UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E
SANEAMENTO

ULISSES COSTA TERIN

Desempenho de coagulantes naturais, adsorvente alternativo e filtros lentos domiciliares no tratamento de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina: alternativas tecnológicas para comunidades isoladas

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos, SP

2017

ULISSES COSTA TERIN

**DESEMPENHO DE COAGULANTES NATURAIS, ADSORVENTE ALTERNATIVO
E FILTROS LENTOS DOMICILIARES NO TRATAMENTO DE ÁGUAS COM
MICROCYSTIS AERUGINOSA E MICROCISTINA: ALTERNATIVAS
TECNOLÓGICAS PARA COMUNIDADES ISOLADAS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Lyda Patricia Sabogal Paz

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos – SP

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

T315d Terin, Ulisses Costa
Desempenho de coagulantes naturais, adsorvente
alternativo e filtros lentos domiciliares no tratamento
de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina:
alternativas tecnológicas para comunidades isoladas /
Ulisses Costa Terin; orientadora Lyda Patricia Sabogal
Paz. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de
Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2017.

1. Filtração lenta. 2. Cianobactérias. 3.
Cianotoxinas. 4. Coagulação. 5. Adsorção. 6. Tratamento
de água. 7. Comunidades isoladas. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **ULISSES COSTA TERIN.**

Título da dissertação: "Desempenho de coagulantes naturais, adsorvente alternativo e filtros lentos domiciliares no tratamento de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina: alternativas tecnológicas para comunidades isoladas".

Data da defesa: 28/06/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Lyda Patricia Sabogal Paz**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Profa. Associada **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovado

Profa. Dra. **Vanessa Colombo Corbi**
(Universidade de Araraquara/UNIARA)

APROVADO

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

À meus pais Maria do Rosário e José Alexandre,
aos meus irmãos Aline, Victor e Julia
e à minha companheira Caroline dedico,
com imenso amor e gratidão.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Oliver Wendell Holmes

AGRADECIMENTOS

À minha família, mãe, pai e irmãos pelo amor, suporte, incentivo e compreensão durante toda minha vida;

À minha companheira Carol, pelo amor incondicional durante os períodos mais difíceis.

À minha orientadora Prof. Dr. Lyda Patricia Sabogal Paz, por todo apoio, atenção e orientação durante esses dois anos, que foram de grande aprendizado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Processo nº 2014/12712-8) pelo apoio financeiro e institucional;

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento, à Escola de Engenharia de São Carlos e à Universidade de São Paulo pela infraestrutura fornecida para a realização da pesquisa;

À todos os colegas do LATAR (Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas), em especial à Barbara que foi minha parceira durante toda essa jornada e ao Paulo por toda a ajuda fornecida;

À Prof.^a Tít. Maria do Carmo Calijuri, ao Prof.^o Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha e aos colegas do BIOTACE (Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes) por terem me cedido o espaço e por toda a assistência material e imaterial;

Ao Prof.^o Dr. Juliano José Corbi, à Mayara e aos demais colegas do LEAA (Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos);

Aos meus grandes amigos de Amparo e São José do Rio Preto, e à meus novos amigos e colegas de São Carlos.

RESUMO

Terin, U. C. **Desempenho de coagulantes naturais, adsorvente alternativo e filtros lentos domiciliares no tratamento de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina: alternativas tecnológicas para comunidades isoladas.** 2017. 174p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A combinação de coagulação/floculação/sedimentação, filtração lenta em escala domiciliar e adsorção foi ponderada como alternativa de tratamento de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina para comunidades isoladas. As Cactáceas *Opuntia cochenillifera* e *Opuntia ficus-indica* foram estudadas como coagulantes e a espécie *Luffa cylindrica* foi estudada como adsorvente. Os coagulantes foram avaliados em ensaios em bancada com água contendo *M. aeruginosa*. O extrato de *O. cochenillifera* apresentou melhor desempenho por isso foi selecionado para ensaios de bancada em jarrete seguidos por filtração. Os filtros operados em regime contínuo apresentaram melhores resultados, na remoção de microcistina (75,79%), cor aparente (79,68%) e turbidez (79,15%). Entretanto, os filtros operados em regime intermitente demonstraram melhor eficiência na remoção de *M. aeruginosa* (96,62% - 1,985 Log). Os ensaios de adsorção mostraram que *Luffa cylindrica in natura*, temperatura ambiente e pH neutro não apresentou potencial na adsorção de microcistina. Para os ensaios em escala plena, dois filtros lentos em escala domiciliar (FLD) em policloreto de polivinila (*polyvinyl chloride* - PVC) foram construídos tomando-se por base o modelo do *Centre for Affordable Water and Sanitation Technology (CAWST)*. Um filtro foi operado em regime contínuo e o outro em regime intermitente. O coagulante e o adsorvente não foram utilizados nessa etapa do trabalho. O filtro operado em fluxo contínuo apresentou resultados superiores para a remoção de *M. aeruginosa* (99,59% - 1,998 log), cor aparente (97,73%) e turbidez (84,39%). O regime de operação e o tempo de residência nos filtros não influenciaram na eficiência do tratamento. A água filtrada apresentou características em consonância com as previstas na legislação para cor aparente, porém, não para turbidez. A água filtrada apresentou concentrações de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os filtros, valor máximo permitido pela Portaria MS 2914/2011 e pelas diretrizes da Organização Mundial da Saúde. Em ensaios ecotoxicológicos com *Chironomus xanthus*, a água filtrada não apresentou toxicidade.

Palavras-chave: Filtração lenta. Cianobactérias. Cianotoxinas. Coagulação. Adsorção. Tratamento de água. Comunidades isoladas.

ABSTRACT

Terin, U. C. **Performance of natural coagulants, alternative adsorbent and slow sand filtration at home scale in the treatment of water with *Microcystis aeruginosa* and microcystin: technological alternatives for isolated communities.** 2017. 174p. Dissertation (Master degree) - Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

The combination of coagulation/flocculation/sedimentation, slow sand filtration at home scale and adsorption was evaluated as an alternative treatment for waters with *Microcystis aeruginosa* and microcystin for isolated communities. The Cactaceae *Opuntia cochenillifera* and *Opuntia ficus-indica* were evaluated as coagulants and the species *Luffa cylindrica* was evaluated as adsorbent. The coagulants were evaluated in bench tests with a study water containing *M. aeruginosa* cells. *O. cochenillifera* extract presented better removal performance so it was selected for jarrest bench tests followed by filtration. The filters operated in continuous flow showed better results in microcystin removal (75.79%), apparent color (79.68%) and turbidity (79.15%). However, the intermittent flow filters demonstrated a better removal of *M. aeruginosa* cells (96.62% - 1985 Log). The adsorption tests showed that the use of *Luffa cylindrica* fibers, at ambient temperature and neutral pH had no potential in microcystin adsorption. In full-scale trials, two PVC home scale slow sand filters were constructed based on the CAWST (Center for Affordable Water and Sanitation Technology) Biosand filter model. One home scale slow sand filters was operated on a continuous flow and another on an intermittent flow. The coagulant and the adsorbent were not used at the full-scale trials. The continuous flow filter showed superior results for cyanobacteria removal (99.59% - 1.998 log), apparent color removal (97.73%) and turbidity removal (84.39%). The filters operating regime and residence time do not influenced the efficiency of the treatment. The filtered water showed characteristics in line with the legislation for apparent color, but not for turbidity. The filtered water had microcystin concentrations below 1.0 µg L⁻¹ for the two filters, maximum value allowed by Directive 2914/2011 and by guidelines of the World Health Organization. In ecotoxicological tests with *Chironomus xanthus*, filtered water showed no toxicity.

