Campus de São Carlos

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA DE ÁGUAS PARA
ABASTECIMENTO EM SISTEMA QUE ASSOCIA
UNIDADES DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO
EM PÓ E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO EM
ESCALA DE LABORATÓRIO**

Eng. André Luís Vieira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA DE ÁGUAS PARA
ABASTECIMENTO EM SISTEMA QUE ASSOCIA UNIDADES DE
ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO EM PÓ E FLOTAÇÃO POR
AR DISSOLVIDO EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço... 24 / 11 / 05

Ass.: *lesan*

Engº André Luís Vieira da Silva

Dissertação apresentada à Escola
de Engenharia de São Carlos,
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em
Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali

SÃO CARLOS

2005

DEDALUS - Acervo - EESC

31100053604

Class.	TESE-EESC
Curr.	5395
Tombo	T296/05
Sysno	1488782

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S586r Silva, André Luís Vieira da
Remoção de microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa unidades de adsorção por carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido em escala de laboratório / André Luís Vieira da Silva. -- São Carlos, 2005.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali.

1. Adsorção em carvão ativado em pó. 2. Flotação por ar dissolvido. 3. Cianobactérias. 4. Cianotoxinas. 5. Remoção de microcistinas. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ANDRÉ LUIS VIEIRA DA SILVA**

Dissertação defendida e julgada em 16-09-2005 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **MARCO ANTONIO PENALVA REALI** (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **BERNARDO ARANTES DO NASCIMENTO TEIXEIRA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*Aos meus pais, Luiz Ramos e
Carmina Vieira, que fizeram de
tudo para que eu alcançasse mais
este objetivo.*

*Dedico também a Lucinéia Cristina
de Carvalho, pelo companheirismo,
paciência e compreensão.*

“Enquanto o poço não seca
não sabemos dar valor à água”

Thomas Fuller, escritor e
intelectual inglês. (1654-1734)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali pela segura orientação e apoio constante na realização deste trabalho.

À Profa. Maria do Carmo, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, por seu trabalho, sua amizade e atenção.

À minha sempre professora e amiga, Ruth de Gouvêa Duarte, pelos diversos ensinamentos, em qualquer dia ou horário.

Ao Prof. Dr. Luiz Di Bernardo que me iniciou na pesquisa científica.

Aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, em especial ao Prof. Marcelo Zaiat, Luis Antônio Daniel, Evaldo Luiz Espíndola, Marcius F. Giorgetti, José Roberto Campos e Jurandyr Povinelli.

Ao grupo de pesquisa do LATAR, Ana Paula Pain, Wagner Lamon, Rodrigo Moruzzi, Leila Patrizzi, André Oliveira, Luciana Ferreira e, em especial, ao Maurício Peres e ao Fernando Brisola.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, em especial à Sá.

Aos técnicos dos laboratórios do SHS, em especial ao Júlio.

Agradecimentos

Ao Éden Cavalcanti pela orientação no uso de carvão ativado, à Suzi pelos auxílios no cultivo de *Microcystis sp.* e ao Prof. Armando Vieira do Departamento de Botânica da UFSCar pelo fornecimento das cepas para inóculos.

Ao Prof. Dr. Luiz Duarte, por quem tenho grande carinho e admiração.

Aos colegas do Departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial: Paulo Vieira, Gustavo Silva, Glaucé Guimarães, Leo Barra, Alexandre Colzi, Gabriel e Marco Morato.

Ao Eng. Anibal Rossetti, Eng. Frederico Klein, Eng. Ricardo Marques e Eng. Daniel dos Santos eternos amigos que sempre estarão de meu lado.

Aos muitos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização desta pesquisa.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP, pelo apoio financeiro a esta pesquisa – Processo 02/14207-1.

SUMÁRIO

Resumo	-
Abstract	-
Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. CIANOBACTÉRIAS	5
3.1.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS	5
3.1.2. ESTRATÉGIAS DE SOBREVIVÊNCIA	6
3.1.3. EUTROFIZAÇÃO / FLORAÇÕES DE ALGAS	7
3.1.4. PREJUÍZOS CAUSADOS PELAS CIANOBACTÉRIAS	7
3.2. TOXINAS	8
3.2.1. NEUROTOXINAS	9
3.2.2. HEPATOTOXINAS	10
3.3. MÉTODOS DE DETECÇÃO DE TOXINAS	14
3.3.1. BIOENSAIOS	14
3.3.2. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	14
3.3.3. ENSAIOS DE INIBIÇÃO DE FOSFATASE	15

4.6. PROCEDIMENTOS ADOTADOS E PROGRAMAÇÃO DOS ENSAIOS	35
4.6.1. PROCEDIMENTOS ADOTADOS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATABILIDADE (ETAPA I)	35
4.6.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS NOS ENSAIOS FINAIS (ETAPA II)	39
4.7. MONITORAMENTO DOS ENSAIOS	42
5. Resultados e Discussão	44
5.1. ENSAIOS COM CAP	44
5.2. ENSAIOS DA ETAPA I	59
5.2.1. FASE I	59
5.2.2. FASE II	64
5.3. ENSAIOS DA ETAPA II	69
5.3.1. FASE I	70
5.3.2. FASE II	72
5.3.3. FASE III	77
6. Conclusões	85
7. Sugestões	86
8. Referências Bibliográficas	87
Anexo 1	91
Anexo 2	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura química de neurotoxinas e suas características. FONTE: Sivonen e Jones (1999)	9
Figura 3.2 – Efeitos da antoxina-a e da antoxina-a(s) na contração muscular. FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)	10
Figura 3.3 – Efeitos da saxitoxina na propagação do impulso nervoso. FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)	10
Figura 3.4 – Estrutura química de hepatotoxinas: (1) Estrutura geral das microcistinas, (2) Estrutura geral das nodularinas e (3) Estrutura da cilindropermopsina. FONTE: Sivonen e Jones (1999)	12
Figura 3.5 – Efeitos das hepatotoxinas no fígado FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)	13
Figura 3.6 – Ilustrações dos tipos de isoterma existentes FONTE: Adaptado de Webb & Orr (1997)	19
Figura 4.1 - Ilustração do ponto de coleta no Reservatório de Barra Bonita.	26
Figura 4.2 – Detalhes dos frascos usados para o cultivo	28
Figura 4.3 - Ilustração geral da sala de cultivo.	29
Figura 4.4 – Detalhes do termômetro e do climatizador	29
Figura 4.5 – Detalhes das lâmpadas	29
Figura 4.6 – Câmara com lâmpadas com luz Ultra-Violeta.	30
Figura 4.7 – Detalhes da câmara.	30
Figura 4.8 – Equipamento de jarresteste.	32
Figura 4.9 – Equipamento de flotatesteste.	33
Figura 4.10 – Câmara de saturação interligada ao equipamento de flotatesteste.	33
Figura 4.11 – Equipamento para agitação e controle da temperatura das amostras.	35

Figura 4.12 – Fluxograma ilustrativo do conjunto de ensaios efetuados durante a FASE I da ETAPA I	36
Figura 4.13 – Fluxograma que ilustra o conjunto de ensaios efetuados durante a FASE II da ETAPA I	38
Figura 4.14 – Fluxograma que ilustra o conjunto de ensaios efetuados durante a FASE I da ETAPA II	40
Figura 4.15 – Fluxograma ilustrativo do conjunto de ensaios efetuados durante a FASE II da ETAPA II	41
Figura 4.16 – Equipamento usado para a determinação de microcistina	43
Figura 5.1 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 1</u>	46
Figura 5.2 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 2</u>	46
Figura 5.3 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 3</u>	47
Figura 5.4 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 4</u>	47
Figura 5.5 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 5</u>	47
Figura 5.6 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 6</u>	48
Figura 5.7 – Adsorção de Azul de Metileno – <u>Carvão 7</u>	48
Figura 5.8 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 1</u>	51
Figura 5.9 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 2</u>	51
Figura 5.10 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 3</u>	52
Figura 5.11 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 4</u>	52
Figura 5.12 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 5</u>	52
Figura 5.13 – Adsorção de Iodo – <u>Carvão 6</u>	52
Figura 5.14 – Adsorção de Azul de Iodo – <u>Carvão 7</u>	52

Figura 5.15. – Adsorção de Azul de Metileno e N° de Iodo	53
Figura 5.16 – Isoterma de Freundlich – 6 pontos	55
Figura 5.17 – Isoterma de Freundlich – 4 pontos	55
Figura 5.18 – Isoterma de Langmuir – 6 pontos	56
Figura 5.19 – Isoterma de Langmuir – 4 pontos	56
Figura 5.20 – Isoterma de Freundlich – Azul de Metileno, Iodo e Microcistina (MC)	58
Figura 5.21 – Resultados da turbidez remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I – Vel. Flotação 13cm/min	59
Figura 5.22 – Resultados da turbidez remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I – Vel. Flotação 6,5cm/min	60
Figura 5.23 – Resultados da cor remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 13cm/min	60
Figura 5.24 – Resultados da cor remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 6,5cm/min	61
Figura 5.25 – Eficiência de remoção de turbidez superior a 90% - ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 13cm/min	61
Figura 5.26 – Eficiência de remoção de turbidez superior a 90% - ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 6,5cm/min	62
Figura 5.27 – Eficiência de remoção de cor superior a 90% - ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 13cm/min	62
Figura 5.28 – Eficiência de remoção de cor superior a 90% - ETAPA I, FASE I Vel. Flotação 6,5cm/min	63
Figura 5.29 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas com aplicação de CAP 5 s após a mistura rápida. Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCoag.: 45mg/L.	64
Figura 5.30 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas com aplicação de CAP 5 s após a mistura rápida. Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCoag.: 45mg/L.	65
Figura 5.31 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 10mg/L.	66
Figura 5.32 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 10mg/L.	66

- Figura 5.33** – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 20mg/L. 67
- Figura 5.34** – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 20mg/L. 67
- Figura 5.35** – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 30mg/L. 67
- Figura 5.36** – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 30mg/L. 68
- Figura 5.37** – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 40mg/L. 68
- Figura 5.38** – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 40mg/L. 68
- Figura 5.39** – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCAP: 0mg/L. 70
- Figura 5.40** – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCAP: 0mg/L. 70
- Figura 5.41** –Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; Sem aplicação de CAP. 71
- Figura 5.42** – Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5segundos após a Mistura Rápida. 72
- Figura 5.43** – Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5segundos após a Mistura Rápida. 73
- Figura 5.44** –Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5segundos após a Mistura Rápida. 73
- Figura 5.45** –Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20segundos antes da Mistura Rápida. 74
- Figura 5.46** –Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20segundos antes da Mistura Rápida. 74

Figura 5.47 –Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20 segundos antes da Mistura Rápida.	75
Figura 5.48 –Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.	76
Figura 5.49 –Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.	76
Figura 5.50 –Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.	77
Figura 5.51 –Valores de turbidez e de pH. – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L;CAP aplicado em diferentes pontos	78
Figura 5.52 –Valores de cor e de pH. – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L;CAP aplicado em diferentes pontos	79
Figura 5.53 –Valores de ABS (254) e de pH. – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L;CAP aplicado em diferentes pontos	79
Figura 5.54 –Valores da densidade, de células, e de clorofila (a) – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L;CAP aplicado em diferentes pontos	79
Figura 5.55 – Valores de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos totais Condições do ensaio: Amostras flotadas. Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L;CAP aplicado em diferentes pontos	81
Figura 5.56 - Valores da densidade e abundância de células – água de estudo	82
Figura 5.57 - Valores da densidade e abundância de células – Amostra flotada	82
Figura 5.58 - Valores da densidade e abundância de células – Amostra flotada e filtrada.	83
Figura 5.59 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 5s após a MR.	83
Figura 5.60 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 1,5h antes da MR.	84
Figura 5.61 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 20s antes da MR.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Características das águas de estudo	30
Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios para determinação da capacidade de adsorção de azul de metileno	44
Tabela 5.2 – Determinação das equações de adsorção de azul de metileno	49
Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios para determinação da capacidade de adsorção de iodo	50
Tabela 5.4 – Determinação da equação de adsorção de iodo	53
Tabela 5.5 – Ensaio de adsorção de microcistina – Carvão 4	54
Tabela 5.6 – Ensaio de adsorção de microcistina – Carvão 3	57
Tabela 5.7 – Ensaio de adsorção de microcistina – Carvão 5	57
Tabela 5.8 – Ensaio de adsorção de microcistina – Carvão 4.	58
Tabela 5.9 – Ensaio com variação da dosagem de CAP. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas	64
Tabela 5.10 – Ensaio com variação da dosagem de CAP e de coagulante. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas	65
Tabela 5.11 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE I da ETAPA II	70
Tabela 5.12 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE II-A da ETAPA II	72
Tabela 5.13 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE II-B da ETAPA II	74
Tabela 5.14 – Valores dos resultados dos ensaios da FASEII-C da ETAPA II	75

Tabela 5.15 – Valores dos resultados das amostras após a coagulação, aplicação de CAP e flotação e filtração dos ensaios da FASE III da ETAPA II	78
Tabela 5.16 – Valores dos resultados de DQO	80
Tabela 5.17 – Valores dos resultados de Sólidos totais e Sólidos suspensos totais	81

RESUMO

SILVA, A. L. V. (2005). Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa unidades de adsorção por carvão ativado em pó, flotação por ar dissolvido e filtração em escala de laboratório. São Carlos, 2005. 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A crescente degradação da qualidade dos mananciais que servem os sistemas públicos de abastecimento de água potável faz com que se busquem novas técnicas para remoção de compostos indesejáveis. Os fatores climáticos que predominam no Brasil favorecem o desenvolvimento, em ambientes eutrofizados, de microrganismos conhecidos como cianobactérias que podem ser potencialmente produtores de toxinas. Este trabalho estudou a eficiência de remoção de microcistinas em um sistema que associa coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, adsorção em carvão ativado e filtração, com o intuito de remover a maior quantidade possível de microcistina para minimizar as dosagens de carvão ativado necessárias à remoção de concentrações de microcistinas – hepatotoxinas produzidas por cianobactérias – uma vez que, em uma estação real, uma menor dosagem de carvão ativado representa menores custos. Até o momento, o estado da arte permite afirmar que a aplicação de carvão ativado constitui a etapa final de um sistema de tratamento usualmente utilizado para a eficiente remoção de toxinas. Em escala de laboratório, foram feitos ensaios em equipamentos com alimentação por batelada: jarteste e flotatestes. Após a preparação da água de estudo, uma amostra foi submetida à mistura rápida em um equipamento de jarteste, com aplicação de produtos químicos para atingir valores desejados de pH e, em outros ensaios, também foi adicionado o carvão ativado em pó - CAP. Após a coagulação, a amostra ensaiada era transferida para o equipamento de flotatestes para a floculação e posterior flotação por ar dissolvido e, em alguns casos, submetido à filtração em papel Whatman 40. Observou-se que o uso dos parâmetros de cor e turbidez não foram suficientes para garantir a também remoção de microcistina. No sistema proposto, a aplicação de CAP antes da mistura rápida apresentou melhor desempenho na remoção de microcistina do que quando aplicado posteriormente a esta etapa; foi necessária dosagem de 60 mg/L de CAP, aplicado a 1,5 hora antes da mistura rápida para que a concentração de microcistina ficasse inferior a 1µg/L. O sistema que associa coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, adsorção em carvão ativado e filtração mostrou ser capaz de remover microcistina a níveis inferiores a 1µg/L, conforme estabelecido na Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

Palavras chave: Adsorção em carvão ativado em pó; Flotação por ar dissolvido; Cianobactérias; Cianotoxinas; Remoção de microcistinas.

ABSTRACT

SILVA, A. L. V. (2005). Removal of phytoplankton and microcystin of drinking water in a system that associates units of adsorption in activated carbon, dissolved air flotation and filtration in laboratory scale tests. São Carlos, 2005. 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The growing quality degradation of the water sources serving the public distribution of drinking water results in the search of new techniques for the removal of undesirable compounds. The Brazilian climate factors are in favor of the development of eutrophic environments, and of microorganisms known as cyanobacteria that are potential sources of toxins. This work studied the microcystin removal efficiency in a system that associates, coagulation, flocculation, dissolved air flotation, adsorption in activated carbon and filtration, with the scope to remove the maximum possible quantity of toxins in order to minimize the activated carbon dosage need to the removal of microcystin concentration – hepatotoxins produced by cyanobacteria – taking into accounts that in a real plant, the less the activated carbon, the less the operation costs. So far, the state of art permits the affirmation that the activated carbon characterizes the final step of a treatment system usually used for the efficient removal of toxins. In the laboratory scale tests were done in batch equipments: jarrest and flotatest. After the preparation of the water in study one sample was submitted to a quick mixture in a jarrest, with the application of chemical products to reach the desired pH levels, and in other assays powder activated carbon PAC was also added. After the coagulation, the tried sample was transferred to the flotatest equipment to achieve flotation and posterior dissolved air flotation, and in some cases, submitted to filtration in Whatman 40. It could be observed that the use of color and turbidity parameters were not sufficient to guarantee the microcystin removal. In the proposed system, the PAC application before the quick mixture presented better performance in the removal of microcystins than the posterior application to this step; a dosage of 60mg/L of PAC was necessary when applied 1,5 hour before the quick mixture for the microcystin concentration be as low as 1µg/L. The system which associates coagulation, flocculation, dissolved air flotation, activated carbon adsorption and filtration, exhibits the ability of microcystin removal to levels below 1µg/L as is established in Portaria 518 – 23/03/05 – Ministério da Saúde – Brazil.

