVEIRA, K. F.; SOUZA, C. S.; KILIKIAN, B. V.; LALUCE, C. **Yeast flotation viewed as the result of the interplay of supernatant composition and cell-wall hydrophobicity.** Colloid and Surfaces B: Biointerfaces, v. 29, p. 309-319, 2003.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Método e Técnicas de Tratamento de Água.** vol. 2, 2ª Ed. RiMa, São Carlos-SP. 2005.

DONATI, C. et al. **Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon.** Water Research, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

FERREIRA, E. J. B., **Avaliação dos Processos de Sedimentação e Flotação no Tratamento de Águas do Mar.** Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

FILHO, S. S. F. & MARCHETTO, M., **Otimização Multi-objetivo de Estações de Tratamento de Águas de Abastecimento: Remoção de Turbidez, Carbono Orgânico Total e Gosto e Odor.** Engenharia Sanitária e Ambiental, 7-15, 2006.

FURLAN, R.F., **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** 2008. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina), Florianópolis, SC, 2008.

GILPIN, R. K.; ZHOU, W. **Infrared studies of the thermal conversion of mefenamic acid between polymorphic states.** Vibrational Spectroscopy, Holanda, v. 37, p. 53-59, 2005.

HALLING-SORENSEN, B., NIELSEN, S.N., LANZKY, P.F., INGERSLEV, F., LÜTZHOFT, H.C.H., JORGENSEN, S.E. **Occurrence, fate and Effects of pharmaceutical substances in the environment – A review.** Chemosphere, vol. 36, nº2, 1998. pp.357-393.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. **Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review,** Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 28:6, 353-414, 2006

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon,** Warsaw: Simon & Schuster International Group, ed. 1, p. 279, 1991.

KAWAMURA, S. **Optimization of basic water-treatment processes design and operation: Coagulation and flocculation.** Aqua, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

LAAK, T., VAN DER A. M., HOUTMAN, C., STOKS, P., & VAN WEZEL, A. **Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass**

**balance approach for the river Rhine.** Association of River Waterworks, RIWA. p. 403 - 409, 2010.

LABORATÓRIOS PFIZER LTDA.. **Ponstan®: ácido mefenâmico.** Guarulhos, nov. 2011. Disponível em: <<http://www.pfizer.com.br/arquivoPDF.aspx?74.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2015.

LÊDO, Patrícia Guilhermina da Silva. **Dissolved air Flotation, for clarifying water with low turbidity using aluminum sulphate and Moringa oleifera seeds as coagulants.** 2008.123 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LICSKÓ, I. **Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts.** Water Science Technology, v. 40, n. 4-5, p. 103-111, 1997.

LIMA, V.B. **Remoção de ácido Mefenâmico em solução aquosa com carvão ativado em pó e via oxidação química.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. 100 p. 2014

MORUZZI, R. B. ; REALI, Marco A Penalva . **Characterization of Micro-bubble Size Distribution and flow configuration in DAF Contact Zone by a Non-intrusive Image Analysis System and tracer tests.** Water Science and Technology, v. 61, p. 253-262,2010.

MORUZZI, R.B., LIMA, V.B., COLOMBO, R., CONCEIÇÃO, F.T., LANZA, M.R.V. **Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com clor.** Quím. Nova, V. 37, No.10, p.1594-1599. 2014

MULROY A. 2001. **Monitoring and Analysis of Water and Wastes.** Water Environment Technology, 13 (2): 32-36

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

PATIL, P. B. et al. **Development of dissolution medium for poorly water soluble drug mefenamic acid.** Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, India, v. 1, p. 544-549, 2010.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada.** São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 2001. Tese (Mestrado).

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation,** University of Illinois: Chicago, 2004.

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

RODRIGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of carbons microporous.** Advances in colloid and interface Science, 76, 271-294. 1998.

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

SANTOS, G. R. **Estudo de Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água.** Dissertação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS FILHO, J. D.; SANTA RITA, E.S. **Gerenciamento do Resíduo Gerado Na Clarificação de água da RLAM.** Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, 2002. Monografia de Especialização.

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

SILVA, T. S. S. **Estudo da Tratabilidade Físico-Química com Uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e Esgoto.** Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro – RJ, 1999. Tese (Mestrado).

SNOEYINK, V. **Adsorption of organic compounds.** In: LETTERMAN, R.D. Water quality & treatment: a handbook of community water supplies. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill, 1990. p. 781-867

TERNES, T.A. et al., **Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?** Water Research, v. 37, p. 1976-1982, 2003.

ZHANG, X.; FENG, W. W. et al. **Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 300 – 307, 2008

WUERSCH, A. T.; DE ALENCASTRO, .L. F.; GRANDJEAN, D.;TARRADELLAS, J., **Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment.** Water Research. Vol. 39. p. 1761-1772, 2005.