Keywords: Slow filtration. Cyanobacteria. Cyanotoxins. Coagulation. Adsorption. Water treatment. Isolated communities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Floração de cianobactérias do gênero <i>Microcystis</i> em um reservatório do Rio Tietê em Barra Bonita/SP.....	30
Figura 2 - (A) Colônia de <i>Microcystis aeruginosa</i> . (B) Detalhe das células de <i>Microcystis</i> sp.	31
Figura 3 - Representação genérica da estrutura química de uma molécula de microcistina....	33
Figura 4 - Relação entre sensibilidade e seletividade de alguns dos métodos de detecção e quantificação de cianotoxinas.....	35
Figura 5 - Esquema representativo do filtro lento em escala domiciliar em cimento.....	38
Figura 6 - Imagem MEV de <i>Luffa cylindrica</i> em diferentes níveis de magnificação (a) x25 (b) x500 (c) x1000 (d) x2500.....	51
Figura 7 - Diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio.	53
Figura 8 – Ciclo de vida do gênero <i>Chironomus</i> (A) ovos; (B) larvas; (C) pupa (1- empupamento recente e 2- pupa madura; (D) Adultos (1 – macho e 2 – fêmea).	55
Figura 9 - Ilustração da estrutura básica do filtro lento domiciliar em PVC e fotografia dos FLDs.....	57
Figura 10 - Representação gráfica da posição de cada parte da tubulação de saída de água do filtro.....	58
Figura 11– Representação gráfica do posicionamento da caixa d'água sobre um suporte metálico e fotografia da instalação.	59
Figura 12 – (A) Detalhe da estrutura do sistema de saída da caixa d'água. (B) sistema de saída instalado no reservatório com o piezômetro.....	59
Figura 13 – (A) Visão interna do filtro contínuo com boia instalada. (B) local de aporte da água vinda da caixa d'água.....	60
Figura 14 - (A) Reservatório extra para alimentação do filtro intermitente. (B) Detalhe da boia de filtro no fundo do reservatório. (C) Reservatório acoplado ao filtro intermite.....	61
Figura 15- Esquema do preenchimento do FLD em PVC.	62
Figura 16 – Fotografia do interior do filtro, detalhe da manta fixada com anel de PVC.....	63
Figura 17 – (A) Suporte metálico e pinça para posicionamento do recipiente de submersão da sonda. (B) Detalhe do posicionamento da sonda no ensaio hidrodinâmico.....	65
Figura 18 - (A) Instalação para o cultivo fechada (B) instalação por dentro na Fase I de cultivo. (C) instalação por dentro na Fase II de cultivo. (D) Armário em fase intermediária de	

cultivo, detalhe para o posicionamento do ar-condicionado para controle da temperatura ambiente.	68
Figura 19 – (A) Disposição das lâmpadas na Fase I de cultivo. (B) Fase I de cultivo.	71
Figura 20 – Disposição das lâmpadas na Fase II de cultivo.	71
Figura 21 - Frasco aerado da Fase II de cultivo.	72
Figura 22 - Fluxograma do processamento dos cladódios de <i>Opuntia cochenillifera</i> e <i>Opuntia ficus-indica</i> para o preparo dos coagulantes.	74
Figura 23 – (A) Filtros de laboratório em acrílico. (B) Detalhe da saída do filtro de acrílico. (C) Detalhe das mangueiras de silicone na saída dos filtros de acrílico.	78
Figura 24- Fluxograma do processamento dos frutos de <i>Luffa cylindrica</i> para o preparo do adsorvente.	80
Figura 25 - Distribuição granulométrica da areia fina.	88
Figura 26 - Distribuição granulométrica da areia grossa.	88
Figura 27 – FLA: (A) Curva F(t). (B) Curva E(t).	89
Figura 28 – Ajustes das curvas experimentais do FLA contínuo (E_0) aos modelos matemáticos.	90
Figura 29 – Variação da concentração do traçador em função do volume de vazios do FLA intermitente.	92
Figura 30 – FLD: (A) Curva F(t). (B) Curva E(t).	93
Figura 31 – Ajustes das curvas experimentais do FLD contínuo (E_0) aos modelos matemáticos.	94
Figura 32 – Gráfico da concentração do traçador em função do volume de vazios para o FLD intermitente.	95
Figura 33 - Gráfico representativo da variação no número de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> em função do tempo.	96
Figura 34 - Gráfico da variação da absorbância de amostras da cultura nos comprimentos de onda $\lambda 540$, $\lambda 682$ e $\lambda 750$ em função do tempo.	98
Figura 35 - Gráfico representativo da variação do peso seco da <i>Microcystis aeruginosa</i> em função do tempo.	99
Figura 36 - Gráfico representativo da variação da cor aparente da cultura em função do tempo	100
Figura 37 - Gráfico representativo da variação da turbidez da cultura em função do tempo.	100

Figura 38 - (a) Gráfico Sólidos Totais (mg) x Massa de <i>Opuntia cochenillifera</i> (mg) (b) Gráfico Sólidos Totais Fixos (mg) x Massa de <i>Opuntia cochenillifera</i> (mg) (c) Gráfico Sólidos Totais Voláteis (mg) x Massa de <i>Opuntia cochenillifera</i> (mg).	102
Figura 39 - (a) Gráfico Sólidos Totais (mg) x Massa de <i>Opuntia ficus-indica</i> (mg) (b) Gráfico Sólidos Totais Fixos (mg) x Massa de <i>Opuntia ficus-indica</i> (mg) (c) Gráfico Sólidos Totais Voláteis (mg) x Massa de <i>Opuntia ficus-indica</i> (mg).	103
Figura 40 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de <i>Opuntia ficus-indica</i> e <i>Opuntia cochenillifera</i>	105
Figura 41 - Difratoograma de <i>Opuntia ficus-indica</i> e <i>Opuntia cochenillifera</i>	106
Figura 42 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de turbidez, em porcentagem, para o coagulante <i>O. ficus-indica</i> e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) = 1,0 cm min^{-1} , (B) V_s = 0,5 cm min^{-1} e (C) V_s = 0,25 cm min^{-1} . Parâmetros de mistura: Gr Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta= 30 min.	109
Figura 43 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de turbidez, em porcentagem, para o coagulante <i>O. ficus-indica</i> e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) =1,0 cm min^{-1} , (B) V_s = 0,5 cm min^{-1} e (C) V_s = 0,25 cm min^{-1} . Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta= 30 min.	111
Figura 44 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de cor aparente, em porcentagem, para o coagulante <i>O. cochenillifera</i> e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) =1,0 cm min^{-1} , (B) V_s = 0,5 cm min^{-1} e (C) V_s = 0,25 cm min^{-1} . Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta= 30 min.	112
Figura 45 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de cor aparente, em porcentagem, para o coagulante <i>O. cochenillifera</i> e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) =1,0 cm min^{-1} , (B) V_s = 0,5 cm min^{-1} e (C) V_s = 0,25 cm min^{-1} . Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta= 30 min.	114
Figura 46 - Foto para exemplificação da macroestrutura dos flocos em pH básico.	116
Figura 47 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente ensaio de otimização do Gmr. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L^{-1} ; pH 11,3; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação= 1,0 cm min^{-1} , 0,5 cm min^{-1} e 0,25 cm min^{-1}	118