Keywords: Adsorption in powdered activated carbon; dissolved air flotation; cyanobacteria, cyanotoxins; removal of microcystins.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A água está presente em tudo e atende a múltiplos usos, os quais a Organização Mundial de Saúde (OMS) denominou Usos Legítimos da Água. Um manancial atende a vários desses usos, como dessedentação, recreação, diluição de despejos, irrigação, os quais até mesmo podem ser conflitantes. De acordo com cada uso ao qual se destina, a água requer diferentes Padrões.

Ao longo do tempo, aumentou muito a complexidade dos diversos usos que o homem faz da água o que, conseqüentemente, generalizou, acelerou a sua degradação e reduziu a disponibilidade de água técnica e economicamente potabilizável.

Uma das maiores preocupações dos sanitaristas diz respeito aos problemas causados pela eutrofização, dos quais a ocorrência de florações de algas em reservatórios explorados para fins de abastecimento público está em primeiro plano pelo fato de muito dos microrganismos do fitoplâncton serem, potencialmente, produtores de toxinas.

O caso de Caruaru em 1996 tornou-se clássico na literatura, pois dezenas de pacientes de uma clínica de hemodiálise foram a óbito devido à contaminação com cianotoxinas dos equipamentos usados na clínica. Existe, também, grande preocupação com os possíveis danos causados ao homem pelo consumo por longos períodos de água contaminada com baixas concentrações de cianotoxinas, especialmente aquelas classificadas como peptídeos cíclicos (ex. microcistina).

Experimentos com animais revelam que o consumo prolongado de água com baixas concentrações de microcistina favorece significativamente a incidência de tumores cancerígenos. Também há relatos que em regiões da China, com características climáticas favoráveis ao desenvolvimento de

cianofíceas, houve grande número de óbitos por câncer cuja causa talvez possa estar relacionada ao consumo sistemático de águas contaminadas com cianotoxinas.

O poder público brasileiro, alertado para os problemas causados por consumo de águas contaminadas com cianotoxinas, impôs o limite máximo aceitável de microcistinas em água de abastecimento de $1,0\mu\text{g/L}$, através da Portaria 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seus padrões de potabilidade.

Estas toxinas podem ser encontradas nas células das cianobactérias ou dissolvidas na água. A toxina presente no material celular pode ser liberada ao meio quando da lise das células. Em estações de tratamento de água, é importante remover esses microrganismos unicelulares sem promover sua lise (AWWA, 1995).

HRUDEY et al (1999) relataram que o tratamento convencional – coagulação, floculação, sedimentação seguida de filtração em areia – não possui alta eficiência na remoção de cianotoxinas, pois esta tecnologia de tratamento remove preferencialmente a parcela de cianotoxinas intracelulares, ou seja, presentes no interior das células algais. De acordo com estes autores é possível prever-se que o processo de flotação de ar dissolvido seja capaz de remover de forma preponderante apenas a parcela de toxinas intracelulares, porém, devido às suas características, os flocos formados com a coagulação química em água que contém grande concentração de cianofíceas, favorecem a remoção dos flocos formados pela flotação por baixa densidade e características de hidrofobicidade.

Vale salientar que os sistemas de tratamento de água com unidades de flotação por ar dissolvido são reconhecidos por sua melhor eficiência em relação à sedimentação, no tratamento de águas com baixa turbidez e elevadas concentrações de cor ou de algas. Além disso, a liberação de toxinas intracelulares é menor na flotação que na sedimentação devido à contínua remoção do lodo gerado, uma vez que em decantadores – mesmo naqueles com

remoção contínua de lodo – o tempo de detenção do lodo é maior que na flotação.

No início da década de 80 no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, iniciou-se uma linha de pesquisa pioneira no Brasil com o uso de flotação por ar dissolvido como alternativa para a sedimentação; em 2003, começou a estudar a eficiência de remoção de microcistinas com flotação por ar dissolvido com o trabalho de FERREIRA (2004).

A adsorção com carvão ativado em pó também apresenta boa remoção de toxinas extracelulares, de acordo com as características do adsorvente usado e do tempo de contato. Assim, é possível que um sistema que associe flotação por ar dissolvido e adsorção em carvão ativado seja eficiente na remoção de microcistinas. Acredita-se que a flotação por ar dissolvido possua eficiente remoção de toxinas intracelulares e que o carvão ativado remova as toxinas solúveis até concentrações desejáveis.

Este trabalho propõe estudar a eficiência de remoção de microcistinas em um sistema que associe coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, adsorção em carvão ativado e filtração com o intuito de remover a maior quantidade possível de toxinas para minimizar as dosagens de carvão ativado necessárias para remoção de altas concentrações de toxinas, uma vez que uma menor dosagem de carvão ativado representa menores custos em uma estação real. Até o momento, o estado da arte permite afirmar que a aplicação de carvão ativado constitui a etapa final de um sistema de tratamento usualmente utilizado para a eficiente remoção de toxinas.

Vale salientar que considerando o estado da arte concernente à remoção de cianotoxinas de águas, o processo de adsorção em carvão ativado é atualmente considerado a barreira final mais efetiva, para garantir os níveis desejáveis de concentração de cianotoxinas na água, porém, os custos são diretamente proporcionais à concentração de cianotoxinas presentes no afluente de um sistema de adsorção em carvão ativado. Fica claro, portanto, a importância econômica da redução da concentração de microcistina nas unidades de tratamento precedentes à adsorção.

2. OBJETIVO

O trabalho teve por objetivo investigar o desempenho de um sistema que associa os processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), coagulação, flotação por ar dissolvido e filtração empregados para a clarificação e remoção de microcistina de água proveniente de um reservatório eutrofizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CIANOBACTÉRIAS

3.1.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

As cianobactérias, de acordo com o sistema de classificação dos seres vivos em cinco reinos, pertencem ao reino Monera, também conhecido como Prokaryotae. É formado por todos os organismos procariontes, as arqueobactérias e as cianobactérias. Os organismos que compõem este reino são unicelulares, não possuem núcleo verdadeiro, nem organelas envolvidas por membrana e se reproduzem principalmente por divisão binária. (BLACK, 2002) As cianobactérias são microrganismos unicelulares procariontes, ou seja, apresentam estrutura celular semelhante à das bactérias. São capazes de sintetizar pigmentos como clorofila (verde) e outros, auxiliares da fotossíntese como ficobilina e ficocianina (azul). Ficologistas classificam as cianobactérias como algas devido à presença de pigmentos e pela maior semelhança de seus mecanismos fotossintéticos com algas do que com bactérias. Porém esses microrganismos diferenciam-se das algas devido à ausência de núcleo individualizado, com seus pigmentos difundidos na massa citoplasmática, característica de bactérias.(BRANCO, 1978; AWWA, 1995; WHITTON e POTTS, 2000)

As cianobactérias apresentam certa diversidade morfológica, podem ser unicelulares; *Microcystis sp*, *Choroococcus sp* ou filamentosas; *Anabaena sp*, *Oscillatoria sp* e *Lyngbya sp*.

As cianobactérias foram bem sucedidas ao longo do tempo por desenvolverem estratégias de sobrevivência bastante interessantes. Especialistas datam seu surgimento há 3,5 bilhões de anos, portanto, desde que surgiu vida na

Terra. Adaptações fisiológicas, bioquímicas, genéticas e reprodutivas garantiram a existência dessas espécies nos mais variados ambientes: terrestres, marinhos, lacustres e em ambientes úmidos (paredes, telhados, rochas, cascas de árvores etc.). Elas desempenharam importante papel na evolução – produziram grande quantidade de oxigênio há 1,5 bilhões de anos e isto favoreceu o surgimento de outras espécies. (SCHOPF, 2000)

3.1.2. ESTRATÉGIAS DE SOBREVIVÊNCIA

Determinadas cianobactérias são formadoras de colônias o que garante maior chance de sobrevivência em ambiente competitivo. De acordo com condições ambientais, essa união, em colônias, pode formar *blooms*. O termo *bloom* – em português é usual florações – refere-se a uma biomassa fitoplanctônica significativamente maior que a média encontrada em determinado espaço, geralmente composto por uma ou duas espécies. (OLIVER e GANF, 2000)

Algumas espécies dos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Gloeotheca*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Plectonema* e *Nostoc* são capazes de fixar nitrogênio atmosférico. Normalmente elas fixam nitrogênio atmosférico por células diferenciadas denominadas heterocistos (*Oscillatoria* é capaz de fixar N₂ apesar de não apresentar heterocisto). Assim, o nitrogênio na água não é fator limitante para desenvolvimento dessas cianobactérias.

Outra característica das cianobactérias é a presença de vacúolos gasosos, que promovem o controle de sua flutuabilidade, importante mecanismo por permitir a migração vertical em função da disponibilidade de luz e nutrientes. Brookes *et al* (2000) verificaram que variações do volume das vesículas gasosas e da atividade do metabolismo celular contribuem para sua flutuabilidade nos ecossistemas naturais.

A produção de toxinas é também um mecanismo de defesa. Alguns autores sugerem que as cianobactérias liberam toxinas em situações de *stress* e para protegerem-se de predadores.

3.1.3. EUTROFIZAÇÃO / FLORAÇÕES DE ALGAS

Para atender as suas necessidades, o ser humano colocou a ciência a serviço da tecnologia e a tecnologia a seu serviço; criou e cria novas técnicas que afetam os mecanismos que regem a natureza. Surgiram técnicas para aumentar a produtividade agrícola, sem os quais nossa sociedade não seria capaz de suprir a demanda crescente por alimentos; assim águas de drenagem dos terrenos agriculturados chegam aos corpos de água enriquecidos de NPK, os macronutrientes dos autótrofos. Isto, juntamente com o aumento populacional – gerador de efluentes domésticos e industriais – acelera a eutrofização dos sistemas aquáticos.

ESTEVES (1988) define ecologicamente eutrofização como: “ [...] aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, nos ecossistemas aquáticos, que têm como consequência o aumento de sua produtividade [...] ”. Uma outra definição: “Eutrofização é a fertilização do ecossistema com consequente produção de biomassa muito maior que aquela que pode ser absorvida e utilizada por uma cadeia de alimentação”. (DUARTE, 1982)

3.1.4. PREJUÍZOS CAUSADOS PELAS CIANOBACTÉRIAS

Segundo AWWA, 1995 as cianobactérias podem causar diversos efeitos negativos na água:

- ✓ Decréscimo do nível de oxigênio dissolvido, consumido por bactérias decompositoras da matéria orgânica.
- ✓ Alterações do meio, tais como bloqueio dos raios solares, alteração do pH da água, alteração da razão nível de O_2/CO_2 , que podem dificultar o desenvolvimento de outras espécies.
- ✓ Alterações das características organolépticas da água, pela produção de compostos aromáticos voláteis que, por contato ou ingestão, apesar de não causarem agravos à saúde pública, conferem à água sabor e odor desagradáveis.
- ✓ Produção de toxinas que podem causar o envenenamento de diversos animais, inclusive o homem

3.2. TOXINAS

As cianobactérias produzem diversos tipos de toxinas, as cianotoxinas. Há grande variedade de cianotoxinas, as quais podem ser classificadas em neurotoxinas, dermatoxinas e hepatotoxinas. De acordo com sua estrutura química, elas podem ser divididas em três grupos, peptídeos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos. (SIVONEN e JONES, 1999)

Estas toxinas podem ser encontradas nas células das cianobactérias ou dissolvidas na água. A toxina presente no material celular pode ser liberada ao meio quando da lise das células. Em estações de tratamento de água, é importante remover esses microrganismos unicelulares sem promover sua lise. (AWWA, 1995)

3.2.1. NEUROTOXINAS

As toxinas que causam problemas neurológicos podem ser divididas em três famílias, anatoxina-a, anatoxina-a (s) e saxitoxinas. São produtoras de anatoxina-a: *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Aphanizomenon*, de anatoxina-a (s): *Anabaena*, e de saxitoxinas: *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*.

Figura 3.1 – Estrutura química de neurotoxinas e suas características.

FONTE: Sivonen e Jones (1999)

De acordo com Carmichael (1994), as anatoxinas-a e anatoxinas-a (s) afetam a comunicação entre os neurônios e as células musculares. Em condições fisiológicas normais, a acetilcolina, um hormônio neurotransmissor, liga-se aos seus receptores provocando a troca iônica necessária à indução da contração muscular; posteriormente, a acetilcolinesterase degrada a acetilcolina prevenindo uma superestimulação das células musculares.

Por não ser degradada pela acetilcolinesterase, a anatoxina-a liga-se irreversivelmente aos receptores de acetilcolina, o que a torna um bloqueador neuromuscular. A anatoxina-a (s), por sua vez, inibe a ação da acetilcolinesterase e, assim, impede a degradação da acetilcolina ligada aos seus receptores. A consequência é a superestimulação muscular. As saxitoxinas interrompem a comunicação entre neurônios e células musculares, impedindo a troca iônica. Os

sintomas da contaminação por neurotoxinas são: desequilíbrio, fasciculação muscular, respiração ofegante, convulsões e até morte do animal, o que acontece em poucos minutos ou poucas horas após a ingestão (CARMICHAEL, 1994). Essa sintomatologia é bastante semelhante à provocada por outros intoxicantes, metais pesados, por exemplo.

Figura 3.2 – Efeitos da anatoxina-a e da anatoxina-a(s) na contração muscular.
FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)

Figura 3.3 – Efeitos da saxitoxina na propagação do impulso nervoso.
FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)

3.2.2. HEPATOTOXINAS

Apesar de a letalidade das neurotoxinas ser mais potente, as hepatotoxinas compõem o mais importante e o mais freqüentemente encontrado

grupo de cianotoxinas; há relatos de contaminação por hepatotoxinas no mundo todo. Esta toxina, formada por peptídeos cíclicos, pode ser produzida pelos gêneros *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Anabaenopsis*, *Hapalosiphon* (gênero terrestre), *Cylindrospermopsis* e *Nodularia*. (CARMICHAEL, 1994; SIVONEN e JONES, 1999)

Esses peptídeos cíclicos são compostos naturais relativamente grandes; possuem massa molecular entre 800 e 1000um. Porém, são pequenos se comparados aos oligopeptídeos e polipeptídios (massa molecular maior que 10000). Se o peptídeo cíclico possuir cinco aminoácidos, a toxina é denominada nodularina e se possuir sete aminoácidos é chamada microcistina. A nomenclatura usada refere-se à *Microcystis* e à *Nodularia*, porque estas toxinas primeiramente foram encontradas nesses microrganismos. As hepatotoxinas são solúveis em água – exceção feita a algumas microcistinas, um tanto hidrofóbicas – e capazes de penetrar em membranas lipídicas de animais e células de plantas e bactérias. A cilindrospermopsina, também hepatotoxina, é um alcalóide, inicialmente isolado do gênero *Cylindrospermopsis*. (SIVONEN e JONES, 1999, OLIVEIRA, 2003)

Figura 3.4 – Estrutura química de hepatotoxinas: (1) Estrutura geral das microcistinas, (2) Estrutura geral das nodularinas e (3) Estrutura da cilindrospermopsina.
 FONTE: Sivonen e Jones (1999)

As hepatotoxinas, ao atingirem o citoesqueleto dos hepatócitos por meio dos receptores dos ácidos biliares, causam sua desorganização, o que provoca retração dos mesmos com conseqüente aumento dos espaços intercelulares. Esta toxina faz, também, com que as células dos capilares sinusoidais retraiam-se;

com isso o sangue passa a fluir dos capilares para os espaços intercelulares formados, o que provoca lesões no fígado. (CARMICHAEL, 1994)

Segundo Carmichael (1994), estudos demonstram que as microcistinas são potentes inibidores das enzimas conhecidas como proteínas fosfatase que, em conjunto com outras enzimas, as proteínas quinases, regulam o mecanismo de fosforilação e desfosforilação das proteínas, importantes para a divisão celular. A inibição das fosfatases bloqueia o mecanismo de fosforilação e desfosforilação, o que favorece maior proliferação celular. Portanto, em doses não letais as hepatotoxinas provavelmente poderiam ser carcinogênicas.