Figura 48 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização do Gmr. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação= 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	118
Figura 49 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Tmr. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400s ⁻¹ ; Gradiente de mistura lenta = 30s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação= 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	119
Figura 50 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização do Tmr. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400s ⁻¹ ; Gradiente de mistura lenta = 30s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	120
Figura 51 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Gml para tempos de sedimentação de 7, 14 e 28 minutos. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	121
Figura 52 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização de Gml. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	121
Figura 53 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Tml. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	122
Figura 54 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização de Tml. Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ , 0,5 cm min ⁻¹ e 0,25 cm min ⁻¹	122
Figura 55 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização da velocidade de sedimentação (Vs). Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta = 30 min.	123

Figura 56 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização da velocidade de sedimentação (Vs). Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta = 30 min.....	124
Figura 57 - Camada de microrganismos retidos na superfície do meio filtrante.....	126
Figura 58 - Acompanhamento dos valores médios (com desvio padrão) de cor aparente no ensaio em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação =1,0 cm min ⁻¹ ; Taxa de filtração = 1,22 m ³ m ⁻² dia ⁻¹ ; pH 11,3.....	129
Figura 59 – Acompanhamento da cor aparente no ensaio sem coagulante em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ ; Taxa de filtração = 1,22 m ³ m ⁻² dia ⁻¹ ; pH 7,02.	131
Figura 60 - Acompanhamento da cor aparente (valores médios e desvios padrões) no ensaio com coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação =1,0 cm min ⁻¹ ; pH 11,22; Taxa de filtração máxima = 3,86 m ³ m ⁻² dia ⁻¹ (a qual diminuiu até zerar).....	133
Figura 61 - Acompanhamento da cor aparente no ensaio sem coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = 1,0 cm min ⁻¹ ; pH 7,24; Taxa de filtração máxima = 3,86 m ³ m ⁻² dia ⁻¹ (a qual diminuiu até zerar).....	135
Figura 62 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de <i>Luffa cylindrica</i>	136
Figura 63 - Difratoograma de Raios-X do material Adsorvente.	138
Figura 64 - MEV <i>Luffa cylindrica</i> . (A) Magnificação de 100x. (B) Magnificação de 600x. (C) Magnificação de 1200x. (D) Magnificação de 5000x.....	139
Figura 65 - Curva de calibração para o AM.....	139
Figura 66 - Porcentagens de remoção de AM obtidas nos ensaios de adsorção.	140
Figura 67 - Coloração adquirida pela solução no ensaio com 2,5 g de <i>Luffa cylindrica</i>	141

Figura 68 – Relação entre X/M e tempo de contato para diferentes massas de <i>Luffa cylindrica</i>	141
Figura 69 - Ajuste dos dados ao modelo de Langmuir.	142
Figura 70 - Ajuste dos dados ao modelo de Freundlich.....	143
Figura 71 - Extrato de microcistina. (A) antes da centrifugação. (B) após a centrifugação. .	144
Figura 72 - Adsorção da microcistina pela <i>L. cylindrica</i> . Tempo de contato = 30 min; pH neutro.	146
Figura 73 - Concentração de microcistina ao longo da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	150
Figura 74 - Variação das leituras de turbidez com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	153
Figura 75 - Representação gráfica da distribuição dos dados de turbidez para a água de estudo e as águas filtradas. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	154
Figura 76 - Variação dos parâmetros de cor aparente com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	155
Figura 77 - Representação gráfica da distribuição dos dados de cor aparente para a água de estudo e as águas filtradas. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	156
Figura 78 - Valores encontrados para pH durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	157
Figura 79 - Valores encontrados para alcalinidade parcial e (B) alcalinidade total durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	157
Figura 80 - Valores encontrados para alcalinidade total durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	158

Figura 81 - Variação da condutividade com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	159
Figura 82 - Temperaturas medidas para AE, AFCont, AFInt(p), para as amostras coletadas as 12h, 16h e 20h que compunham AFInt(c) e as temperaturas máximas e mínimas de cada dia de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	160
Figura 83 - Acompanhamento dos parâmetros (A) COT, (B) absorbância em 254 nm e (C) pZ. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1}	161
Figura 84 - Microrganismos Encontrados na Manta do FLD em Fluxo Contínuo: (1) Larvas de Nematódeos, (2) Himenostomatida, (3) Algas, (4) Ovo Larvado, (5) <i>Vorticella</i> sp. (6) <i>Microcystis aeruginosa</i>	164
Figura 85 - Microrganismos Encontrados na areia do FLD em Fluxo Contínuo: (1) Larva de Nematódeo, (2) Ovo de Ancilostomídeo, (3) Himenostomatida, (5) Rotíferos Encistados...	165
Figura 86 - Microrganismos Encontrados na Manta do FLD em Fluxo Intermitente: (1) Alga Filamentosa, (2) <i>Vorticella</i> sp., (3) <i>Microcystis aeruginosa</i> , (4) Rotífero, (5) Larva de Nematóide.....	166
Figura 87 - Microrganismos Encontrados na Areia do FLD em Fluxo Intermitente (parte 1): (1) <i>Vorticella</i> sp, (2) Algas, (3) Diatomácea, (4) Ameba, (5) Filamentos de Bactérias (6) Ovo com a Larva dentro.	167
Figura 88 - Microrganismos Encontrados na Areia do FLD em Fluxo Intermitente (parte 2): (1) <i>Vorticella</i> sp. encistando, (2) Larva de Nematódeo, (3) Ciliado encistando, (4) Himenostomatida.	168
Figura 89 – Microscopia eletrônica por varredura da manta de material não tecido (feltro) em diferentes magnificações. (A) Manta limpa 100x; (B) Manta filtro intermitente 100x; (C) Manta filtro contínuo 100x; (D) Manta limpa 500x; (E) Manta filtro intermitente 500x; (F) Manta filtro contínuo 500x; (G) Manta limpa 1000x; (H) Manta filtro intermitente 1000x; (I) Manta filtro contínuo 1000x; (J) Manta limpa 3000x; (K) Manta filtro intermitente 3000x; (L) Manta filtro contínuo 3000x.....	170
Figura 90 – Resultados dos ensaios ecotoxicológicos.	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do modelo tradicional de filtração lenta em areia.....	37
Tabela 2 - Eficiência no tratamento de água com FLDs em laboratório e em campo.....	40
Tabela 3 – Atividade coagulante de diferentes preparos de <i>Opuntia</i> spp.	45
Tabela 4 - Material utilizado para a confecção dos corpos dos filtros, tubulações de saída e tampas.	56
Tabela 5 - Dimensões das aberturas das peneiras comerciais utilizadas no preparo do material filtrante e determinação do tamanho dos materiais de preenchimento.	62
Tabela 6 - Equações utilizadas na caracterização do escoamento.	66
Tabela 7 - Modelos hidrodinâmicos avaliados.	66
Tabela 8 – Composição do meio de cultivo WC: compostos e suas concentrações.....	69
Tabela 9 - Parâmetros avaliados na água de entrada e saída dos FLDs e suas frequências.....	84
Tabela 10 - Valores máximos permitidos de acordo com a Portaria MS 2914/2011 dos parâmetros avaliados para determinação da qualidade da água filtrada nos ensaios de bancada e em escala plena.	86
Tabela 11 - Valores máximos permitidos de acordo com as diretrizes sobre a qualidade da água para consumo humano da OMS dos parâmetros avaliados para determinação da qualidade da água filtrada no ensaios de bancada e em escala plena.	87
Tabela 12 – Parâmetros dos modelos matemáticos e r^2 para o ajuste a cada modelo.	91
Tabela 13– Parâmetros dos modelos matemáticos e r^2 para o ajuste a cada modelo.	94
Tabela 14 - Teor de sólido (%) para <i>O. cochenillifera</i>	102
Tabela 15 - Teor de sólido (%) para <i>O. ficus-indica</i>	103
Tabela 16 – Possíveis grupos funcionais correspondentes às bandas detectadas por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de <i>Opuntia ficus-indica</i> e <i>Opuntia cochenillifera</i>	105
Tabela 17– Resultados das análises para o ensaio com coagulante em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L ⁻¹ ; Gradiente de mistura rápida = 400 s ⁻¹ ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s ⁻¹ ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação =1,0 cm min ⁻¹ ; Taxa de filtração = 1,22 m ³ m ⁻² dia ⁻¹	125
Tabela 18 - Resposta da absorbância para diferentes densidades de organismos.	128