Figura 3.5 – Efeitos das hepatotoxinas no fígado
FONTE: Adaptado de Carmichael (1994)

O limite máximo aceitável de microcistina é de $1,0\mu\text{g/L}$, determinado pela Portaria 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade para o Brasil.

3.3. MÉTODOS DE DETECÇÃO DE TOXINAS

3.3.1. BIOENSAIOS

Existem diversos métodos biológicos para detecção de cianotoxinas que utilizam a bioatividade das cianotoxinas, testados em ensaios com zooplâncton (*Daphnia sp.*), bactérias, crustáceos (camarão), ratos e outros. Geralmente, os bioensaios não possuem suficiente sensibilidade para serem utilizados como medidores para amostras de água com baixa concentração de toxinas – apesar de apresentarem rápida resposta para identificação da toxicidade total de amostras. (SWOBODA *et al*, 1994; HARADA *et al*, 1999; NICHOLSON *et al*, 2001)

3.3.2. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em inglês *High Performance liquid chromatography* (HPLC), é o método analítico mais usado para determinação de cianotoxinas. Segundo Cass (2001), a cromatografia é um método físico-químico de separação fundamentado na migração diferencial dos componentes de uma mistura devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis – a fase móvel e a fase estacionária. Após a separação das toxinas é realizada a detecção de cianotoxinas pela comparação com padrões de toxinas comercialmente disponíveis.

Após a separação de fases, a detecção das toxinas pode ser feita por absorvância por ultravioleta (UV), fotodiodo (PDA), espectrometria de massa (MS) e outros indicadores. (KAYA *et al* 2001; NICHOLSON e BURCH, 2001; FASTER *et al* 2002)

3.3.3. ENSAIOS DE INIBIÇÃO DE FOSFATASE

As microcistinas podem ser identificadas e quantificadas por seus efeitos inibitórios sobre as proteínas fosfatase dos tipos 1 e 2. (MACKINTOSH e MACKINTOSH, 1994). Para ser aplicado ao monitoramento de água, segundo Nicholson e Burch (2001), este método precisa ser melhor avaliado e comparado a procedimentos mais específicos, como o HPLC.

3.3.4. ENSAIOS IMUNOLÓGICOS

Técnica analítica baseada em ensaios imunosorbentes ligada à enzima; o nome ELISA é a sigla de Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay. Segundo HARADA *et al* (1999) é um método bastante promissor na detecção de microcistinas por sua alta sensibilidade, especificidade, fácil operação e rapidez de medição.

São comercializados *kits* que fornecem microplacas ou cubetas com antígenos aderidos às suas paredes. A amostra é introduzida nas cavidades em busca da reação antígeno-anticorpo, que resultará em coloração. A leitura da cor indicará a concentração da toxina analisada.

Faster *et al* (2002) compararam métodos de análises de microcistina – HPLC-PDA, HPLC-UV, HPLC-MS, PPA e ELISA – utilizados por 31 laboratórios e concluíram que o método ELISA foi o que apresentou maior reprodutibilidade nos resultados.

Metcalf *et al* (2000) avaliaram aspectos físico-químico de dois kits ELISA – SDI (*Strategic Diagnostics Inc, Four Marks, Hampshire, UK*) e EnviroLogix (*Crop Enhancement Systems Ltd, Norfolk, Swaffham, UK*). Esses pesquisadores observaram que, de acordo com a concentração usada, o metanol pode indicar valores falso-positivos de microcistina-LR. Não foram reportados

efeitos significativos do valor do pH da amostra na concentração de toxina medida pelo kit EnviroLogix.

3.4. FLOTAÇÃO

Há mais de 2000 anos os antigos gregos usavam o processo de flotação para separar minerais contidos em rochas dos rejeitos. O minério esmagado era introduzido na água e as partículas minerais ficavam retidas na superfície pela tensão superficial, enquanto o material rochoso restante depositava-se no fundo. Em 1924, Peterson e Sveen obtiveram a patente do processo de flotação por ar dissolvido por pressurização para o tratamento de água na indústria de papel. Na flotação por ar dissolvido por pressurização, as bolhas de ar eram produzidas pela liberação da pressão de um vapor de água saturado de ar sob pressão atmosférica. (Gregory & Zabel, 1990)

O processo de flotação foi descrito por Reali (1991) como a operação pela qual pode-se separar sólidos ou líquidos de uma fase líquida pela introdução de pequenas bolhas de ar. Tais bolhas aderem à superfície das partículas, o que aumenta seu empuxo e favorece assim o movimento ascensional dessas partículas em direção à superfície, onde podem ser devidamente coletadas.

3.4.1. A FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

Em relação a outros sistemas de tratamento de água para abastecimento a flotação é reconhecida pelas seguintes vantagens: Podem ser usadas altas taxas de aplicação superficial; Resulta em unidades relativamente pequenas e com baixa profundidade; As dosagens de coagulante e auxiliar de floculação podem ser menores; Alta concentração de sólidos no lodo produzido; É capaz de remover a matéria orgânica volátil presente; Melhor remoção de partículas com

pequena densidade e algas, as quais podem diminuir a duração das carreiras de filtração em estações convencionais ou de filtração direta e; Menor gasto de água para lavagem dos filtros, devido ao aumento das carreiras de filtração, quando comparada com filtração direta descendente. (DOMBROSKI, 1996 e MORUZZI, 2000)

3.4.2. USO DA FLOTAÇÃO NA REMOÇÃO DE ALGAS

VLAŠKI et al. (1997) realizaram ensaios para a remoção por sedimentação ou por flotação de cianobactérias do gênero *Microcystis aeruginosa* presentes em água proveniente de um reservatório. Foi observado que a dosagem de coagulante necessária para a remoção satisfatória desses organismos pela técnica de flotação foi de duas a três vezes menor (7 a 12g de Fe(III)/m³) que a dosagem necessária para a sedimentação (20 a 24g Fe(III)/m³).

Reali e Santos (1999) operaram uma unidade piloto de flotação por alta taxa tratando água destinada ao abastecimento com elevada concentração de algas em suspensão. Foi investigada a influência da taxa de aplicação superficial aparente na flotação. Esses pesquisadores observaram que o sistema apresentou, para a taxa de aplicação superficial aparente de 220 m³/m².dia, remoção de clorofila a de 98,2%, remoção de turbidez de 86,0% e de remoção de sólidos suspensos de 93,6%. Assim, esse sistema de flotação apresenta-se como alternativa bastante atraente para o tratamento de águas com elevadas concentrações de algas, devido à sua alta eficiência e por requerer baixas quantidades de ar dissolvido. = 77.

3.5. ADSORÇÃO

A adsorção de uma substância envolve sua acumulação na superfície entre duas fases, como líquido e sólido, ou gás e sólido. A molécula que acumula, ou adsorve, na interface é chamada adsorvato e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente. Em tratamento de água para abastecimento, têm sido usados os seguintes adsorventes: carvão ativado, resinas trocadoras de íons, resinas adsorventes, alumina ativada, argilas e outros sólidos que estão em suspensão ou em contato com a água. (SNOEYINK, 1990)

A adsorção de moléculas pode ser representada pela reação química: $A + B \rightarrow AB$, com A representando o adsorvato e B o adsorvente, e AB os compostos adsorvidos. Os adsorvatos são depositados na superfície dos adsorventes devido à vários tipos de forças químicas como: pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e Forças de van der Waals. Se a reação for reversível, as moléculas acumulam-se na superfície até que a taxa de reação (adsorção) se iguale a taxa da reação reversa (desorção). Quando esta condição ocorre, foi encontrado o equilíbrio e não mais ocorrerá a acumulação. Em tratamento de águas para abastecimento, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remover moléculas orgânicas que causam sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade em águas de abastecimento.

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Uma isoterma de adsorção indica a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução (C_e) para temperatura constante.

3.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo Webb & Orr (1997), as isotermas de adsorção geralmente seguem seis formas, de acordo com a Figura 3.6:

Figura 3.6 – Ilustrações dos tipos de isothermas existentes
FONTE: Adaptado de Webb & Orr (1997)

A isoterma do tipo 1 é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos, do tipo 2 e 4 são indicadoras de adsorventes não-porosos ou adsorventes com poros relativamente grandes. As do tipo 3 e 5 surgem sob condições nas quais as moléculas adsorptivas têm maior afinidade com outras moléculas do que com o sólido. A isoterma do tipo 6 indica um sólido não-poroso com quase toda superfície uniforme, é bastante rara. (WEBB & ORR, 1997)

Equação de Langmuir

A isoterma de Langmuir leva em consideração que: Existe uma área limitada disponível para a adsorção; O material soluto adsorvido na superfície possui espessura de somente uma molécula e; A adsorção é reversível e uma

condição de equilíbrio é alcançada. Onde o adsorvente é colocado em suspensão, o soluto é adsorvido; a desorção também ocorre, mas a taxa de adsorção é muito maior que a de desorção. Finalmente a condição de equilíbrio é alcançada quando a taxa de adsorção é igual a taxa de desorção. (Reynolds & Richards, 1996)

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{eq. (1)}$$

Com: x = massa de soluto adsorvida;

m = massa de adsorvente;

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto, massa/volume

a = massa requerida de soluto adsorvido para saturar completamente uma unidade de massa do adsorvente.

b = constante experimental

Equação de Freundlich

A equação de Freundlich é uma equação empírica, muito usada devido a sua grande relação com dados experimentais de adsorção.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{eq. (2)}$$

Com: q_e = quantidade de adsorvato por unidade adsorvente;

K = constante experimental;

n = constante experimental

As unidades de K e n são determinadas pelas unidades de q_e e C_e .

3.7. CARVÃO ATIVADO

O termo carvão ativado em seu mais amplo sentido inclui uma grande faixa de materiais amorfos à base de carbono produzidos para apresentar alto grau de porosidade e extensa área superficial interparticulada. O uso do carvão ativado, na forma de madeira carbonizada, data de muitos séculos. Por volta de 1500 a.C. os egípcios, usaram carvão ativado como adsorvente para fins medicinais e também como agente purificador. Na Índia, os antigos Hindus usavam carvão para filtrar a água antes de ser ingerida. O início da produção industrial de carvão ativado ocorreu em 1900-1901 com a finalidade de substituir os carvões de ossos usados no processo de refinamento do açúcar. Este carvão ativado foi preparado pela carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal na presença de cloretos metálicos ou pela ação do dióxido de carbono ou, ainda, por vapores de materiais carbonizados. Durante a I Guerra Mundial houve significativa melhora da qualidade dos carvões ativados usados na adsorção de gases com a produção de máscaras respiratórias utilizadas para proteger os soldados de gases venenosos. (BANSAL *et al*, 1988)

3.7.1. ESTRUTURA FÍSICA

Segundo Rodríguez-Reinoso (1997), de acordo com as recomendações da IUPAC, os poros nos adsorventes podem ser classificados em três grupos:

Microporos: Aqueles com largura (distância entre as paredes de uma fenda formada em um poro) inferiores a 2nm. São os maiores responsáveis pela capacidade de adsorção de carvões ativados. Uma classificação mais precisa distingue dois tipos de microporos, **estreitos** (acima de 0,7nm) e **largos** (de 0,7 a 2,0nm).

Mesoporos (ou poros de transição): Com largura de 2,0 a 50nm.

Macroporos: possuem largura superiores a 50nm

Embora a maior parte da adsorção ocorra nos microporos de um carvão ativado, os meso e macroporos possuem importante papel em qualquer processo de adsorção, porque eles atuam como passagem para o adsorbato até os microporos, uma vez que somente um pequeno número de microporos possuem contato com a superfície de uma partícula de carvão ativado. Os carvões ativados usualmente utilizados não são capazes de adsorver, seletivamente, moléculas com diferentes dimensões, mas muitos trabalhos são realizados com o intuito de desenvolver carvões capazes de realizar esse fenômeno. (RODRÍGUEZ-REINOSO,1997)

3.7.2. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é obtido do processo de carbonização, com temperaturas abaixo de 800°C, seguido pela ativação do material carbonáceo, geralmente de origem vegetal. A ativação é necessária para converter este produto em um adsorvente de alta porosidade com grande área superficial, assim a área superficial ocupada pelos poros por unidade de massa de material aumenta significativamente. O processo de ativação também remove os carbonos com estrutura desorganizada e expõe os anéis aromáticos à ação dos agentes ativadores fato que favorece o desenvolvimento da estrutura dos microporos. O processo de ativação pode ser classificado como ativação química e ativação física.

A ativação química geralmente é feita em carvões vegetais. Inicialmente o material é impregnado com o agente ativador na forma de uma solução concentrada e o resultado é a degradação do material celulósico. O material químico impregnado é eliminado e pirolisado em fornos rotativos com temperatura entre 400 e 600°C na ausência de ar. O produto pirolisado é resfriado e lavado até remover o agente ativador, que é reciclado. A ativação física é o processo no qual o produto carbonizado desenvolve extensa área superficial e

uma estrutura de poros de dimensão molecular. Esta etapa ocorre em temperaturas entre 800 e 1100°C na presença de gases oxidantes adequados como vapor, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases. Em saneamento a ativação química raramente é utilizada, contudo a ativação física possui amplo uso, principalmente na produção de carvões ativados. (BANSAL et al, 1988)

As propriedades finais de um carvão ativado dependem de diversos fatores, com destaque para a origem da matéria prima usada e dos parâmetros físico-químicos utilizados na ativação. (JANKOWSKA *et al*, 1991)

3.7.3. USOS DO CARVÃO ATIVADO

Atualmente o carvão ativado possui inúmeros usos em diversas indústrias: alimentícia, farmacêutica, petroleira, mineradora, nuclear, automobilística e em tratamento de esgoto e água para abastecimento e em várias outras atividades. (BANSAL, 1988)

O carvão ativado é utilizado no tratamento de água para abastecimento para remover ou controlar sabores e odores indesejáveis e remover compostos orgânicos. Há muito tempo existe o controle de sabor e odor pelo uso do carvão ativado em estações de tratamento de água. Quando é usado na forma de pó, dissolvido em solução aquosa, ele é adicionado na água em algum ponto que forneça um tempo de contato adequado e removido por clarificação ou filtração. A dosagem de carvão ativado no controle de sabores e odores depende do tipo de carvão usado e da concentração das impurezas na água mas, em termos gerais, ela é baixa. Economicamente, não é viável regenerar o carvão ativado aplicado na forma em pó e, geralmente, ele é descartado. O carvão ativado em pó tem como vantagem, em relação ao granular, a flexibilidade nos valores das dosagens aplicadas, de acordo com a concentração dos compostos a serem removidos. AWWA, (1995)

O uso do carvão ativado granular é mais adequado onde houver um problema persistente como controle de sabor e odor. O CAG também é bastante

indicado na remoção de compostos orgânicos como clorofórmios e trialometanos. Ele é usado em colunas com fluxo contínuo ascensional ou descendente e tempo de contato predeterminado. Com o tempo, as colunas de carvão ativado perdem seu poder de adsorção, sendo necessária a reativação do material (BANSAL, 1988).

Em estações de tratamento de água, a aplicação do carvão ativado em pó ou granular tem obtido bons resultados na remoção de compostos orgânicos, toxinas ou de subprodutos originados com a aplicação de cloro. De acordo com as características físico-químicas do carvão usado e dos compostos a serem removidos, quando se utiliza CAP, pode ser verificada maior demanda de carvão para remover os compostos indesejáveis, o que eleva o custo do tratamento. Portanto, acredita-se que a associação do processo de flotação com a adsorção em carvão ativado seja uma boa alternativa na remoção de toxinas de cianobactérias em águas para abastecimento, uma vez que as toxinas na forma intracelular seriam removidas pela flotação e as dissolvidas, ou seja, na forma extracelular, seriam removidas pela adsorção em carvão ativado (FALCONER, 1989; COOK, 2001; COOK, 2002).

Tang.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. DESCRIÇÃO GERAL DAS ETAPAS DO TRABALHO

O trabalho foi realizado nas dependências do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas – LATAR do Departamento de Hidráulica e Saneamento – SHS da Escola de Engenharia de São Carlos / Universidade de São Paulo – EESC/USP. Foram feitos ensaios, em escala de laboratório, com equipamentos com alimentação por batelada – jarteste e flotatestes. Após a preparação da água de estudo, uma amostra foi submetida à mistura rápida em um equipamento de jarteste, com aplicação de produtos químicos para atingir valores desejados de pH e, em outros ensaios, também era adicionado o Carvão Ativado em Pó - CAP. Após a coagulação, a amostra ensaiada era transferida para o equipamento de flotatestes para a floculação e posterior flotação por ar dissolvido e, em alguns casos, submetido à filtração em papel Whatman 40.

O trabalho foi dividido em: ESCOLHA DO CAP; ETAPA I e ETAPA II:

A ESCOLHA DO CAP corresponde aos ensaios para caracterização do carvão ativado. Nesta etapa foram realizados ensaios para determinação do número de iodo, adsorção de azul de metileno e de microcistina. Foram analisadas sete amostras de CAP para escolher-se a amostra para a realização dos ensaios das etapas posteriores.

A ETAPA I pode ser dividida em duas fases em que a FASE I envolveu ensaios de flotação com a aplicação de 10 diferentes dosagens de coagulante com 6 diferentes valores de pH. A FASE II correspondeu aos ensaios de flotação com 4 diferentes dosagens de coagulante e para cada dosagem do cloreto férrico, 4 diferentes dosagens de CAP em três pontos distintos.

A ETAPA II compreendeu os ensaios finais, na qual foram adotados parâmetros de tratabilidade selecionados com base nos resultados da etapa anterior. Nesta etapa foram refeitos alguns ensaios da etapa anterior para que fosse possível a determinação de microcistina, clorofila e contagem de células. Esta etapa foi dividida em três fases, a FASE I envolveu ensaios de flotação com 4 diferentes dosagens de coagulante. Na FASE II foi usada uma dosagem de coagulante e testadas 4 dosagens de CAP, aplicadas em três pontos distintos. Já a FASE III envolveu a repetição de alguns ensaios da FASE II desta mesma etapa com a finalidade de obter-se amostra para a leitura de clorofila e sólidos.

4.2. ÁGUA DE ESTUDO

4.2.1. COLETA

Foram coletadas amostras do reservatório de Barra Bonita – SP, que tem como finalidade a geração de energia elétrica e é considerado um ecossistema eutrófico, com alta produtividade. As coletas foram realizadas em um ponto fixo a montante do reservatório, proveniente de uma tubulação que alimenta os tanques de piscicultura presentes na represa de Barra Bonita, situados na margem oposta à eclusa ali existente. A Figura 4.1 mostra detalhadamente o ponto onde ocorre a sucção de água (ponto I) e o local onde eram realizadas as coletas (ponto II).

Figura 4.1 - Ilustração do ponto de coleta no Reservatório de Barra Bonita.

A proposta foi usar nos ensaios amostras que contivessem concentração de microcistina – MC maior que $10\mu\text{g/L}$. Caso a amostra coletada possuísse valores inferiores a esta concentração, seria adicionada suspensão com cianobactérias e microcistinas provenientes de cepa tóxica cultivada em laboratório.

4.2.2. CULTIVO DE CIANOBACTERIAS

A cultura de cianobactérias usada para o preparo da água de estudo foi produzida em condições controladas nas dependências do LATAR, para isso foi construída uma sala para o cultivo de uma cepa de *Microcystis sp.*, O inóculo utilizado - BB05 foi fornecido pelo Prof. Dr. Armando Augusto H. Vieira, do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos, a partir do isolamento de células coletadas no Reservatório de Barra Bonita/SP. No início do trabalho foram cultivados dois inóculos (BB05 e BB17), mas análises preliminares revelaram que a cepa BB05 apresentava maior concentração de MC que a BB17, por isso descartado o cultivo da cepa com menos MC.

O cultivo foi realizado em erlenmeyer de 2L – Figura 4.2 – isolados com tampões confeccionados com algodão hidrófilo e gaze. Foi mantida a aeração constante da cultura nos erlenmeyer de 2L com o objetivo de efetuar a troca gasosa necessária para desenvolvimento dos microrganismos e para manter as células em suspensão, para assegurar iguais condições para todas as células.

Figura 4.2 – Detalhes dos frascos usados para o cultivo

Foi usado o método de cultivo Estático ou Batch, que consiste na transferência de uma parcela das culturas, antes de atingirem a fase estacionária de crescimento, para volumes maiores de culturas enriquecidas com nutrientes. O meio de cultivo usado foi o ASM1, proposto por GORHAM et al., 1964. Foi adotado um fotoperíodo de 12 horas, com o uso de lâmpadas fluorescentes brancas e temperatura ambiente de $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, controlada por um climatizador externo.

Foi feito acompanhamento visual do crescimento da cultura e realizaram-se repiques todas as vezes que a cultura adquiria um aspecto amarelado, o que ocorria mais ou menos a cada 15 dias. Foram tomados cuidados para minimizar a contaminação da cultura usada e manter as condições para o cultivo das cianobactérias:

- ✓ Sala de cultivo: A sala de cultivo possui uma ante-sala para evitar o contato direto com o ambiente interno do LATAR. Essa sala possui climatizador, termômetro com registro da variação de temperatura, local para acomodação da cultura, bancada para manejo com bico de bunsen, coifa superior ligada a um sistema de sucção constante de ar e entrada de ar inferior com filtro. As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam detalhes da sala de cultivo.

Figura 4.3 - Ilustração geral da sala de cultivo.

Figura 4.4 – Detalhes do termômetro e do climatizador

Figura 4.5 – Detalhes das lâmpadas

- ✓ Vidraria: Toda a vidraria usada foi tratada em solução de detergente neutro (EXTRAN 10%) por no mínimo 12 horas e em ácido clorídrico (10%), também por no mínimo 12 horas; Após isso foram realizados 6 enxágües com água de torneira e 3 enxágües com água destilada. Depois de seca, a vidraria era isolada das demais do laboratório.
- ✓ Meio de cultura: A água usada para o preparo foi submetida a osmose reversa e o meio de cultura foi preparado em pH 8 e acondicionado em erlenmeyer. Após serem devidamente fechados com papel alumínio, os erlenmeyer eram autoclavados por 20 minutos a 120°C e 1,0 Kgf/cm². Antes de efetuar o repique, a cultura e toda a vidraria usada eram submetidas à esterilização em uma câmara de ultra-violeta (20 minutos) – a Figura 4.6 e 4.7 mostram detalhes da câmara de ultra violeta usada

Figura 4.6 – Câmara com lâmpadas com luz Ultra-Violeta.

Figura 4.7 – Detalhes da câmara.

4.3. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DE ESTUDO

Nos ensaios foram usados três tipos de água de estudo. As amostras foram coletadas em 19/11/2004, 01/02/2005 e 17/02/2005. Uma alíquota da cultura de *Microcystis sp.* foi adicionada à amostra coletada e medidos os seguintes parâmetros de qualidade:

Tabela 4.1 – Características das águas de estudo

Parâmetro	Água de Estudo 1	Água de Estudo 2	Água de Estudo 3
Turbidez	71,5 uT	35,1 uT	25,9 uT
Cor Aparente	600 uC	255uH	214uH
Cor Verdadeira	NR	28uH	25uH
Absorbância ($\lambda = 254\text{nm}$)	0,280	0,180	0,283
pH	7,08	7,18	7,09
Alcalinidade	NR	46,5mg CaCO_3/L	44,5mg CaCO_3/L
NTK	71mg/L	4mg/L	7mg/L
Nitrogênio Amoniacal	NR	0,15mg/L	0,76mg/L
Nitrato	NR	NR	2,18
Nitrito	NR	NR	0,0057
Fósforo Total	NR	0,27	0,22

Tabela 4.1 (continuação)

Dureza Total	NR	NR	40
Cloretos	NR	NR	11,5
Sulfatos	NR	NR	25
Carbono Orgânico Dissolvido	NR	NR	6,14
DQO	22	93	82
DBO	NR	NR	16
Zn	NR	NR	0,09
Pb	NR	NR	ILDm
Cd	NR	NR	ILDm
Ni	NR	NR	ILDm
Fe	NR	NR	1,08
Mn	NR	NR	0,07
Cu	NR	NR	ILDm
Cr	NR	NR	ILDm
Sólidos Totais (ST)	245 mgST/L	247 mgST/L	157 mgST/L
Sólidos Suspensos Totais (SST)	NR	16 mgSST/L	20 mgSST/L
Condutividade a 25°C ($K=1,30\text{cm}^{-1}$)	NR	246 $\mu\text{S/cm}$	213 $\mu\text{S/cm}$
Coliformes Totais	NR	720 UFC/L	6700 UFC/L
E. coli	NR	100 UFC/L	200 UFC/L
Clorofila a	NR	26,9 $\mu\text{g/L}$	6,59
Densidade de Organismos	NR	Anexo 2	Anexo 2
Microcistina-LR	NR	12,52	10,35

ILDm: Inferior ao limite detectável do método;

NR : Leitura não realizada.

4.4. EQUIPAMENTO UTILIZADO

Os ensaios foram realizados em escala de laboratório em equipamentos de jarteste e flotatestes. Preparada a água de estudo, uma amostra foi submetida à mistura rápida em um equipamento de jarteste e após a coagulação a amostra ensaiada era transferida para o equipamento de flotatestes – Figura 4.8 – para a floculação e posterior flotação por ar dissolvido; em alguns casos foi submetida à

filtração em papel Whatman 40. O jarteste, equipamento bastante conhecido por profissionais atuantes em tratamento de água, fornece condições apropriadas para a ocorrência da mistura rápida.

Figura 4.8 – Equipamento de jarteste.

O flotateste, equipamento usado para ensaios de flotação, em escala de laboratório e com alimentação por batelada, possui quatro colunas de flotação construídas em acrílico, independentes, cada qual com um agitador removível com ajuste de rotação capaz de imprimir gradientes médios de velocidade em determinada escala de valores; dispõem também de pontos ao longo das quatro colunas em acrílico para a possível coleta de amostras. Estas colunas possibilitam a realização das etapas de floculação e flotação, com a etapa de mistura rápida realizada em equipamento de jarteste. Interligada às quatro colunas de flotação existe uma câmara de saturação pressurizada. Nesta unidade, é borbulhado ar comprimido à alta pressão, até que a mesma atinja o ponto de saturação para dadas temperaturas e pressão de trabalho. A Figura 4.9 apresenta o equipamento de flotateste usado na pesquisa e a Figura 4.10 a câmara de saturação, melhor descrita por REALI, 1991.

Figura 4.9 – Equipamento de flotateste.

Figura 4.10 – Câmara de saturação interligada ao equipamento de flotateste.

4.5. ESCOLHA DO CARVÃO ATIVADO

4.5.1. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E DE IODO

Foram realizados ensaios de adsorção de Iodo e de Azul de Metileno com sete diferentes amostras de carvão ativado em pó para selecionar aquele a ser usado na realização dos ensaios com adsorção de microcistina. Com os dados obtidos foram elaboradas as Isotermas de Adsorção de Freundlich e de Langmuir; também foi possível determinar o Número de Iodo e o Padrão de adsorção do Azul de Metileno para as amostras de carvão ativado em pó.

Para a determinação do N° de Iodo foram seguidos os procedimentos descritos na norma ASTM D 4607-94, em que o número de iodo é definido operacionalmente como a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é 0,02 mol/L. Foi escolhida a Norma ASTM em detrimento à da ABNT devido ao fato de a norma brasileira utilizar somente uma massa de carvão para a realização dos ensaios, enquanto a norma ASTM utiliza três dosagens de CAP.

Para a determinação do Padrão de Azul de Metileno seguiram-se os procedimentos descritos por ALBUQUERQUE JR (2002), que são baseados na

norma JIS (Japanese Industrial Standard, JIS K 1474), que define como a quantidade de adsorção de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24mg/L. Da mesma forma que o número de iodo, é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich.

4.5.2. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO DE MICROCISTINA

Foram realizados ensaios para conhecer a capacidade de adsorção de microcistina contida em cultura de *Microcystis* sp. por carvões ativados em pó pré-selecionados. Esta etapa visa conhecer a dosagem e o tempo de contato necessário para alcançar a concentração de microcistina permitida em águas de abastecimento.

Procedimentos usados na realização dos ensaios:

- ✓ As mostras do CAP foram acondicionadas em Placas de Petri e colocadas na estufa a 108°C por 24 horas;
- ✓ Após esse período as amostras foram transferidas para o dessecador até atingirem a temperatura ambiente;
- ✓ Foi utilizada uma balança digital da marca Sartorius, modelo BP211D, para a pesagem das amostras com precisão de 0,0001g. Trabalhou-se com 6 amostras de carvão e elas tinham massa aproximada de 0,01g a 0,05g;
- ✓ Após a pesagem, as amostras de CAP foram acondicionadas em erlenmeyers de 250mL, às quais eram adicionados 100mL da cultura de *Microcystis* sp. com a determinação prévia da concentração de microcistina. Vale salientar que os frascos eram primeiramente tampados com plástico PVC e depois com papel alumínio;
- ✓ Os frascos eram submetidos a agitação constante em temperatura controlada de 20°C por 72 horas; a Figura 4.11 mostra detalhes da agitadora da marca Marconi, modelo Shaker MA830;

- ✓ Após esse período, a amostra era filtrada em papel de filtro Filtrak 389, somente então era realizada a determinação da concentração de microcistina.

Figura 4.11 – Equipamento para agitação e controle da temperatura das amostras.

4.6. PROCEDIMENTOS ADOTADOS E PROGRAMAÇÃO DOS ENSAIOS

4.6.1. PROCEDIMENTOS ADOTADOS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATABILIDADE (ETAPA I)

Na ETAPA I, dividida em duas fases, foram investigadas as condições satisfatórias de tratabilidade, com a variação do pH de coagulação (FASE I) e a influência da adição de CAP nas condições de coagulação (FASE II).

Para a aplicação do CAP, uma parcela da amostra adquirida junto ao fornecedor foi colocada na estufa a 108°C por 24 horas e passado esse período ela foi colocada no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após isso, uma alíquota foi pesada e preparada uma solução a 10g/L para ser usada nos ensaios.

FASE I:

Foram realizados ensaios com o flotateste com variação da dosagem de coagulante (foram aplicadas 10 dosagens diferentes de cloreto férrico – 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55 e 60mg/L) e diferentes dosagens de ácido sulfúrico ou de carbonato de sódio (barrilha), antes da mistura rápida, com a finalidade de atingir diferentes valores de $\text{pH}_{\text{coag.}}$. Na FASE I da ETAPA I foi usada a Água de Estudo 1 para a realização dos ensaios. A Figura 4.12 apresenta o fluxograma e maiores detalhes dos ensaios da FASE I da ETAPA I.

Figura 4.12 – Fluxograma ilustrativo do conjunto de ensaios efetuados durante a FASE I da ETAPA I

FASE II:

Esta fase foi dividida em três partes – **A**, **B**, e **C**, de acordo com o ponto de aplicação do CAP. A parte **A** consiste na aplicação do CAP 5 segundos após a mistura rápida; usou-se uma dosagem de coagulante estabelecida de acordo com os resultados da FASE I da ETAPA I e quatro diferentes dosagens de CAP (10; 20; 30 e 40mg/L). Nos ensaios da parte **B** o CAP foi aplicado 20 segundos antes da mistura rápida, foram usadas quatro diferentes dosagens de coagulante (DCF1 = 35; DCF2 = 40; DCF3 = 45 e DCF4 = 50mg/L). Os ensaios da parte **C** são caracterizados pela aplicação do CAP 90 minutos antes da mistura rápida; aqui foram estudadas quatro variações de dosagens de CAP (10; 20; 30 e 40mg/L) com uma dosagem de cloreto férrico – a Figura 4.13 mostra o esquema dos ensaios realizados na FASE II da ETAPA I. Para esta fase foi adotado o gradiente de velocidade médio de $800s^{-1}$ para que ocorresse a mistura do CAP. Para a realização dos ensaios da FASE II da ETAPA I foi usada a Água de Estudo 2.

Figura 4.13 – Fluxograma que ilustra o conjunto de ensaios efetuados durante a FASE II da ETAPA I

4.6.2. PROCEDIMENTOS ADOTADOS NOS ENSAIOS FINAIS (ETAPA II)

Etapa, dividida em três fases, correspondente à repetição de alguns ensaios da ETAPA I para possibilitar a determinação do comportamento do sistema na remoção de alguns parâmetros como microcistina, absorbância, clorofila, sólidos totais, sólidos suspensos totais e densidade de organismos.

Para a realização desta etapa foi usada a Água de Estudo 3 e a dosagem de coagulante foi estabelecida com a realização de ensaios de tratabilidade em uma faixa menos ampla que a primeira etapa – foram investigadas quatro dosagens de coagulante (DCF1 = 35; DCF2 = 40; DCF3 = 45 e DCF4 = 50mg/L). Foram variadas as dosagens de CAP e seus pontos de aplicação.

FASE I:

Ensaio de flotação com a variação da dosagem do coagulante, a Figura 4.14 apresenta os ensaios aqui realizados.

Figura 4.14 – Fluxograma que ilustra o conjunto de ensaios efetuados durante a FASE I da ETAPA II

FASE II:

Constituída por ensaios com o flotatestes com uso da dosagem de coagulante determinada na fase anterior (FASE I, ETAPA II) e diferentes dosagens de CAP em três situações distintas – A, B e C.