Tabela 19 – Resultados das análises para o ensaio sem coagulante em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0\text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração = $1,22\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$; pH 11,3.	130
Tabela 20 – Resultados das análises para o ensaio com coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = <i>O. cochenillifera</i> ; Dosagem = 5 mg L^{-1} ; Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0\text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração máxima = $3,86\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$ (a qual diminuiu até zerar).....	132
Tabela 21 - Resultados das análises para o ensaio sem coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0\text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração máxima = $3,86\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$ (a qual diminuiu até zerar).....	134
Tabela 22 - Grupos funcionais identificados na caracterização de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente.....	137
Tabela 23 - Resultados dos ensaios de adsorção da microcistina pela <i>L. cylindrica</i>	145
Tabela 24 - Densidade de organismos na água de estudo e após a filtração.	148
Tabela 25 - Detalhe das amostras de água filtrada com concentração de microcistina extracelular acima de $1,0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$	150
Tabela 26 - Determinação de coliformes totais nas águas de estudo e filtradas.	162
Tabela 27 - Dados dos ensaios ecotoxicológicos.	171

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	25
2.OBJETIVOS.....	28
2.1.Objetivo Geral.....	28
2.2.Objetivos Específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1.Eutrofização de mananciais de abastecimento.....	29
3.2.Microcystis e Microcistinas	30
4.5.Filtros lentos em escala domiciliar (FLD).....	36
4.6.Coagulantes Naturais.....	43
4.7.Adsorventes Alternativos	47
3.3.Ensaio de tratabilidade e diagramas de coagulação.....	52
3.4.Ensaio ecotoxicológicos.....	53
4.METODOLOGIA	56
4.1.Construção dos filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente. 56	
4.1.1.Montagem da estrutura	56
4.1.2.Sistemas de alimentação	58
4.1.3.Preenchimento dos filtros com meios filtrantes.	61
4.1.4.Caracterização da areia fina e da areia grossa.....	63
4.2.Caracterização do escoamento dos Filtros lentos em escala domiciliar e Filtros de laboratório em acrílico.	64
4.3.Cultivo da <i>Microcystis aeruginosa</i> e obtenção do extrato de microcistina	67
4.4.Desempenho de <i>Opuntia ficus-indica</i> e <i>Opuntia cochenillifera</i> como coagulantes naturais em ensaios de bancada	73

4.4.5.Preparo dos coagulantes.....	73
4.4.6.Caracterização dos coagulantes.....	74
4.4.7.Ensaio de tratabilidade	75
4.5.Desempenho da <i>Luffa cylindrica</i> como material adsorvente alternativo em ensaios de bancada.	79
4.7.1.Ensaio com azul de metileno	80
4.7.2.Ensaio com extrato de microcistina	82
4.8.Desempenho dos Filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente na remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistina	82
4.9.Ensaio ecotoxicológico com <i>Chironomus xanthus</i>	85
4.10.Métodos analíticos.....	85
4.10.1.Métodos de análises físico-químicas	85
4.10.2.Concentração de microcistina	86
4.10.3.Densidade de algas	86
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1.Caracterização do meio filtrante	87
5.2.Caracterização do escoamento dos filtros de laboratório em acrílico (FLA) e dos Filtros lentos em escala domiciliar (FLD).....	89
5.2.1.Caracterização do escoamento dos filtros de laboratório em acrílico (FLA)	89
5.2.2. Caracterização do escoamento dos Filtros lentos em escala domiciliar (FLD)	93
5.3. Construção e operação da instalação de cultivo experimental e cultivo da <i>Microcystis aeruginosa</i>	96
5.4. Desempenho de <i>Opuntia ficus-indica</i> e <i>Opuntia cochenillifera</i> como coagulantes naturais em ensaios de bancada	101
5.4.1. Preparo dos coagulantes.....	101
5.4.2. Ensaio de Jarrest	107

5.4.3. Otimização de parâmetros dos ensaios de Jarteste.....	117
5.4.4. Ensaios de Jarteste com kit de FLAs.....	125
5.5. Desempenho da <i>Luffa cylindrica</i> como material adsorvente alternativo em ensaios de bancada.....	136
5.5.1.Preparação e caracterização do adsorvente.....	136
5.5.2. Ensaios com azul de metileno – AM.....	139
5.5.3. Ensaios com o extrato de microcistina	143
5.6. Desempenho dos Filtros lentos em escala domiciliar contínuo e intermitente na remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistina em escala plena	146
5.7. Ensaios ecotoxicológicos com <i>Chironomus xanthus</i>	170
6.CONCLUSÕES	173
7.RECOMENDAÇÕES	174
8.REFERÊNCIAS.....	175
APÊNDICE I.....	184
ANEXO I.....	185

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Segundo a Organização Mundial da Saúde e a Unicef (2015), no início dos anos 90, 24% da população mundial carecia de acesso a uma fonte confiável de água, em 2015 esse número caiu para 9%. Essa melhora foi obtida em função de medidas tomadas principalmente após a Declaração do Milênio, que tinha como um de seus objetivos a garantia do desenvolvimento sustentável, incluindo reduzir pela metade o número de pessoas sem acesso à água e saneamento básico até 2015. Ainda assim, 663 milhões de pessoas consomem diariamente água de qualidade inadequada. Quando avaliados os números de comunidades rurais, os índices são ainda piores, pois 16% da população rural mundial é privada de acesso à água de qualidade.

No Brasil, de acordo com relatórios da Funasa (2016) e IBGE (2010), 16,2 milhões de pessoas vivem em situação de pobreza extrema e, dessa população, aproximadamente a metade (7,6 milhões) encontra-se no meio rural. Ainda segundo a Funasa (2016) apenas 34,5% dos domicílios nas áreas rurais estão ligados a redes de abastecimento de água com ou sem canalização interna, o restante da população (65,5%) capta água de chafarizes e poços protegidos ou desprotegidos, diretamente de cursos de água sem nenhum tratamento ou de tratamentos alternativos, que geralmente, são inadequados para o consumo humano. Tal situação é consequência da inviabilidade da instalação de um sistema centralizado de tratamento e distribuição em localidades afastadas de centros urbanos.

O consumo de água de natureza duvidosa desperta especial preocupação quando esta é captada de corpos d'água com presença de cianobactérias, o que é comum em águas superficiais em estado de eutrofização. Cianobactérias são organismos potencialmente produtores de toxinas, conhecidas como cianotoxinas, que apresentam uma variedade de efeitos prejudiciais à saúde humana como gastroenterites, febre, irritação na pele e olhos, danos ao trato respiratório, ao fígado e ao sistema nervoso, e desenvolvimento de tumores (WHO, 2015).