Em A o CAP foi dosado 5 segundos após a mistura rápida e com um tempo de contato de 20s. Em B, a adição de CAP ocorreu 20 segundos antes da mistura rápida. Em C, a adição do CAP ocorreu 90 minutos antes da aplicação do cloreto férrico – a Figura 4.15 mostra o esquema dos ensaios realizados na FASE II da ETAPA II. Para esta fase foi adotado o gradiente de velocidade médio de $800s^{-1}$, para que ocorresse a mistura do CAP.

Figura 4.15 – Fluxograma ilustrativo do conjunto de ensaios efetuados durante a FASE II da ETAPA II

FASE III:

Nesta fase foram repetidos os ensaios da fase anterior (FASE II da ETAPA II) para ser obtido maior volume de amostras para realizar a leitura de clorofila, densidade de organismos, sólidos totais e sólidos suspensos totais. Foram usadas as dosagens de coagulante e de CAP que forneceram melhores resultados na remoção de turbidez/cor e microcistina, respectivamente.

4.7. MONITORAMENTO DOS ENSAIOS

Para caracterização da água de estudo, após a adição da cultura de cianobactérias, foram realizadas as seguintes determinações: turbidez, cor aparente, cor verdadeira, pH, temperatura, alcalinidade, condutividade, dureza, sólidos totais/fixos/voláteis, sólidos suspensos totais/fixos/voláteis, clorofila a, contagem de organismos e concentração de microcistina.

Nos ensaios da ETAPA I foram realizadas medições de turbidez, cor aparente, pH e temperatura.

Para os ensaios da ETAPA II, FASE I e FASE II foram realizadas as leituras de turbidez, cor aparente, absorbância com comprimento de onda igual a 254nm e concentração de microcistina. Para a FASE III da ETAPA II realizou-se a leitura de clorofila a, densidade de organismos, sólidos totais e sólidos suspensos totais.

Para a determinação da densidade de organismos, foi usado o método de contagem em microscópio invertido com câmara de sedimentação (Utermöhl, 1958). A determinação de clorofila a foi feita pelo Método Espectrofotométrico com extração em etanol.

Para a leitura da concentração de microcistina foi adotado o método ELISA, com leitura por espectrofotometria ($\lambda = 455 \text{ nm}$). Foram adquiridos kits para leitura da EnviroLogix com o espectrofotômetro ELX – 800.

Figura 4.16 – Equipamento usado para a determinação de microcistina

Para todos os outros parâmetros de controle, foram seguidos os procedimentos adotados no Standard Methods For Examination of Water and Wastewater – 20th Edition.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente trabalho foi dividido em: Escolha do CAP, ETAPA I e ETAPA II.

5.1. ENSAIOS COM CAP

Azul de metileno

Foram realizados testes para a determinação da adsorção de azul de metileno em amostras de sete diferentes tipos de carvão ativado. Assim, foi possível determinar o padrão de adsorção de azul de metileno e elaborar as isotermas de adsorção pelos Métodos de Freundlich e de Langmuir, baseado em cinco diferentes pontos de adsorção. A tabela 5.1 mostra os resultados dos ensaios realizados para as 7 amostras de CAP.

Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios para determinação da capacidade de adsorção de azul de metileno
Carvão 1

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	$x = \frac{Co - Ce}{m}$ Ce (mg/L)	$q_e = \frac{Co - Ce}{m}$ x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,1153	1178,8	26,70	1152,1	249,8	0,10686
M2: 0,0785	1178,8	67,45	1111,4	353,9	0,19058
M3: 0,1318	1178,8	17,70	1161,1	220,2	0,08035
M4: 0,1526	1178,8	2,76	1176,1	192,7	0,01433
M5: 0,1877	1178,8	0,15	1178,7	157,0	0,00094

Carvão 2

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,0501	1178,8	98,31	1080,5	539,2	0,18233
M2: 0,0810	1178,8	61,33	1117,5	344,9	0,17782
M3: 0,1302	1178,8	15,24	1163,6	223,4	0,06821
M4: 0,1724	1178,8	0,10	1178,7	170,9	0,00056
M5: 0,2073	1178,8	0,03	1178,8	142,2	0,00021

Carvão 3

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,0398	1178,8	70,63	1108,2	696,1	0,10147
M2: 0,0738	1178,8	0,83	1178,0	399,0	0,00207
M3: 0,1179	1178,8	0,02	1178,8	250,0	0,00010
M4: 0,0532	1178,8	33,95	1144,9	538,0	0,06311
M5: 0,0195	1178,8	96,42	1082,4	1387,7	0,06948

Carvão 4

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,0240	1178,8	108,89	1069,9	1114,5	0,09771
M2: 0,0407	1178,8	81,37	1097,5	674,1	0,12071
M3: 0,0648	1178,8	43,63	1135,2	438,0	0,09963
M4: 0,0839	1178,8	18,60	1160,2	345,7	0,05381
M5: 0,1126	1178,8	0,68	1178,1	261,6	0,00261

Carvão 5

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,0504	1178,8	112,52	1066,3	528,9	0,21274
M2: 0,1003	1178,8	65,03	1113,8	277,6	0,23426
M3: 0,1502	1178,8	29,57	1149,3	191,3	0,15458
M4: 0,2000	1178,8	0,08	1178,7	147,0	0,01763
M5: 0,2504	1178,8	96,42	1082,4	117,7	0,00072

Carvão 6

Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1: 0,0200	1178,8	124,32	1054,5	1318,1	0,09432
M2: 0,0403	1178,8	105,72	1073,1	665,7	0,15881
M3: 0,0704	1178,8	67,15	1111,7	394,8	0,17010
M4: 0,1005	1178,8	28,43	1150,4	286,2	0,09936
M5: 0,1214	1178,8	7,19	1171,6	241,3	0,02978

Carvão 7					
Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	$x = Co - Ce$ (mg/L)	$qe = \frac{Co}{x/m}$	$Ce/(x/m)$
M1: 0,0290	1178,8	105,72	1073,1	925,1	0,11428
M2: 0,0609	1178,8	55,66	1123,2	461,1	0,12071
M3: 0,0883	1178,8	64,43	1114,4	315,5	0,20421
M4: 0,1137	1178,8	0,24	1178,6	259,1	0,00091
M5: 0,1393	1178,8	0,04	1178,8	211,6	0,00021

Com os resultados das tabelas acima foi possível traçar as isotermas de adsorção pelos modelos de Freundlich e Langmuir. As figuras 5.1; 5.2; 5.3; 5.4; 5.5; 5.6 e 5.7 mostram as isotermas obtidas para os carvões 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 respectivamente.

Figura 5.1 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 1

Figura 5.2 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 2

(a)

(b)

Figura 5.3 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 3

(a)

(b)

Figura 5.4 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 4

(a)

(b)

Figura 5.5 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 5

Figura 5.6 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 6

Figura 5.7 – Adsorção de Azul de Metileno – Carvão 7

Com os dados das figuras acima, foi possível determinar as equações de

Langmuir: $\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ e de Freundlich, dada por $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$ e o valor da

Adsorção de Azul de Metileno, a Tabela 5.2 mostra os valores encontrados.

Tabela 5.2 – Determinação das equações de adsorção de azul de metileno

	<i>Equação de Freundlich</i>	R^2	<i>Adsorção de Azul de Metileno</i>	<i>Equação de Langmuir</i>	R^2	a	b
<i>Carvão 1</i>	$x/m = 182,1 \cdot C_e^{0,1138}$	0,8251	129,0mg/g	$x/m = \frac{65,8 \cdot C_e}{1 + 0,1842 \cdot C_e}$	0,9578	357,1	0,184
<i>Carvão 2</i>	$x/m = 217,8 \cdot C_e^{0,1294}$	0,8166	150,9mg/g.	$x/m = \frac{59,2 \cdot C_e}{1 + 0,1190 \cdot C_e}$	0,8956	500,0	0,119
<i>Carvão 3</i>	$x/m = 422,6 \cdot C_e^{0,1591}$	0,7850	280,6mg/g.	$x/m = \frac{312,5 \cdot C_e}{1 + 0,4688 \cdot C_e}$	0,9801	666,7	0,469
<i>Carvão 4</i>	$x/m = 242,6 \cdot C_e^{0,2314}$	0,6905	145,3mg/g.	$x/m = \frac{55,2 \cdot C_e}{1 + 0,077 \cdot C_e}$	0,8900	714,3	0,077
<i>Carvão 5</i>	$x/m = 150,0 \cdot C_e^{0,1692}$	0,7186	98,9mg/g.	$x/m = \frac{24,5 \cdot C_e}{1 + 0,0490 \cdot C_e}$	0,7422	500,0	0,049
<i>Carvão 6</i>	$x/m = 71,9 \cdot C_e^{0,4959}$	0,7096	29,5mg/g.	$x/m = \frac{46,1 \cdot C_e}{1 + 0,1060 \cdot C_e}$	0,9740	434,8	0,106
<i>Carvão 7</i>	$x/m = 332,0 \cdot C_e^{0,1584}$	0,8638	220,7mg/g.	$x/m = \frac{93,5 \cdot C_e}{1 + 0,1122 \cdot C_e}$	0,8085	833,3	0,112

Observa-se que os resultados da maioria dos ensaios adequaram-se aos modelos de Freundlich e Langmuir, conforme os valores de R^2 encontrados.

Para a determinação do Padrão de Azul de Metileno seguiu-se os procedimentos descritos por ALBUQUERQUE JR (2002), que são baseados na norma JIS (*Japanese Industrial Standard*, JIS K 1474), que define esse padrão como a quantidade de adsorção de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24mg/L. Da mesma forma que o número de iodo, é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich.

O carvão 3 apresentou maior energia de ligação, de acordo com o parâmetro b (0,469) da equação de Langmuir. O carvão 4 apresenta o maior valor do parâmetro a , também da equação de Langmuir (capacidade de adsorção de azul de metileno, $a = 714,3\text{mg/g}$). O 5 apresentou a menor energia de ligação ($b = 0,049$), o que lhe conferiu baixa adsorção de azul de metileno (98,9mg/g); apenas o carvão 6 possui valor inferior a esse (29,5mg/g). O carvão 7 foi o que apresentou maior capacidade de adsorção; isto quando atingido o equilíbrio ($a = 833,3\text{mg/g}$), porém com baixa energia de ligação ($b = 0,112$), resultando em uma adsorção de azul de metileno igual a 220,7mg/g. Com isso, dos carvões

estudados, pode-se afirmar que o carvão 3 apresentou melhor desempenho na adsorção de azul de metileno, e o carvão 6 teve o pior desempenho.

Iodo

Foram realizados testes para a determinação do número de iodo em sete amostras de carvões ativados. Assim foi possível determinar o número de Iodo e elaborar a isoterma de adsorção pelo Método de Freundlich baseado em cinco diferentes pontos de adsorção, embora a Norma ASTM D 4607-94 recomenda três pontos e a MB – 3410 em somente um ponto. A escolha dos cinco pontos foi realizada para a obtenção de um melhor ajuste dos resultados do ensaio de adsorção com a isoterma analisada. A tabela 5.3 mostra os resultados dos ensaios realizados para as 7 amostras de CAP

Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios para determinação da capacidade de adsorção de iodo

Carvão 1			Carvão 5		
CAP	$x = C_0 - C_e$	x/m	CAP	$x = C_0 - C_e$	x/m
massa (g)	(mg/L)	(mg/g)	massa (g)	(mg/L)	(mg/g)
0,1008	7,44	801,3	0,1005	8,20	790,9
0,1511	5,38	806,0	0,1509	6,41	764,6
0,2035	3,59	774,9	0,2044	4,87	715,0
0,2567	2,31	714,2	0,2519	3,72	671,8
0,3017	1,41	667,1	0,3045	2,44	640,0

Carvão 2			Carvão 6		
CAP	$x = C_0 - C_e$	x/m	CAP	$x = C_0 - C_e$	x/m
massa (g)	(mg/L)	(mg/g)	massa (g)	(mg/L)	(mg/g)
0,1005	7,18	854,7	0,1026	6,54	1099,6
0,1510	4,74	891,5	0,1513	4,36	1033,8
0,2018	3,33	806,8	0,2075	2,18	963,8
0,2521	2,44	717,0	0,2513	1,54	846,9
0,3006	1,03	695,2	0,3163	0,26	753,9

Tabela 5.3 – (Continuação)

Carvão 3		
CAP massa (g)	$x = C_0 - C_e$ (mg/L)	x/m (mg/g)
0,1010	5,64	1155,1
0,1506	3,33	1081,1
0,2002	1,28	1018,2
0,2525	0,51	868,2
0,3037	0,26	738,7

Carvão 4		
CAP massa (g)	$x = C_0 - C_e$ (mg/L)	x/m (mg/g)
0,1003	7,18	977,8
0,1509	4,49	1006,8
0,2015	2,56	944,8
0,2527	1,41	844,7
0,3000	0,64	762,8

Carvão 7		
CAP massa (g)	$x = C_0 - C_e$ (mg/L)	x/m (mg/g)
0,2012	2,82	860,2
0,3012	0,77	710,8
0,4007	0,26	559,9

Com os resultados da tabela acima foi possível traçar as isotermas de adsorção pelo modelo de Freundlich. As figuras 5.8; 5.9; 5.10; 5.11; 5.12; 5.13 e 5.14 mostram as isotermas obtidas para os carvões 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 respectivamente.

Figura 5.8 – Adsorção de Iodo – Carvão 1

Figura 5.9 – Adsorção de Iodo – Carvão 2

Isoterma de Freundlich

Isoterma de Freundlich

Figura 5.10 – Adsorção de Iodo – Carvão 3

Figura 5.11 – Adsorção de Iodo – Carvão 4

Figura 5.12 – Adsorção de Iodo – Carvão 5

Figura 5.13 – Adsorção de Iodo – Carvão 6

Figura 5.14 – Adsorção de Azul de Iodo – Carvão 7

Com os dados das figuras acima, foi possível determinar a equação de Freundlich e, a partir dela, o valor do Número de Iodo. A tabela 5.4 mostra os valores encontrados.

Tabela 5.4 – Determinação da equação de adsorção de iodo

	<i>Equação de Freundlich</i>	R^2	K	$1/n$	N° Iodo
<i>Carvão 1</i>	$x/m = 648,5 \cdot C_e^{0,1191}$	0,9298	648,5	0,1191	723,2mg/g
<i>Carvão 2</i>	$x/m = 681,1 \cdot C_e^{0,1306}$	0,7891	681,1	0,1306	767,7mg/g
<i>Carvão 3</i>	$x/m = 930,0 \cdot C_e^{0,1379}$	0,9522	930,0	0,1379	1055,3mg/g
<i>Carvão 4</i>	$x/m = 812,0 \cdot C_e^{0,1466}$	0,9926	812,0	0,1466	928,7mg/g
<i>Carvão 5</i>	$x/m = 537,2 \cdot C_e^{0,1838}$	0,9804	537,2	0,1838	635,7mg/g
<i>Carvão 6</i>	$x/m = 863,5 \cdot C_e^{0,1176}$	0,9322	863,5	0,1176	961,8mg/g
<i>Carvão 7</i>	$x/m = 724,4 \cdot C_e^{0,1781}$	0,9874	724,4	0,1781	852,8mg/g

Observa-se que a regressão utilizada forneceu valores de R^2 adequados, com o carvão 2 com a pior regressão ($R^2 = 0,7891$). O carvão 3 apresentou melhor desempenho na remoção de iodo, o que também aconteceu com a adsorção de azul de metileno. Já a menor eficiência de remoção foi a do carvão 5 com 635,7mg/g.

A figura 5.15, de forma resumida, mostra a capacidade adsorção de azul de metileno e de iodo pelos carvões analisados.

Figura 5.15. – Adsorção de Azul de Metileno e N° de Iodo

É interessante observar o fato de o carvão 6 apresentar boa eficiência de remoção de iodo, porém com baixa remoção de azul de metileno. Provavelmente, isso seria explicado pela distribuição de tamanhos dos poros do carvão, o que

contribui para a remoção de compostos específicos, de acordo com o tamanho da molécula a ser removida.

Ensaio para determinação da adsorção de microcistina.

Com base nos resultados da etapa anterior do estudo, foram escolhidos o carvão 3, o carvão 4 e o carvão 5 para a realização de ensaios subsequentes de adsorção de microcistina. O carvão 3 foi escolhido por apresentar maior adsorção de azul de metileno e iodo e o carvão 4 por apresentar desempenho mediano de remoção por adsorção, tanto do iodo quanto do azul de metileno, se comparado com os outros tipos de carvão ativado. O carvão 5 foi escolhido por apresentar a menor energia de ligação na adsorção de azul de metileno, de acordo com o parâmetro b da equação de Langmuir, para observar-se a existência de alguma relação nos parâmetros de adsorção de microcistina e de azul de metileno. Não foram realizados ensaios de adsorção de microcistina com os demais tipos de carvão, tendo em vista limitações quanto ao cronograma de desenvolvimento da pesquisa e quanto aos recursos financeiros disponíveis para a aquisição dos dispendiosos kits para a determinação da concentração de microcistina pelo método ELISA.

A seguir, nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7, e nas Figuras 5.16 a 5.19, estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção dos três tipos de carvão ativado anteriormente referidos.

A Tabela 5.5 mostra os valores encontrados para a adsorção de microcistina para o carvão 4.

Tabela 5.5 – Ensaio de adsorção de microcistina – Carvão 4

Massa (g)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$x = C_0 - C_e$ (mg/L)	$q_e =$ x/m	$C_e/(x/m)$
M1: 0,0102	244,06	168,63	75,44	7395,8	0,0228
M2: 0,0152	244,06	108,50	135,56	8918,6	0,0122
M3: 0,0208	244,06	49,25	194,81	9366,0	0,0053
M4: 0,0275	244,06	14,13	229,94	8361,4	0,0017
M5: 0,0307	244,06	8,36	235,70	7677,6	0,0011
M6 0,0407	244,06	3,12	240,94	5920,0	0,0005

Com os valores da tabela 5.5 foi possível determinar-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir referentes ao carvão 4. Observa-se que os valores da concentração de equilíbrio, quando usadas as massas M5 e M6, foram muito menores em relação aos outros resultados, assim, também são apresentados os gráficos desprezando-se estes valores.

Figura 5.16 – Isoterma de Freundlich – 6 pontos

Figura 5.17 – Isoterma de Freundlich – 4 pontos

Assim, foi desconsiderado o gráfico da figura 5.16, dado seu baixo valor de R^2 (0,3614) e a equação de Freundlich para o Carvão 4 (adsorção de

microcistina) pode ser escrita da seguinte forma: $q_e = 2,512 \cdot C_e^{0,163}$, com R^2 igual a 0,9211 (figura 5.17). Pela equação de Freundlich, temos que $k = 2,512$ e $1/n = 0,163$.

As figuras 5.18 e 5.19 mostram os gráficos elaborados com a isoterma de Langmuir, para o carvão 4.

Figura 5.18 – Isotherma de Langmuir – 6 pontos

Figura 5.19 – Isotherma de Langmuir – 4 pontos

Apesar de a isoterma elaborada com quatro pontos fornecer regressão menor ($R^2 = 0,98447$) que aquela com seis pontos ($R^2 = 0,9869$), será usada a

isoterma de quatro, devido à baixa concentração de equilíbrio atingida por dois pontos, para a determinação da equação de Langmuir para o carvão 4 (adsorção de microcistina), que pode ser escrita da seguinte forma: $\frac{x}{m} = \frac{928,5 \cdot C_e}{1 + 0,1263 \cdot C_e}$, com $a = 7351,5$ e $b = 0,1263$.

A Tabela 5.6 mostra os valores encontrados para a adsorção de microcistina para o carvão 3 e a Tabela 5.7 para o carvão 5.

Tabela 5.6 – Ensaios de adsorção de microcistina – Carvão 3

	Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1:	0,0104	25,60	49,80	-24,20	-2326,9	-0,0214
M2:	0,0152	25,60	38,20	-12,60	-828,9	-0,0461
M3:	0,0206	25,60	45,60	-20,00	-970,9	-0,0470
M4:	0,0259	25,60	30,70	-5,10	-196,9	-0,1559
M5:	0,0312	25,60	26,00	-0,40	-12,8	-2,0280
M6:	0,0400	25,60	24,10	1,50	37,5	0,6427

Tabela 5.7 – Ensaios de adsorção de microcistina – Carvão 5

	Massa (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x = Co - Ce (mg/L)	qe = x/m	Ce/(x/m)
M1:	0,0114	25,60	31,40	-5,80	-508,8	-0,0617
M2:	0,0149	25,60	58,70	-33,10	-2221,5	-0,0264
M3:	0,0206	25,60	38,10	-12,50	-606,8	-0,0628
M4:	0,0265	25,60	30,70	-5,10	-192,5	-0,1595
M5:	0,0311	25,60	42,20	-16,60	-533,8	-0,0791
M6:	0,0457	25,60	50,40	-24,80	-542,7	-0,0929

Observa-se que, na primeira série de ensaios realizados envolvendo o carvão 4, as isotermas apresentaram bom coeficiente de correlação (R^2), conforme os procedimentos adotados para a realização dos ensaios. O segundo carvão a ser ensaiado foi o carvão 3, com os mesmos procedimentos; porém, não foi possível a determinação da isoterma de adsorção pois os valores encontrados da concentração remanescente de microcistina não se adaptam a modelo algum de isoterma de adsorção, como aqueles propostos por WEBB & ORR (1997). Os ensaios com este carvão foram repetidos e, mesmo assim, não foi possível a

obtenção de resultados satisfatórios. O mesmo aconteceu com o terceiro carvão a ser ensaiado, ou seja, o carvão 5.

É válido observar que houve liberação de toxina da amostra em contato com o carvão (para os carvões 3 e 5), uma vez que o valor de C_0 foi determinado com base na leitura de quatro valores de duas amostras que foram submetidas às mesmas condições de agitação e temperatura das demais.

A tabela 5.8 apresenta de forma resumida os resultados do carvão 4.

	<i>Equação de Freundlich</i>	R^2	<i>Equação de Langmuir</i>	R^2	a	b
<i>Azul de Metileno</i>	$x/m = 242,6 \cdot C_e^{0,2314}$	0,6905	$x/m = \frac{55,2 \cdot C_e}{1 + 0,077 \cdot C_e}$	0,8900	714,3	0,077
<i>Iodo</i>	$x/m = 812,0 \cdot C_e^{0,1466}$	0,9926	-	-	-	-
<i>Microcistina</i>	$x/m = 2,512 \cdot C_e^{0,163}$	0,9211	$\frac{x}{m} = \frac{928,5 \cdot C_e}{1 + 0,1263 \cdot C_e}$	0,9845	7351,5	0,1263

Como não foi possível a determinação das equações de Freundlich e de Langmuir para os outros carvões, nada se pode afirmar sobre a possibilidade de correlação entre a adsorção de microcistina com os outros parâmetros analisados, azul de metileno e iodo. A figura 5.20 apresenta as isotermas de Freundlich para o carvão 4 dos parâmetros analisados.

Figura 5.20 – Isoterma de Freundlich – Azul de Metileno, Iodo e Microcistina (MC)

Observa-se que para os três parâmetros o coeficiente angular apresenta certa semelhança, as três linhas de tendência indicam um feixe de paralelas; porém o coeficiente linear mostra bem distinto. Para a pré-escolha das dosagens de CAP a serem usadas nas próximas fases, foi utilizada a isoterma de Freundlich para a microcistina.

5.2. ENSAIOS DA ETAPA I

5.2.1. FASE I

Foram realizados ensaios com o flotatestes com variação da dosagem de coagulante e diferentes dosagens de ácido sulfúrico ou de carbonato de sódio (barrilha), antes da mistura rápida, com a finalidade de se investigar diferentes valores de $pH_{coag.}$. Na FASE I da ETAPA I foi usada a água de estudo 1 e não foi dosado carvão ativado em pó (CAP). O ANEXO 1 apresenta os resultados completos desta etapa

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados na remoção de turbidez para as duas velocidades analisadas, de acordo com o pH de coagulação.

Figura 5.21 – Resultados da turbidez remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I – Vel. Flotação 13cm/min

Turbidez V2

Figura 5.22 – Resultados da turbidez remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I – Vel. Flotação 6,5cm/min

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os resultados na remoção de cor para as suas velocidades analisadas.

Cor V1

Figura 5.23 – Resultados da cor remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 13cm/min

Figura 5.24 – Resultados da cor remanescente para os ensaios da ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 6,5cm/min

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam as regiões do diagrama com eficiência de remoção de turbidez superior a 90%, isto para ambas velocidades de flotação analisadas.

Figura 5.25 – Eficiência de remoção de turbidez superior a 90% - ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 13cm/min

Zona de Eficiência 90 % (Turbidez V2)

Figura 5.26 – Eficiência de remoção de turbidez superior a 90% - ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 6,5cm/min

As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam as regiões do diagrama com eficiência de remoção de cor superior a 90%, isto para as duas velocidades de flotação analisadas

Zona de Eficiência 90 % (Cor V1)

Figura 5.27 – Eficiência de remoção de cor superior a 90% - ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 13cm/min

Zona de Eficiência 90 % (Cor V2)

5.28 – Eficiência de remoção de cor superior a 90% - ETAPA I, FASE I
Vel. Flotação 6,5cm/min

Com os resultados obtidos nos ensaios da FASE I da ETAPA I observa-se que o pH de coagulação possui grande influência no desempenho do sistema na remoção de cor e turbidez. Valores de pH mais baixos, com dosagens menores de cloreto férrico (por volta de 45 mg/l) forneceram amostras de melhor qualidade, o que reverte em benefício econômico. No entanto, tendo em vista que a aplicação de ácido em ETA's não é prática usual, por induzir a maiores dificuldades operacionais e elevação de custos operacionais, para os ensaios subsequentes não foi investigado valores mais baixos de pH de coagulação (possíveis de serem obtidos somente com a aplicação de ácido à amostra), adotando-se o critério de apenas testar-se variações da dosagem de coagulante, sem a adição de ácido ou de álcali.

Os valores encontrados de cor e turbidez obtidos nos ensaios para ambas velocidades estudadas, podem ser considerados satisfatórios em tratamento de água, assim, nos ensaios posteriores não mais será estudado este parâmetro. Foi adotado a velocidade de flotação de 6,5 cm/min para a realização dos ensaios.

Ferreira, 2004 estudou a remoção de fitoplâncton e microcistina com o uso da sedimentação; e constatou que para a pré-clarificação da água estudada, foram necessárias maiores dosagens de cloreto férrico, por volta de 80mg/L. Assim os resultados obtidos mostram que a flotação requer dosagens menores para a pré-clarificação de águas com presença de fitoplâncton.

5.2.2. FASE II

Esta fase foi dividida em três partes – **A**, **B**, e **C**, de acordo com o ponto de aplicação do CAP. A parte **A** consiste na aplicação do CAP 5 segundos após a mistura rápida, aqui usou-se uma dosagem de coagulante – 45mg/L, estabelecida de acordo com os resultados da FASE I da ETAPA I. Nos ensaios da parte **B** o CAP foi aplicado 20 segundos antes da mistura rápida, os ensaios da parte **C** são caracterizados pela aplicação do CAP 90 minutos antes da mistura rápida. Para realização dos ensaios da FASE II da ETAPA I foi usada a água de estudo 2.

A Tabela 5.9 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE II - A da ETAPA I e as Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os gráficos elaborados a partir desta tabela.

Tabela 5.9 – Ensaios com variação da dosagem de CAP.
Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

DCAP. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado
10	6,54	0,812	12	0,159	6
20	6,59	1,510	18	0,184	5
30	6,39	2,900	30	0,179	7
40	6,06	5,290	56	0,204	6

Valores de turbidez e de pH para diferentes dosagens de CAP - 5s
após MR - Amostras Flotadas e Flotadas Filtradas

Figura 29 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas com aplicação de CAP 5 s após a mistura rápida.
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCoag.: 45mg/L.

Figura 5.30 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas com aplicação de CAP 5 s após a mistura rápida
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCoag.: 45mg/L.

Por meio das figuras 5.29 e 5.30, foi possível observar que a adição do CAP contribuiu de forma negativa na pré-clarificação da água, em relação à turbidez e cor, porém a qualidade final não foi comprometida quando a amostra foi submetida à filtração, com leituras de turbidez no máximo igual a 0,204uT e de 7uH de cor para a aplicação de 40mg/L de CAP.

A Tabela 5.10 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE II - B da ETAPA I:

Tabela 5.10 – Ensaio com variação da dosagem de CAP e de coagulante.
Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

DCAP. (mg/L)	DCoag. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado
10	40	6,81	0,897	22	-	-
10	45	6,93	0,537	12	0,450	12
10	50	6,84	0,580	12	0,567	7
10	55	6,80	1,090	14	-	-

DCAP. (mg/L)	DCoag. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado
20	40	6,83	0,719	43	-	-
20	45	6,75	0,476	20	0,364	8
20	50	6,73	0,506	23	0,408	7
20	55	6,63	0,664	75	-	-

DCAP. (mg/L)	DCoag. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado
30	40	6,93	0,904	17	-	-
30	45	6,86	0,605	11	0,352	8
30	50	6,92	0,450	8	0,296	6
30	55	6,64	0,950	11	-	-

DCAP. (mg/L)	DCoag. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado
40	40	6,78	0,970	24	-	-
40	45	6,76	0,571	14	0,35	5
40	50	6,80	0,700	12	0,312	4
40	55	6,66	0,683	11	-	-

A partir da Tabela 5.10 foi possível elaborar as Figuras 5.31; 5.32; 5.33; 5.34; 5.35; 5.36; 5.37 e 5.38.

Figura 5.31 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 10mg/L.

Figura 5.32 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e

Figura 5.33 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 20mg/L.

Figura 5.34 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 20mg/L.

Figura 5.35 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 30mg/L.

Figura 5.36 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 30mg/L.

Figura 5.37 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 40mg/L.

Figura 5.38 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 2; DCAP: 40mg/L.

Por meio das figuras 5.31 a 5.38 foi possível observar que de maneira geral o aumento da dosagem de CAP prejudicou apenas levemente as condições de pré-clarificação por flotação da água, visto que a turbidez da amostra após a flotação sempre foi menor que 1,0uT para as dosagens de coagulante de 45 e 50 mg/L. Este fato não comprometeu a qualidade das amostras após a filtração, que sempre apresentou turbidez menor que 1,0uT e cor no máximo igual a 12uH.

Os resultados dos ensaios da Fase II – C foram desconsiderados devido a alterações nos parâmetros de qualidade da água de estudo usada para a realização dos ensaios, o que impossibilitou a análise comparativa deste item com os demais desta fase.

5.3. ENSAIOS DA ETAPA II

Dividida em três fases, esta etapa correspondente à repetição de alguns ensaios da ETAPA I para possibilitar a determinação do comportamento do sistema em relação a alguns parâmetros como microcistina, absorbância, clorofila, sólidos totais, sólidos suspensos totais e densidade de organismos.

Para a realização desta etapa foi usada a água de estudo 3, a dosagem de coagulante foi estabelecida com a realização de ensaios de tratabilidade com faixa menos ampla que a da primeira etapa. Foram investigadas quatro dosagens de coagulante (DCF1 = 35; DCF2 = 40; DCF3 = 45 e DCF4 = 50mg/L). Foram variadas as dosagens de CAP e seus pontos de aplicação.

5.3.1. FASE I

Correspondeu aos ensaios de flotação com a variação da dosagem do coagulante. A tabela 5.11 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE I da ETAPA II:

Tabela 5.11 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE I da ETAPA II

Dcoag. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	ABS (254) Flotado	MC (μ g/L) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado	ABS (254) Filtrado	MC (μ g/L) Filtrado
35	6,59	1,43	24	0,108	9,30	0,529	11	0,103	-
40	6,4	1,06	16	0,086	7,95	0,392	8	0,089	-
45	6,17	0,77	12	0,076	8,92	0,415	8	0,080	7,36
50	6,01	1,02	14	0,075	9,47	0,427	8	0,074	-

Características da água de estudo 3: Turbidez: 25,9uT; Cor: 214; Absorbância ($\lambda = 254\text{nm}$): 0,283
MC: 10,31 $\mu\text{g/L}$; - : Leitura não realizada

A partir da Tabela 5.11 foi possível elaborar as Figuras 5.39; 5.40 e 5.41.

Figura 5.39 – Valores de Turbidez (uT) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCAP: 0mg/L.

Figura 5.40 – Valores de Cor (uH) e pH de coag. Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCAP: 0mg/L.

Figura 5.41 –Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
– Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; Sem aplicação de CAP.

Nota-se que o aumento da dosagem de coagulante promoveu maior remoção de cor e turbidez, até a dosagem de 45mg/L de cloreto férrico; para a dosagem de 50mg/L foi possível observar a formação de flocos de densidade e tamanho maiores, o que gerou amostras com valores turbidez levemente superiores, porém inferiores a 1,5uT.

É interessante notar que com absorvância em 254nm, que está relacionada à quantidade de matéria orgânica, os resultados encontrados foram melhores em função do aumento da dosagem de coagulante.

Foi possível observar que a flotação, apenas com a aplicação do coagulante, sem a adição de CAP não foi suficiente para a obtenção de valores significativos de remoção de microcistina. Para todas as dosagens testadas, as concentrações de microcistina permaneceram na faixa de 8,0 a 9,5 µg/L, acima do valor máximo preconizado pela legislação vigente. Os resultados talvez demonstrem que a coagulação, floculação e flotação foi capaz de remover apenas a parcela intracelular das microcistinas, juntamente com a remoção das partículas coloidais e em suspensão, como as células das cianobactérias, sendo necessária a aplicação de algum adsorvente para a remoção da parcela extracelular, conforme a figura 5.41.