Diversas florações de cianobactérias tóxicas foram registradas no Brasil, incluindo notórios casos de óbitos decorrentes do uso de águas contaminadas (DAWSON, 1998; TEIXEIRA et al., 1993). Um dos mais sérios eventos de intoxicação por cianobactérias foi registrado em 1996 (HE et al., 2016). Nesse incidente, 123 pacientes apresentaram sintomas de intoxicação por hepatotoxinas após tratamento de hemodiálise de rotina em uma clínica em Caruaru (PE). A água utilizada na hemodiálise foi captada de um açude contaminado com

microcistinas, 60 das vítimas de intoxicação morreram (DAWSON, 1998). Outro evento de repercussão internacional aconteceu na Bahia, em 1988, onde foram registrados 2000 casos de gastroenterite que resultaram em 88 mortes em um período de 42 dias. O surto foi relacionado à ocorrência de florações de cianobactérias no reservatório de Itaparica, de onde a água era captada para consumo humano (TEIXEIRA *et al.*, 1993).

As cianotoxinas mais comumente encontradas são as microcistinas, uma classe de hepatotoxinas peptídicas com mais de 80 variantes, incluindo a microcistina-LR, considerada uma das mais tóxicas (EPA, 2014). Produzidas por diversas espécies de cianobactérias, as microcistinas são frequentemente encontradas em cepas de *Microcystis* sp. e *Anabaena* (RASTOGI; SINHA; INCHAROENSAKDI, 2014). Devido à sua toxicidade e ampla distribuição, as microcistinas foram incluídas como parâmetros obrigatórios para o controle de qualidade de águas destinadas ao abastecimento por diversos países. No Brasil, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) determina o valor máximo permitido de microcistina na água potável como $1,0\mu\text{g L}^{-1}$, em acordo com diretrizes da OMS (WHO, 2017a).

Alternativas descentralizadas são usualmente empregadas no tratamento de água para comunidades rurais e devem apresentar determinadas características como simplicidade operacional e baixo custo. Uma vez que, normalmente, o próprio usuário, que carece de recursos, é o responsável pela implantação e monitoramento do sistema. O filtro lento em escala domiciliar (FLD), também chamado biofiltro em areia (BFA), é uma opção que se encaixa nesse perfil. Ademais, requisitos mínimos de manutenção e simples design autossuficiente fazem dos FLDs uma alternativa promissora (CAWST, 2012).

Em relação ao desempenho dos filtros lentos em escala domiciliar (FLDs) no tratamento de água, essa tecnologia apresenta resultados proeminentes na remoção de cor, turbidez e microrganismos patogênicos, tanto em laboratório quanto em campo (CAWST, 2012), e potencial para remoção de *Microcystis* sp. e microcistina (BOJCEVSKA; JERGIL, 2003). Outra vantagem é a possibilidade de se operar o sistema tanto em fluxo contínuo quanto intermitente (YOUNG-ROJANSCHI; MADRAMOOTOO, 2014).

Apesar de promissores, o FLD tem suas limitações, como por exemplo, a incapacidade de operar satisfatoriamente com águas que apresentam elevados valores de turbidez, cor e algas. A adaptação e o emprego de processos como o de coagulação/floculação/sedimentação, como pré-tratamento ao FLD, pode reduzir o número de partículas suspensas na água, auxiliando na

redução de turbidez aos níveis exigidos para o bom funcionamento do filtro. Além disso, tal processo tem potencial de remover algas e cianobactérias (DI BERNARDO, 2011). É importante ressaltar que, assim como os tratamentos alternativos de água em escala domiciliar, procedimentos complementares a eles devem ser simples e de baixo custo para que o processo como um todo não seja inviabilizado.

Dentro da família Cactaceae, espécies do gênero *Opuntia* spp. têm apresentado resultados promissores como agentes coagulantes na remoção de parâmetros como turbidez, cor e carbono orgânico dissolvido, tanto em água de abastecimento, quanto em efluentes (BUSTILLOS; CARPINTEYRO-URBAN; OROZCO, 2013; FEDALA et al., 2015; MILLER et al., 2008; SHILPA et al., 2012). Isso somado à sua ampla presença no Brasil e capacidade de se desenvolver em ambientes áridos e solos pobres, fazem desses cactos alternativas auspiciosas no tratamento de água em comunidades rurais. Entretanto, estudos envolvendo a utilização de *Opuntia* spp. na coagulação de células de *Microcystis* sp. e, consequentemente, remoção de microcistina intracelular, da água destinada ao consumo humano ainda são necessários.

Assim como a *Opuntia* spp., *Luffa cylindrica*, conhecida como esponja vegetal, é de fácil cultivo e está presente em todo o território nacional. O fruto desse vegetal apresentou grande capacidade adsorptiva na remoção de compostos como surfactantes, fenol, metais e corantes (ABDELWAHAB; AMIN, 2013; ALTINIŞIK; GÜR; SEKI, 2010; DEMIR et al., 2008; TARLEY; ARRUDA, 2003; YE; HU; WANG, 2013). Tendo em vista que a aplicação do FLD, mesmo que precedido pelo processo de coagulação/floculação/sedimentação, tem como finalidade a remoção das células de *Microcystis* sp., a utilização de uma etapa de adsorção pode se tornar necessária no tratamento, objetivando a remoção da parcela extracelular de microcistina. *Luffa cylindrica* pode ser uma alternativa viável para adsorção da microcistina.

Neste contexto, a pesquisa avaliou um tratamento adaptado às realidades de comunidades rurais no Brasil, considerando sempre a utilização de materiais, produtos e processos naturais e alternativos, priorizando a facilidade de acesso e simplicidade de execução. A combinação dos métodos indicados é inovadora e vai além de estudos em bancada, sendo ampliados para escala plena, sempre considerando a escassez de recursos. Estes são importantes passos para se alcançar a viabilidade de uma alternativa sustentável para povoados isolados e economicamente sensíveis em solo nacional.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Avaliar o desempenho dos filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina considerando o uso de pré e pós-tratamentos como alternativa para tratamento de águas em comunidades isoladas.

2.2. Objetivos Específicos

- Construir filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente com materiais de fácil acesso;
- Caracterizar o escoamento dos FLDs em fluxos contínuo e intermitente;
- Viabilizar o cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório;
- Avaliar o desempenho das cactáceas *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera* como coagulantes naturais em ensaios de tratabilidade;
- Avaliar o desempenho da espécie *Luffa cylindrica* como material adsorvente alternativo;
- Avaliar o desempenho dos filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina; e
- Avaliar o desempenho dos filtros por meio de ensaios toxicológicos realizados com larvas do *Chironomus xanthus*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Eutrofização de mananciais de abastecimento

A eutrofização de corpos aquáticos é um processo que consiste no acúmulo de sedimentos e nutrientes, sobretudo fósforo e nitrogênio, no fundo de um corpo hídrico, ocasionando o aumento de biomassa e perda de profundidade (Calijuri *et al.*, 2006). Ocorrendo usualmente em ambientes lênticos, a eutrofização pode ser natural, desenvolvendo-se de forma lenta e contínua com o aporte de sedimentos e nutrientes, dado pela ação de escoamento das águas das chuvas e corpos superficiais (KINOSHITA, 2015). A ação antrópica, porém, pode acelerar significativamente o processo de eutrofização e, segundo a CETESB (2013), as principais ações humanas responsáveis pelo enriquecimento artificial de ecossistemas aquáticos são: a utilização de fertilizantes na agricultura, descarga de esgotos industriais e domésticos sem tratamento adequado, destruição de matas ciliares, alta taxa de urbanização e falta de saneamento básico.