5.3.2. FASE II

Constituída por ensaios com o flotatesto com uso da dosagem de coagulante determinada na fase anterior (FASE I, ETAPA II) e diferentes dosagens de CAP em três situações distintas, 5 segundos após a mistura rápida e com um tempo de contato de 20 segundos; 20 segundos antes da mistura rápida e 90 minutos antes da aplicação do cloreto férrico.

Foi adotada a dosagem de 45mg/L de cloreto férrico para realização dos ensaios da FASE II - A da ETAPA II. A tabela 5.12 apresenta os valores dos resultados encontrados para o CAP aplicado 5 segundos após a mistura rápida.

Tabela 5.12 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE II-A da ETAPA II

DCAP. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	ABS (254) Flotado	MC (ug/L) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado	ABS (254) Filtrado	MC (ug/L) Filtrado
20	6,00	1,87	21	0,074	3,10	0,751	4	0,075	3,38
30	6,01	1,42	16	0,063	2,81	0,748	4	0,069	2,75
40	5,99	1,39	17	0,059	2,11	0,519	4	0,067	2,07
50	6,01	3,04	35	0,077	2,32	0,694	5	0,078	2,17
60	6,21	3,13	43	0,075	1,81	0,506	5	0,058	3,08

Características da água de estudo 3: Turbidez: 25,9uT; Cor: 214; Absorbância ($\lambda = 254\text{nm}$): 0,283
MC: 10,31 ug/L; - : Leitura não realizada

A partir da Tabela 5.12 foi possível elaborar as Figuras 5.42; 5.43 e 5.44.

Figura 5.42 – Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5 segundos após a Mistura Rápida.

Valores de cor e de pH para diferentes dosagens de coagulante nos ensaios de tratabilidade - Amostras Flotadas e Amostras filtradas

Figura 5.43 – Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5 segundos após a Mistura Rápida.

Concentração de MC de acordo com a etapa do tratamento - CAP aplicado 5s após a MR

Figura 5.44 – Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 5 segundos após a Mistura Rápida.

É possível observar que para o CAP aplicado 5 segundos após a mistura rápida, não foram obtidas amostras com concentração de microcistina menores que $1,0\mu\text{g/L}$. O aumento da dosagem de carvão, de 20 a 60mg/L e a filtração não promoveram alterações significativas na concentração de microcistina, como pode ser observado na figura 5.44.

A tabela 5.13 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE II - B da ETAPA II, em que o CAP foi aplicado 20 segundos antes da mistura rápida.

Tabela 5.13 – Valores dos resultados dos ensaios da FASE II-B da ETAPA II

DCAP. (mg/L)	pH Coag.	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	ABS (254) Flotado	MC (ug/L) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado	ABS (254) Filtrado	MC (ug/L) Filtrado
20	6,11	0,958	13	0,072	3,18	0,425	6	0,072	4,13
30	6,05	1,01	14	0,068	2,97	0,395	5	0,070	2,84
40	6,09	0,623	10	0,064	2,91	0,458	6	0,065	2,74
50	6,02	1,22	16	0,069	2,65	0,537	4	0,06	2,48
60	6,12	1,46	17	0,064	1,85	0,567	5	0,06	1,19

A partir da Tabela 5.13 foi possível elaborar as Figuras 5.45; 5.46 e 5.47.

Figura 5.45 –Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20segundos antes da Mistura Rápida.

Figura 5.46 –Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas

Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20segundos antes da Mistura Rápida.

Figura 5.47 – Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 20 segundos antes da Mistura Rápida.

Foi possível observar que nos ensaios com dosagem de 60mg/L de coagulante e o CAP era aplicado 5 segundos após a mistura rápida, ocorreu remoção de microcistina até o valor de $1,19 \mu\text{g/L}$, porém ainda um pouco inferior ao Padrão de Potabilidade ($1,00 \mu\text{g/L}$), como visto na figura 5.47. Mas nestes ensaios ocorreu eficiente remoção de cor e turbidez, como pode ser observado na figura 5.45 e 5.46.

A tabela 5.14 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE II - C da ETAPA II, que consistiram na aplicação de CAP 1,5hora antes da mistura rápida.

Tabela 5.14 – Valores dos resultados dos ensaios da FASEII-C da ETAPA II

DCAP. (mg/L)	pH Coag.	MC ($\mu\text{g/L}$) antes coagulação	Turb. (uT) Flotado	Cor (uH) Flotado	ABS (254) Flotado	MC ($\mu\text{g/L}$) Flotado	Turb. (uT) Filtrado	Cor (uH) Filtrado	ABS (254) Filtrado	MC ($\mu\text{g/L}$) Filtrado
10	6,36	7,53	0,763	10	0,068	5,47	0,32	5	0,083	3,09
20	6,39	13,28	2,25	25	0,078	2,60	0,47	5	0,070	1,99
30	6,19	8,12	0,865	10	0,060	1,89	0,558	5	0,075	1,43
40	6,23	6,70	1,76	20	0,060	1,44	0,603	4	0,060	1,15
50	6,10	5,82	0,813	11	0,051	0,91	0,44	4	0,053	*
60	6,21	3,83	0,893	11	0,047	0,81	0,551	5	0,053	*

* Não determinado

A partir da Tabela 5.14 foi possível elaborar as Figuras 5.48; 5.49 e 5.50.

Figura 5.48 –Valores de turbidez e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.

Figura 5.49 –Valores de cor e de pH. – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.

Foi possível observar que o aumento da dosagem de CAP não contribuiu significativamente na pré-clarificação da água e não houve alteração significativa do pH de coagulação quando o CAP foi aplicado 1,5h antes da mistura rápida, a turbidez da amostra flotada e filtrada sempre foi menor que 1,0uT.

Figura 5.50 – Valores da concentração de microcistina – Amostras Flotadas e amostras flotadas/filtradas – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; CAP aplicado 1,5 hora antes da Mistura Rápida.

A figura 5.50 apresenta os resultados da concentração de microcistina, com o CAP aplicado a 1,5 hora antes da mistura rápida. Quando foi aplicado 10mg/L de CAP, ficou claro como ocorreu a remoção da microcistina; uma parcela foi adsorvida antes da *mistura rápida* – de 10,33µg da água bruta para 7,53µg/L antes da adição de coagulante. Após a flotação ocorreu outro decréscimo, de 7,53µg/L para 5,47µg/L, que é creditado à remoção da parcela intracelular e a última etapa foi a filtração que fez com que a concentração de microcistina chegasse aos 3,09µg/L, sendo necessário maior dosagem de CAP. As dosagens de 50mg/L e 60mg/L foram capazes de produzir amostras com concentração de microcistina inferiores a 1,0µg/L atendendo, assim, ao padrão de potabilidade.

5.3.3. FASE III

Para a realização dos ensaios desta fase foram usadas dosagens de coagulante de 45mg/L e 60mg/L de CAP, com as quais foi possível a obtenção de efluente de melhor qualidade.

A tabela 5.15 apresenta os valores dos resultados dos ensaios da FASE III da ETAPA II:

Tabela 5.15 – Valores dos resultados das amostras após a coagulação, aplicação de CAP e flotação e filtração dos ensaios da FASE III da ETAPA II

	Água Estudo	Ponto de aplicação - CAP				
		Sem CAP	Sem CAP - Filtrado	1,5H antes MR	20s antes MR	5s depois MR
Dcoag. (mg/L)	/	45	45	45	45	45
DCAP. (mg/L)	/	0	0	50	50	50
pH Coag. (Máx e Min)	/	5,99 6,30	5,99 6,30	5,88 6,01	5,96 6,01	5,92 6,07
Turb. (uT)	21,6	0,812	0,328	0,89	0,891	2,7
Cor (uH)	180	14	4	14	13	34
ABS (254)	0,243	0,082	0,063	0,051	0,062	0,069
Clorofila	6,59	ILDm	ILDm	ILDm	ILDm	0,33
Densidade de células de <i>Microcystis sp.</i>	797940	2688	249	1418	1726	17975
Densidade fitoplanctônica						

Anexo 2

ILDm: Inferior ao limite detectável do método;

A partir da Tabela 5.15 foi possível elaborar as Figuras 5.51, 5.52; 5.53 e 5.54.

Figura 5.51 – Valores de turbidez e de pH. –
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L; CAP aplicado em diferentes pontos

Figura 5.52 – Valores de cor e de pH. –
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L; CAP aplicado em diferentes pontos

Figura 5.53 – Valores de ABS (254) e de pH. –
Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L; CAP aplicado em diferentes pontos

Figura 5.54 – Valores da densidade, de células, e de clorofila (a) – Condições do ensaio: Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L; CAP aplicado em diferentes pontos

Nota-se que os valores de cor e turbidez reproduziram os resultados encontrados na fase anterior e que a aplicação do CAP prejudicou a pré-

clarificação da água, fato também ocorrido na fase anterior, como pode ser observado nas figuras 5.51 e 5.52.

A figura 5.53 mostra que o CAP aplicado 1,5hora antes da mistura rápida forneceu menores valores de absorbância a 254nm, que está relacionada a quantidade de matéria orgânica dissolvida; é válido ressaltar que em fases anteriores este ponto de aplicação também forneceu menores valores de concentração de microcistina.

A figura 5.54 mostra que, de maneira geral, todos os pontos de aplicação de CAP produziram amostras com baixas concentrações de clorofila, o que fez ser necessário grande volume de amostras para a determinação precisa deste parâmetro. Também, pode-se observar que o CAP aplicado a 1,5hora antes da mistura rápida também promoveu a maior remoção do fitoplâncton, de acordo com as leituras realizadas.

Também foi realizada a leitura da demanda química de oxigênio (DQO), de acordo com a tabela 5.16. Verifica-se que a aplicação de CAP 1,5h antes e 5s depois da MR resultaram em DQO residual abaixo de 15mg/L (Limite de detecção do método)

Tabela 5.16 – Valores dos resultados de DQO

	Água Estudo	Sem CAP	Ponto de aplicação - CAP			
			Sem CAP - Filtrado	1,5H antes MR	20s antes MR	5s depois MR
Dcoag. (mg/L)	/	45	45	45	45	45
DCAP. (mg/L)	/	0	0	50	50	50
pH Coag. (Máx e Min)		5,99 6,30		5,88 6,01	5,96 6,01	5,92 6,07
DQO	82	191	ILDM	ILDM	45	ILDM

ILDM: Inferior ao limite detectável do método;

Realizou-se a determinação da quantidade de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais para o CAP aplicado nos pontos estudados. A Tabela 5.17 mostra os valores encontrados:

Tabela 5.17 – Valores dos resultados de Sólidos totais e Sólidos suspensos totais

	Água de Estudo	Ponto de aplicação - CAP			
		Sem CAP	1,5H antes MR	20s antes MR	5s depois MR
ST (mg/L)	157	112	243	227	254
SST (mg/L)	20	0,8	0,8	0,6	4,7

Valores de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais, de acordo com o ponto de aplicação de CAP

Figura 5.55 –Valores de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos totais

Condições do ensaio: Amostras flotadas.

Água de Estudo 3; DCF: 45mg/L; DCap: 50mg/L; CAP aplicado em diferentes pontos

Observa-se que na amostra sem a aplicação do CAP, ou seja, somente a amostra flotada, foram encontrados os menores valores de sólidos totais; para as outras amostras houve um aumento, atribuído a adição do CAP. O mesmo aconteceu com os sólidos suspensos totais, o que poderia ser atribuído à parcela fina do carvão aplicado que passaria pela membrana de porosidade de 0,45µm usada para a determinação dos SST.

Com a aplicação do CAP após a mistura rápida, os SST também tiveram seus valores aumentados, talvez isso tenha ocorrido porque os sólidos remanescentes sejam muito finos e não tenham sido retidos na filtração. Com a aplicação do CAP antes da mistura rápida houve melhor floculação e parte dos sólidos finos foram incorporados aos flocos e removidos na flotação e filtração.

Em relação à contagem de organismos, a figura 5.56 apresenta os valores encontrados para a água de estudo usada.

Figura 5.56 - Valores da densidade e abundância de células – água de estudo

A figura 5.57 apresenta os resultados para a amostra submetida à flotação e a 5.58 os de uma amostra flotada e filtrada.

Figura 5.57 - Valores da densidade e abundância de células – Amostra flotada.

Densidade e abundância de células/mL - Amostra flotada filtrada

Figura 5.58 - Valores da densidade e abundância de células – Amostra flotada e filtrada.

As figuras 5.59, 5.60 e 5.61 apresentam os resultados dos ensaios com o CAP aplicado 5 segundos após a mistura rápida, 1,5 hora antes da mistura rápida e 20 segundos antes da MR, respectivamente.

Densidade e abundância de células/mL - CAP aplicado 5s após MR

Figura 5.59 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 5s após a MR.

Observa-se que o CAP aplicado 5 segundos após a mistura rápida teve efeito negativo na remoção de células, isto devido ao tamanho dos flocos formados que, provavelmente, teriam células aderidas a eles.

Densidade e abundância de células/mL - Cap aplicado 1,5H antes MR

Figura 5.60 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 1,5h antes da MR.

Densidade e abundância de células/mL - Cap aplicado 20s antes MR

Figura 5.61 - Valores da densidade e abundância de células, amostra flotada – CAP aplicado 20s antes da MR.

Observa-se que o CAP aplicado a 1,5 hora antes da mistura rápida promoveu maior remoção do fitoplâncton, após a filtração; também foi observado, de acordo com as figuras 5.50, 5.47 e 5.44, que este ponto de aplicação de CAP promoveu maior remoção de microcistina, para uma mesma dosagem (60mg/L). Acredita-se que o maior tempo de contato do CAP com a parcela de toxina extracelular foi primordial para o desempenho dos processos propostos.

6. CONCLUSÕES

Ao avaliar um sistema que associa os processos de coagulação, flotação por ar dissolvido, filtração e adsorção em carvão ativado para a remoção de microcistina, foi possível concluir:

- Atingir o padrão de potabilidade no que se refere à remoção de cor e turbidez não foi suficiente para que a amostra analisada atingisse os níveis permissíveis de concentração de microcistina.
- Apenas a flotação, seguida de filtração não foi capaz de remover microcistina a níveis inferiores a $1\mu\text{g/L}$, tendo sido necessário a aplicação de um adsorvente para que este limite fosse atingido. Também somente a aplicação de CAP não foi suficiente para tal nível de remoção então, foi necessária a associação dos processos de flotação, adsorção em carvão ativado em pó e filtração.
- Ao avaliar o ponto de aplicação de carvão ativado em pó, conclui-se que aplicá-lo 1,5h antes da mistura rápida levou ao melhor desempenho na remoção de microcistina dado o maior período de contato do CAP com a amostra ensaiada e pelo fato de este ponto de aplicação de CAP revelar ter sido o que menos prejudicou a pré-clarificação da água, nas condições deste estudo.
- A associação proposta dos processos, desde que sejam fornecidas dosagens adequadas de coagulante (45mg/L) e de CAP (50mg/L 1,5h antes da MR) revelou-se capaz de produzir amostra com qualidade satisfatória no que se refere ao nível máximo permissível de microcistina – que foi a hipótese testada.

7. SUGESTÕES

- Estudar valores adequados para o gradiente de mistura rápida e de floculação para melhor remoção de microcistina com o uso de carvão ativado em pó; avaliar a possibilidade de aumento do valor, o que poderia gerar flocos menores e mais aptos à técnica de flotação.
- Avaliar o potencial dos processos de coagulação, flotação, filtração e adsorção em carvão ativado em pó na remoção de microcistina na forma intracelular e extracelular para buscar melhor avaliar o desempenho da flotação na remoção da parcela contida no interior das células.
- Verificar o desempenho de outros coagulantes e a possibilidade da aplicação de algum oxidante capaz de remover a parcela intracelular e, assim, minimizar a dosagem de CAP necessária para remoção de microcistina, uma vez que somente a flotação não é capaz de remover a toxina extracelular.
- Analisar o desempenho do sistema proposto em escala piloto para: estudo da melhor taxa de aplicação; pelo fato de os experimentos de bancada envolverem maiores desvios em relação à realidade; e por serem necessários grandes números de ensaios de bancada para obter-se amostra em quantidade suficiente para a determinação de diversos parâmetros, como: clorofila, toxinas intracelular e extracelular.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AWWA, (1995). Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide. American Water Works Association - Research Foundation, U.S.A.

AZEVEDO, S. M. F. O. (1998). Toxinas de cianobacterias: Causas e conseqüências na saúde pública. *Revista Virtual de Medicina*, v. 01, n. 03, Ano I.