Segundo Alves (2005), as principais consequências da eutrofização são: (i) mudanças na qualidade da água; (ii) alteração na diversidade de espécies, (iii) diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água, (iv) diminuição na transparência da água, (v) mortalidade de peixes, (vi) aumento nas concentrações iônicas, (vii) aumento da condutividade elétrica da água, (viii) acúmulo de fosforo no sedimento, (ix) produção de odores desagradáveis, (x) ,mudanças de pH, e (xi) floração de cianobactérias - “bloom algal”.

Uma especial preocupação se dá à floração de cianobactérias, organismos procariontes que apresentam grande tolerância às condições climáticas, podendo ser encontrados na maioria dos ecossistemas terrestres e aquáticos, principalmente em água doce, com capacidade de produzirem toxinas que afetam a fauna aquática e impossibilitam diversos usos da água (CETESB, 2013; LIMA, 2015).

Nos últimos anos tem ocorrido, em diversos locais do Brasil, um aumento expressivo de florações de cianobactérias, colocando em alerta às autoridades sanitárias e àquelas responsáveis pelo abastecimento de água (PROSAB, 2012). Um exemplo de floração de cianobactérias, ocorrido no Reservatório do Rio Tietê em Barra Bonita/SP, é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Floração de cianobactérias do gênero *Microcystis* em um reservatório do Rio Tietê em Barra Bonita/SP.

Fonte: (CETESB, 2013).

A Organização Mundial da saúde relata casos de intoxicação humana atribuídos ao consumo de águas com florações de cianobactérias na Austrália, Estados Unidos, China, Suécia e Brasil (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003). Em termos gerais os danos causados a população por ingestão de água com cianobactérias acontece por consequência de acidentes, desconhecimento ou deficiências na operação dos sistemas de tratamento de água (FUNASA, 2003).

Além do perigo representado pela presença das toxinas, florações de algas e cianobactérias em mananciais de abastecimento podem ocasionar diversos problemas operacionais nas estações de tratamento de água como: aumento do uso de coagulantes e alcalinizantes, necessidade de emprego de polímeros como auxiliares na floculação, redução da sedimentação dos flocos, rápida colmatção de filtros e aumento do consumo de água para lavagem, acréscimo no consumo de cloro com potencial produção de compostos organoclorados, e ocorrência de cor e odor na água, dentre outros (DI BERNARDO, 1995).

3.2. *Microcystis* e *Microcistinas*

Segundo um levantamento realizado por Sant'Anna *et al.* (2012), 460 espécies de cianobactérias foram registradas em território brasileiro, representando menos de 20% das 2800 espécies conhecidas no mundo. Porém, de acordo com os autores, essa biodiversidade é

subestimada devido aos poucos estudos realizados em regiões tropicais e subtropicais. Das 32 espécies de cianobactérias tóxicas presentes no Brasil, 7 são do gênero *Microcystis*, que apresenta o maior número de espécies tóxicas (SANT'ANNA et al., 2008). Ademais, *Microcystis aeruginosa* (Figura 2) e *Cylindrospermopsis raciborskii* são as espécies com mais ampla distribuição no Brasil, ocorrendo em regiões tropicais e subtropicais (SANT'ANNA et al., 2008).

Segundo Bicudo e Menezes (2006), *Microcystis* é um gênero de cianobactérias de formato esférico, com presença de envelope mucilaginoso e divisão celular por fissão binária em três planos. Com 25 espécies, algumas potencialmente produtoras de toxinas, as *Microcystis* são encontradas na forma de colônias, macro ou microscópicas, nas quais as células são arranjadas irregularmente.

Figura 2 - (A) Colônia de *Microcystis aeruginosa*. (B) Detalhe das células de *Microcystis* sp.

Fonte: (GKELIS; PANOU, 2016).

As toxinas sintetizadas por cianobactérias, conhecidas como cianotoxinas, são consideradas um grupo de toxinas naturais, tanto do ponto de vista químico quanto toxicológico (RASTOGI; SINHA; INCHAROENSAKDI, 2014). A predominância desses compostos é encontrada no interior das células viáveis dos organismos tóxicos (fração intracelular), com pequena fração liberada naturalmente no meio (fração extracelular). Porém, a senescência ou o estresse causado por fatores externos, como uso de algicidas, podem levar à morte celular (lise) e, consequente, liberação de quantidades significativas da toxina intracelular na coluna d'água (KINOSHITA, 2015). As causas para a produção de toxinas por cianobactérias ainda não são bem elucidadas, enquanto alguns pesquisadores acreditam que as

cianotoxinas desempenham uma função de proteção contra predadores, outros se referem a esse fenômeno como uma resposta às condições físico-químicas do ambiente (ALVES, 2005).

Cianotoxinas estão associadas à morte de animais (silvestres e domésticos) assim como aos riscos à saúde humana por meio do contato direto, consumo de água contaminada e ingestão de peixes. (RASTOGI; SINHA; INCHAROENSAKDI, 2014; WHO, 1999). Os efeitos adversos à saúde humana, causados pela exposição, vão de moderadas irritações dérmicas a sérias complicações de saúde, podendo levar à morte (JASIM; SATHTHASIVAM, 2017).

A ampla variedade de cianotoxinas pode ser dividida, de acordo com seu modo de ação nos mamíferos, em três grupos (WHO, 1999):

- Neurotoxinas: compostos alcaloides ou organofosforados, agem bloqueando impulsos neuromusculares, provocando a morte por parada respiratória no intervalo de poucos minutos a poucas horas (ALVES, 2005; CETESB, 2013). Três tipos de neurotoxinas foram descritos: anatoxina-a, anatoxina-a(s) e saxitoxinas (CETESB, 2013).
- Dermatotoxinas: lipopolissacarídeos (LPS) componentes da parede celular de todos os gêneros de cianobactérias, são capazes de produzir irritação na pele e mucosas, e alergias (CETESB, 2013; SACCHI, 2010). Com estrutura química ainda pouco conhecida, apresentam menor toxicidade que as neurotoxinas e hepatotoxinas (ALVES, 2005).
- Hepatotoxinas: formadas por peptídeos cíclicos, essas toxinas receberam maior atenção por serem frequentemente encontradas em eventos de florações de cianobactérias em água doce de todo o mundo, mostrando-se um grande desafio no tratamento de águas superficiais para o abastecimento humano (SACCHI, 2010; WHO, 1999). São toxinas de ação mais lenta levando à morte por hemorragia hepática e choque hipovolêmico (CETESB, 2013). Microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsinas foram descritas como hepatotoxinas (CETESB, 2013).

As microcistinas são hepatotoxinas produzidas por diversos gêneros de cianobactérias incluindo *Microcystis*, *Anabaena*, *Pseudanabaena*, *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Nostoc* e *Anabaenopsis* (HE et al., 2016). Sua estrutura básica é composta por sete aminoácidos, com dois aminoácidos terminais condensados, atribuindo-lhe uma conformidade cíclica (Figura 3)

(WHO, 1999). A estrutura das microcistinas lhes atribui elevada estabilidade e resistência à hidrólise química e oxidação, em pH próximo da neutralidade (CALIJURI *et al.*, 2006).

Figura 3 - Representação genérica da estrutura química de uma molécula de microcistina.

Fonte: (MCELHINEY e LAWTON, 2005).

Na estrutura química genérica da microcistina apresentada acima Z e X, R₁ e R₂ são, respectivamente, aminoácidos e radicais que variam de acordo com o tipo de microcistina, sendo reportados mais de 100 variantes da molécula (BORTOLI; PINTO, 2015; HE *et al.*, 2016). Diferenças na posição dos aminoácidos, desmetilações e isômeros de aminoácidos atribuem diferente toxicidade às variantes (BORTOLI; PINTO, 2015). Excluídas algumas variantes mais hidrofóbicas, as microcistinas são muito hidrossolúveis e incapazes de penetrar diretamente em membranas lipídicas de animais, plantas e bactérias. Portanto, para provocar o seu efeito tóxico, a absorção nas células ocorre através de transportadores de membrana (WHO, 1999).

Além de provocarem lesões tecidulares no fígado e choque hipovolêmico, as microcistinas são inibidoras das fosfatases proteicas do fígado, afetando o equilíbrio fosforilação-desfosforilação que leva a proliferação celular. Sendo assim, em casos de exposição a doses não letais, as microcistinas podem ocasionar o desenvolvimento de tumores hepáticos (ALVES, 2005).

O limite máximo tolerável de microcistina em água para consumo estipulado pela Organização Mundial de Saúde (2008) é de 1,0 µg L⁻¹. No Brasil a Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) inseriu as cianotoxinas microcistinas e saxitoxinas como parâmetros obrigatórios de monitoramento em águas tratadas com valores máximos permitidos de 1,0 µg L⁻¹ e 3,0 µg equivalente saxitoxina L⁻¹, respectivamente. O monitoramento deve ser realizado semanalmente quando o manancial de captação apresentar

densidade celular maior ou igual a 20000 células mL⁻¹. Para os mananciais de abastecimento, a Portaria MS 2914/2011 determinada a frequência de monitoramento de cianobactérias, que deve ser mensal quando a densidade for inferior ou igual a 10000 células mL⁻¹ e semanal quando superior a 10000 células mL⁻¹. A Portaria do Ministério da Saúde ainda recomenda a análise em água para consumo humano de cilindrospermopsina (1,0 µg L⁻¹) e anatoxina-a (s) (limite máximo admissível não estabelecido), quando forem observadas cianobactérias potencialmente produtoras das mesmas (BRASIL, 2011).

A maior dificuldade em estudos com cianotoxinas está nos métodos disponíveis para detecção e avaliação da toxicidade (CALIJURI, 2006). Os métodos mais usados podem ser divididos em métodos físico-químicos e métodos biológico e bioquímicos de varredura (BORTOLI e PINTO, 2015).

Os métodos físico-químicos se baseiam em características da cianotoxinas como presença de cromóforos ultravioletas em suas estruturas e pesos moleculares (BORTOLI; PINTO, 2015). Esses procedimentos lançam mão de processos de separação para a identificação e quantificação das cianotoxinas, os principais procedimentos para esse fim, segundo Calijuri (2006) e Bortoli e Pinto (2015) são:

- Cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (*High performance liquid chromatography, HPLC*), com meios de detecção mais utilizados a absorbância em comprimentos de onda ultravioleta e visível (UV/Vis) e o arranjo fotodiodo (PDA);
- Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas – CL/EM (*Liquid Chromatography and Mass Spectrometry - LC-MS*);
- Cromatografia a gás (*Gas Chromatography – GC*) com detecção por captura de elétrons ou espectrometria de massas;
- Método MMPB, no qual a microcistina é oxidada para produção do ácido 3-metoxi-2-metil-4-fenilbutírico que é então determinado por GC;
- Eletroforese capilar (*capillary electrophoresis, CE*);
- Ressonância magnética nuclear (RMN);
- Cromatografia em camada delgada (CCD).

Os métodos biológicos e bioquímicos envolvem bioensaios e testes de toxicidade em ratos e camundongos, ensaios de inibição da enzima fosfatase, ensaios de inibição da

acetilcolinesterase e ensaio imunosorbente ligado à enzima (*Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay – ELISA*).

A escolha da melhor técnica para cada situação depende da disponibilidade de materiais, experiência com o método e o tipo de informação requerida que vai determinar o grau de especificidade, sensibilidade, precisão e acurácia exigidos (CALIJURI, 2006; BORTOLI e PINTO, 2015). É apresentado na Figura 4 um comparativo entre a sensibilidade e seletividade de alguns dos métodos de detecção e quantificação de cianotoxinas.

Figura 4 - Relação entre sensibilidade e seletividade de alguns dos métodos de detecção e quantificação de cianotoxinas.

RMN: Ressonância Magnética Nuclear; EM: Espectrometria de Massas (FAB – Fast Atom Bombardment e LSI – Secondary Ion Mass Spectrometry); CL/EM – Cromatografia a líquido acoplada a Espectrometria de Massas; HPLC: Cromatografia a líquido de Alta Eficiência; MMPB: método do 2-metil-3- metoxi-4-ácido fenilbutírico; CCD – Cromatografia em Camada Delgada; ELISA: Enzyme Linked Immunosorbent Assay.

Fonte: (BORTOLI e PINTO, 2015).

No método ELISA, adotado neste trabalho, a microcistina da amostra compete com o conjugado enzimático Microcistina-HRP por um número limitado de anticorpos imobilizados nas paredes internas dos poços que compõem a placa de reação, ou do tubo de reação. A lavagem dos poços remove as moléculas não ligadas e um substrato cromático é adicionado, o qual é degradado na presença dos conjugados Microcistina-HRP ligados aos anticorpos. A resposta do teste é dada pela intensidade da cor desenvolvida, inversamente proporcional à

concentração da cianotoxina, determinada em uma leitora de placas por espectrofotometria em comprimento de onda 450nm (PEREZ, 2008; CALIJURI, 2006).

Segundo Calijuri (2006) as principais vantagens do método ELISA para detecção de microcistinas são sua alta seletividade, a possibilidade de manipular uma grande quantidade de amostras em um único dia, reduzindo o custo por análise, e a necessidade de pequenas quantidades de anticorpos diluídos. Como desvantagens a autora aponta a dificuldade de obter anticorpos específicos para microcistinas, a interferência de outros componentes da amostra, a possibilidade de falsos positivos e falsos negativos e os altos custos de aquisição dos kits e da leitora de placas

Fastner *et al.* (2002), em um estudo internacional que envolveu mais de 31 laboratórios em 13 países, compararam os métodos de detecção HPLC acoplado com detector UV ou PDA, HPLC acoplado com espectrômetro de massas, ensaio de inibição da enzima fosfatase e ELISA para determinação da variante microcistina-LR. O estudo concluiu que o método ELISA apresentou reprodutibilidade significativamente maior que os outros métodos.

3.3. Filtros lentos em escala domiciliar (FLD)

Filtros lentos de areia (*Slow Sand Filter* – SSF) são uma tecnologia amplamente utilizada no tratamento de água para consumo humano há mais de dois séculos devido a sua eficiência, baixo custo e simplicidade de construção e operação (D’ALESSIO et al., 2015; SARAVANAN; GOBINATH, 2015). O processo de tratamento consiste na passagem da água por camadas de areia. Durante esse procedimento ocorre a formação de uma camada biológica, chamada também de biocamada ou *schmutzdecke*, na interface água-areia. A biocamada é constituída basicamente de areia, algas, húmus, bactérias e protozoários, responsáveis pela maior parte da remoção de bactérias e pequenas partículas (D’ALESSIO et al., 2015). Manz (2004) elencou as vantagens e limitações da filtração lenta em areia tradicional para o tratamento de água (Tabela 1).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do modelo tradicional de filtração lenta em areia.