AZEVEDO, S. M. F. O. (2002). Human intoxication by microcystins during renal diálisis treatment in Caruaru – Brazil. *Toxicology*, v. 181-182, p. 441-446.

BANSAL et al (1988). *Activated Carbon*. Ed. Marcel Dekker.

BLACK, J. G. (2002). *Microbiologia: fundamentos e perspectivas*. 4ª ed.. Editora Guanabara Koogan S.A. 829 p.

BRANCO, S. M. (1978). *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. 2ª ed. CETESB, São Paulo, Companhia de Saneamento Ambiental. 620 p.

BROOKES, J. D.; GANF, G. G.; OLIVER, R. L. (2000). Heterogeneity of cyanobacterial gas-vesicle volume and metabolic activity. *Journal of Plankton Research*, v. 22, n. 8, p. 1579-1589.

CALIJURI, M. C. (1999). A comunidade fitoplanctônica em um reservatório tropical (Barra Bonita, SP). 211p. Tese (Livre docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1999.

CARMICHAEL, W. W. (1994). The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*. n.270, v.1, p.78-86.

CARMICHAEL, W. W. et al (2001). Human fatalities from cyanobacteria: Chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*. v. 109, n. 7, p. 663-668.

CASS, Q. B e DEGANI A. L. G. (2001) Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação – São Carlos: EdUFSCar, 77p. (Série Apontamentos).

CHOW, C. W. K. et al (1999). The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, v. 33, n. 15, p. 3253-3262.

COELHO, S. N. (1998). A água de Caruaru. *Revista Virtual de Medicina*, v. 01, n. 03, Ano I.

COOK, D. e NEWCOMBE, D. C. (2002). Removal of microcystin variants with powdered activated carbon. *Water Science and Technology: Water Supply*. V. 2, n. 5-6, p. 201-207.

COOK, D.; NEWCOMBE, D. C. e SZTAJNBOK, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, v. 35; n. 5; p. 1325-1333.

DOMBROSKI, S. A. G. (1996). *Influência das condições de floculação na eficiência da flotação por ar dissolvido de alta taxa aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. São Carlos. 199 p., Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ESTEVES, F. A. (1988). *Fundamentos de Limnologia*. Editora Interciência LTDA. Rio de Janeiro, RJ; 575p.

FALCONER, I. R. et al (1989). Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms. *Research and Technology – Journal AWWA*, February, p. 102-105.

FALCONER, I. R. (1991). Tumor promotion and liver injury caused by oral consumption of cyanobacteria. *Environmental Toxicology and Water Quality*, v. 06 p. 177-184.

FASTNER, J. et al (2002). An international intercomparison exercise for the determination of purified microcystin-LR and microcystins in cyanobacterial field material. *Anal Bioanal Chem*, 374, p. 437-444.

HARADA, K.; KONDO, F. e LAWTON, L. (1999) Laboratory analysis of cyanotoxins. em CHORUS, I. e BARTRAM, J. (editores) Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health - Consequences, Monitoring and Management, pp. 369-405. Londres : E. & F.N. Spon.

KAYA, K. et al (2001). Selective determination of total normal microcystin by colorimetry, LC/UV detection and/or LC/MS. *Analytica Chimica Acta*, v. 450, p. 73-80.

MACKINTOSH, C.; MACKINTOSH, R. W. (1994). The inhibition of protein phosphatases by toxins: Implications for health and extremely sensitive and rapid bioassay for toxin detection em CODD, G.A. et al (editores). Detection methods for cyanobacterial toxins, p. 90-100; Cambridge, UK; ed. The royal society of chemistry.

METCALF, J. S. et al (2000). Effects of physicochemical variables and cyanobacterial extracts on the immunoassay of microcystin-LR by two ELISA kits. *Journal of Applied Microbiology*. V. 89, p. 532-538.

MORUZZI, R.B. (2000). Tratamento de água para abastecimento, através da flotação por ar dissolvido e/ou oxidação química, preparada com baixa turbidez e concentração moderadamente elevada de formas complexadas de ferro e manganês com ácido húmico. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. (2002). Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science Technology: Water Supply*, v. 2, v. 5-6, p. 271-275.

NICHOLSON, B. C.; BURCH, M. D. (2001). Evaluation of analytical methods for detections and quantification of cyanotoxins in relations to Australian drinking water guidelines. NHMRC/WSAA/CRC for Water Quality and Treatment

OLIVEIRA, M. C. B.; MOLICA, R. (2003). Cianobactéria Invasora – Aspectos moleculares e toxicológicos de *Cylindropermopsis raciborskii* no Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, edição nº 30 – janeiro/junho*.

OLIVER, R. L.; GANF, G. G. (2000). Freshwater blooms em WITTON, B. A.; POTTS, M. (editores). *The Ecology Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*. Kluwer Academic Publishers (ed).

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. (1999). Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbons pore size. *Water Research*, v. 33, n. 5, p. 1209-1219.

QIO, B.; GAO, K. (2002). Effects of CO₂ enrichment on the bloom-forming cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* (cyanophyceae): Physiological responses and relationships with availability of dissolved inorganic carbon. *Journal of Phycology*, v. 38, p. 721-729.

REALI, M.A.P. (1991). Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante. São Carlos. 373p., 2v. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

REALI, M. A. P.; SANTOS, S. P. (1999). Emprego de uma unidade de flotação de alta taxa com escoamento vertical para remoção de algas de águas para abastecimento. *Revista Engenharia & Arquitetura*, São Carlos, v.1, n.1, p.37-45, Jan/Mar.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1997). Introduction to carbon technologies. Alicante Universidad, Secretariado de Publicaciones. 696p.

SANDES, M. A. L. (1998). Estudos ecológicos em florescimento de *Microcystis* (cyanobacteria-cyanophyceae) e interações com a flora bacteriana na represa de Barra Bonita – Médio Tietê / SP. São Carlos. 242 p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SCHOPF, J. W. (2000). The fossil record: Tracing the roots of the cyanobacterial lineage em WITTON, B. A.; POTTS, M. (editores). *The Ecology Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*. Kluwer Academic Publishers (ed).

SIVONEN, K.; JONES, G. (1999). Cyanobacterial toxins em CHORUS, I. e BARTRAM, J. (editores) *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health - Consequences, Monitoring and Management*, pp. 369-405. Londres : E. & F.N. Spon.

SNOEYINK, V. L. (1990). Adsorption of organic compounds em *Water quality an treatment: a handbook of community water supplies* / American Water Works Association. 4ª Edição. Ed. McGraw-Hill.

SWOBODA, U. K. et al (1994). Alternatives to the mouse bioassay for cyanobacterial toxicity assessment em CODD, G. A. et al (editores). Detection methods for cyanobacterial toxins, p. 106-110, Cambridge: Ed. The Royal Society of Chemistry.

WARHURST, A. M. et al (1997). Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. The Science of the Total Environment. v. 207; p. 207-211.

WIEDNER, C. et al (2003). Effects of light on the microcystin content of *Microcystis* strain PCC 7806. Applied and Environmental Microbiology, v. 69, n. 3, p. 1475-1481.

WHITTON, B. A. et al POTTS (2000). Introduction to the cyanobacteria em WITTON, B. A.; POTTS, M. (editores). The Ecology Cyanobacteria: *Their Diversity in Time and Space*. Kluwer Academic Publishers (ed).

VLAŠKI, A.; Van BREEMEN, A. N.; ALAERTS, G. J. (1997). Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation. *Journal Water SRT – Aqua*. v. 45, n. 05, p. 253-261.

ANEXO 1

Resultados dos ensaios da ETAPA I, FASE I
Valores Absolutos de Cor e Turbidez

Dosagem de Coagulante (mg/L)	pH de Coagulação	Cor (uH)		Turbidez (uT)		Solução de Barrilha (mL)	Solução de Ác. Sulf. (mL)
		V1	V2	V1	V2		
15	7,17	580	508	68,50	60,9	-	-
20	3,24	40	25	3,48	0,45	-	0,8
20	5,79	171	157	17,70	13,7	-	0,4
20	6,58	380	319	43,70	37,2	-	0,2
20	7,14	509	402	59,50	47,1	-	-
20	7,66	456	422	53,30	49,7	1,0	-
20	8,80	486	444	58,50	54,5	2,0	-
25	3,24	39	27	3,50	1,81	-	0,8
25	4,24	40	28	3,69	1,89	-	0,4
25	6,53	280	256	32,00	30,0	-	0,2
25	6,98	318	291	35,60	31,9	-	-
25	7,61	466	407	50,50	47,5	1,0	-
25	8,66	458	407	54,00	49,5	2,0	-
30	3,25	51	30	5,90	1,9	-	0,8
30	4,02	57	28	5,50	1,68	-	0,5
30	6,32	128	99	11,70	6,15	-	0,25
30	6,96	210	184	20,30	18	-	-
30	7,65	451	383	50,50	42,4	1	-
30	8,89	437	416	51,50	50,3	2	-
35	3,25	41	27	3,99	1,75	-	0,8
35	3,72	47	37	3,17	3,4	-	0,6
35	5,00	74	20	9,02	0,34	-	0,4
35	6,34	220	93	23,00	6,67	-	0,2
35	6,71	215	165	21,60	15,7	-	-
35	6,85	331	245	36,20	24,9	1	-
40	3,55	74	74	7,80	9,3	-	0,6
40	4,32	84	15	12,00	0,9	-	0,4
40	6,14	113	49	12,90	3,22	-	0,2
40	6,64	144	122	13,50	10,5	-	-
40	7,25	495	303	60,60	34,5	1	-
40	7,40	520	393	64,00	47,4	2	-
45	3,52	121	104	14,40	16,2	-	0,6
45	4,31	110	18	13,90	0,98	-	0,4
45	6,00	45	30	3,57	0,52	-	0,2
45	6,59	115	79	9,89	5,76	-	-
45	7,10	290	226	32,90	25,2	1	-
45	7,62	343	278	40,80	33,4	2	-
50	4,07	34	22	3,27	0,84	-	0,4
50	5,95	34	15	3,54	0,34	-	0,2
50	6,54	107	48	10,70	2,56	-	-
50	7,30	278	248	31,70	28,7	1	-
50	7,37	319	233	37,50	26	2	-

55	3,82	57	18	6,62	0,98	-	0,36
55	5,62	37	13	2,37	0,25	-	0,18
55	6,42	91	35	9,20	1,42	-	-
55	7,09	166	144	18,10	14,9	1	-
55	7,56	333	273	41,80	33,5	2,3	-
60	3,69	29	14	2,64	0,37	-	0,3
60	5,46	85	11	10,40	0,22	-	0,18
60	6,40	71	33	6,83	1,85	-	-
60	6,78	184	105	20,30	10,2	1	-
60	7,07	296	174	34,70	20	2,3	-

Fração Remanescente (Valores da Água Bruta / Valores da Amostra Flotada)

Dosagem de Coagulante (mg/L)	pH de Coagulação	Cor Residual		Turbidez Residual	
		V1	V2	V1	V2
15	7,17	0,97	0,85	0,96	0,85
20	3,24	0,07	0,04	0,05	0,01
20	5,79	0,29	0,26	0,25	0,19
20	6,58	0,63	0,53	0,61	0,52
20	7,14	0,85	0,67	0,83	0,66
20	7,66	0,76	0,70	0,75	0,70
20	8,80	0,81	0,74	0,82	0,76
25	3,24	0,07	0,05	0,05	0,03
25	4,24	0,07	0,05	0,05	0,03
25	6,53	0,47	0,43	0,45	0,42
25	6,98	0,53	0,49	0,50	0,45
25	7,61	0,78	0,68	0,71	0,66
25	8,66	0,76	0,68	0,76	0,69
30	3,25	0,09	0,05	0,08	0,03
30	4,02	0,10	0,05	0,08	0,02
30	6,32	0,21	0,17	0,16	0,09
30	6,96	0,35	0,31	0,28	0,25
30	7,65	0,75	0,64	0,71	0,59
30	8,89	0,73	0,69	0,72	0,70
35	3,25	0,07	0,05	0,06	0,02
35	3,72	0,08	0,06	0,04	0,05
35	5,00	0,12	0,03	0,13	0,00
35	6,34	0,37	0,16	0,32	0,09
35	6,71	0,36	0,28	0,30	0,22
35	6,85	0,55	0,41	0,51	0,35
40	3,55	0,12	0,12	0,11	0,13
40	4,32	0,14	0,03	0,17	0,01
40	6,14	0,19	0,08	0,18	0,05
40	6,64	0,24	0,20	0,19	0,15
40	7,25	0,83	0,51	0,85	0,48
40	7,40	0,87	0,66	0,90	0,66
45	3,52	0,20	0,17	0,20	0,23
45	4,31	0,18	0,03	0,19	0,01
45	6,00	0,08	0,05	0,05	0,01

45	6,59	0,19	0,13	0,14	0,08
45	7,10	0,48	0,38	0,46	0,35
45	7,62	0,57	0,46	0,57	0,47
<hr/>					
50	4,07	0,06	0,04	0,05	0,01
50	5,95	0,06	0,03	0,05	0,00
50	6,54	0,18	0,08	0,15	0,04
50	7,30	0,46	0,41	0,44	0,40
50	7,37	0,53	0,39	0,52	0,36
<hr/>					
55	3,82	0,10	0,03	0,09	0,01
55	5,62	0,06	0,02	0,03	0,00
55	6,42	0,15	0,06	0,13	0,02
55	7,09	0,28	0,24	0,25	0,21
55	7,56	0,56	0,46	0,58	0,47
<hr/>					
60	3,69	0,05	0,02	0,04	0,01
60	5,46	0,14	0,02	0,15	0,00
60	6,40	0,12	0,06	0,10	0,03
60	6,78	0,31	0,18	0,28	0,14
60	7,07	0,49	0,29	0,49	0,28

ANEXO 2

Análise da densidade do fitoplâncton.

Água de Estudo 3

<i>Organismos</i>	<i>Densidade (células/mL)</i>	<i>Abundância (%)</i>
Células livres <i>Microcystis</i> sp	490.361	96,49
Colônia de <i>Microcystis</i> sp*	13.373	2,63
<i>Pseudoanabaena</i> sp	445	0,09
<i>Outros</i>	4013	0,79
Total	508.192	100

*número médio de células por colônia: 23

Amostra CAP 5s depois MR

<i>Organismos</i>	<i>Densidade (células/mL)</i>	<i>Abundância (%)</i>
Cyanophyceae		
Células livres <i>Microcystis</i> sp	11.574	90,54
Colônia de <i>Microcystis</i> sp*	173	1,35
<i>Pseudoanabaena</i> sp	950	7,43
Chlorophyceae		
<i>Chlamydomonas</i> sp	86	0,67
Total	12.783	100

*número médio de células por colônia: 37

Amostra CAP 1,5h antes MR

<i>Organismos</i>	<i>Densidade (células/mL)</i>	<i>Abundância (%)</i>
Cyanophyceae		
Células livres <i>Microcystis</i> sp	1.114	85,10
Colônia de <i>Microcystis</i> sp*	8	0,61
<i>Pseudoanabaena</i> sp	106	8,10
<i>Planktothrix</i> sp	24	1,83
Crisophyceae		
<i>Mallomonas</i> sp	8	0,61
Chlorophyceae		
<i>Chlamydomonas</i> sp	49	3,74
Total	1.309	100

*número médio de células por colônia: 38

Amostra CAP 20s antes MR

Organismos	Densidade (células/mL)	Abundância (%)
Cyanophyceae		
Células livres <i>Microcystis</i> sp	1.390	87,59
Colônia de <i>Microcystis</i> sp*	24	1,51
<i>Pseudoanabaena</i> sp	31	1,95
<i>Planktothrix</i> sp	16	1,01
<i>Lyngbya</i> sp	8	0,50
Crisophyceae		0,00
<i>Mallomonas</i> sp	55	3,47
Chlorophyceae		
<i>Chlamydomonas</i> sp	63	3,97
Total	1.587	100

*número médio de células por colônia: 14

Amostra flotada

Organismos	Densidade (células/mL)	Abundância (%)
Cyanophyceae		
Células livres <i>Microcystis</i> sp	2.544	88,80
Colônia de <i>Microcystis</i> sp*	18	0,63
<i>Pseudoanabaena</i> sp	193	6,74
<i>Planktothrix</i> sp	9	0,31
Crisophyceae		
<i>Mallomonas</i> sp	64	2,23
Chlorophyceae		
<i>Chlamydomonas</i> sp	37	1,29
Total	2.865	100

*número médio de células por colônia: 8

6) Amostra flotada e filtrada

Organismos	Densidade (células/mL)	Abundância (%)
Cyanophyceae		
Células livres <i>Microcystis</i> sp	229	91,97
Chlorophyceae		
<i>Chlamydomonas</i> sp	20	8,03
Total	249	100