Vantagens	Desvantagens
<p>Eficiência na remoção de parasitas, bactérias, vírus, partículas suspensas e não coloidais</p> <p>Construção simples.</p> <p>Simplicidade de operação e manutenção.</p> <p>Confiabilidade.</p>	<p>Baixa vazão.</p> <p>Necessidade de operação contínua.</p> <p>Limitação na capacidade de remover partículas coloidais.</p> <p>Limitação na capacidade de remover matéria orgânica dissolvida.</p> <p>Esforço significativo exigido para limpeza do filtro e o impacto causado em seu desempenho.</p> <p>Requerimento de grandes áreas para construção, pela baixa taxa de filtração necessária ao tratamento.</p>

Fonte: (Manz, 2004).

Apesar da simplicidade na construção e operação do *SSFs*, a carência econômica de algumas comunidades pode inviabilizar uma alternativa coletiva de tratamento de água. Nesse cenário, surgem as tecnologias de tratamento em ponto de uso (*point of use – POU*)(ARNOLD, 2015), definidas como ferramentas destinadas ao tratamento domiciliar de porções de água a serem utilizadas para o consumo direto (EPA, 2006).

Sobsey *et al* (2008) realizaram um estudo comparativo entre cinco técnicas distintas de tratamentos por POU: cloro livre (líquido ou tabletes), sedimentação e cloração (sulfato de alumínio e cloro), desinfecção solar em garrafa PET, filtro de cerâmica e FLD. Os critérios escolhidos no estudo foram: quantidade de água produzida, qualidade da água produzida, facilidade de utilização, custo e necessidade de suprimentos. Cada critério foi avaliado em 3 níveis, dessa forma, cada alternativa de tratamento por POU recebeu uma pontuação de 1 a 3 para cada item supracitado. Das técnicas analisadas as que apresentaram melhor desempenho foram os filtros, sendo que os FLDs apresentaram melhor pontuação, 13 de um total de 15.

Inicialmente idealizado pelo Dr. David H. Manz, na Universidade de Calgary no Canadá na década 90, os FLDs são uma adaptação dos tradicionais filtros lentos de areia que se tornam atrativos pelo seu design compacto (CAWST, 2012; SARAVANAN; GOBINATH, 2015). Seu desenvolvimento foi uma resposta à necessidade de prover quantidades adequadas de água segura, e esteticamente agradável, para pessoas carentes em comunidades ao redor do mundo. Desde então os FLDs vem sendo adaptado para diferentes realidades e difundido por projetos humanitários em diversos países (CAWST, 2012; MANZ, 2007). Segundo o último

levantamento do CAWST de 2013, estimasse que mais de 650 mil unidades estejam distribuídas ao redor do mundo, beneficiando mais de 4 milhões de pessoas em mais de 55 países (CAWST, 2017).

Figura 5 - Esquema representativo do filtro lento em escala domiciliar em cimento.

Fonte: Adaptado de CAWST (2012).

Além das vantagens presentes nos filtros lentos convencionais, os FLDs apresentam os seguintes pontos positivos, segundo Manz (2004): i) operação intermitente: permite que o filtro seja utilizado apenas quando necessário. Entretanto, as alimentações devem ser frequentes para que a camada biológica não seja comprometida; ii) tamanho reduzido: permite ampliar as suas aplicações, pois os filtros podem ser construídos em locais apropriados e transportados para as comunidades; iii) limpeza do filtro: não há necessidade de remover o meio filtrante e nem a produção excessiva de águas residuais; iv) não há a necessidade de troca do meio filtrante, desde que o filtro seja operado corretamente; v) área superficial muito menor que SSFs convencionais, portanto, possibilita proteção ecológica em climas frios, além disso, as dimensões dos FLDs permite que eles sejam colocado dentro das residências, o que proporcionaria maior proteção climática.

Jadhav, Husain e Chavan (2015) também apresentaram benefícios do uso de FLDs semelhantes aos apresentados por Manz (2004), dentre eles, um que não foi citado pelo

idealizador dos filtros, está a possibilidade de se combinar a filtração lenta em escala domiciliar com qualquer outro tipo de pré ou pós-tratamento.

Algumas desvantagens dos FLDs foram observadas por Manz (2004) e Jadhav, Husain e Chavan (2015): i) limitação na capacidade de remover partículas coloidais; ii) limitação na capacidade de remover matéria orgânica dissolvida; iii) FLDs são estruturalmente maiores que outras opções de tratamento por *POU*; iv) limitação na capacidade de tratar águas com elevada turbidez; v) o custo de construção pode ser muito elevado em muitos países em desenvolvimento. Segundo o *Centers for Disease Control and Prevention* (CDC), o custo da construção do FLD, modelo CAWST, varia entre 15 e 60 dólares, dependendo da disponibilidade de local de materiais (Centers for Disease Control and Prevention, 2012).

Apesar dos FLDs terem sido adaptados para suprir as necessidades de diferentes realidades, o que gerou diversas variações do filtro original, sua estrutura básica se manteve quase sempre a mesma: corpo, tampa, difusor, meio filtrante, camada suporte e tubulação de saída.

O corpo do FLD tem como função comportar o meio filtrante, a camada suporte e a água durante a filtração e geralmente é construído em cimento ou plástico (CAWST, 2012). Os FLDs em material plástico, apesar de serem mais frágeis, apresentam a vantagem de serem muito mais leves que em cimento, que chegam a ter centenas de quilos. Dessa forma, sua produção e posterior transporte para comunidades isoladas é facilitado (STAUBER et al., 2012).

Na parte superior do corpo é posicionada uma tampa que impede qualquer tipo de contaminação externa e, abaixo da tampa, um difusor que tem como objetivo impedir que a água adicionada ao filtro caia diretamente sobre o meio filtrante, o que pode desacomodar a areia e danificar a camada biológica (CAWST, 2012).

A areia do meio filtrante remove os patógenos da água, além de material particulado. Sua eficiência, assim como nos *SSFs*, depende do *schmutzdecke*, que se desenvolve nos primeiros centímetros do meio filtrante entre a segunda e terceira semana de operação. A camada biológica auxilia no tratamento da água reduzindo os espaços entre os grãos de areia, o que aumenta o aprisionamento mecânico dos patógenos e sólidos suspensos (KENNEDY et al., 2012). Além do processo físico de aprisionamento, os principais mecanismos que regem o tratamento da são o de adsorção da matéria orgânica e os processos biológicos como predação, competição, inativação ou morte natural (CAWST, 2012; JADHAV et al., 2015).

Abaixo do meio filtrante estão presentes as camadas de separação e suporte que têm a função de impedir que os grãos de areia atinjam a tubulação de saída, o que poderia ocasionar seu entupimento (CAWST, 2012).

A tubulação de saída é feita de plástico ou cobre e é o ponto de coleta da água filtrada. Uma característica importante da tubulação de saída é sua altura, que deve elevar a água filtrada até um ponto 5 cm acima do meio filtrante antes de sua saída, pois essa altura determina o nível mínimo de água no interior do filtro nos períodos de pausa. Se o nível for maior que 5 cm o oxigênio não se difunde através meio aquoso até a camada biológica, levando a morte dos microrganismos que são majoritariamente aeróbicos. Em contrapartida se a coluna d'água for menor, o ato de adicionar a água pode perturbar o *schmutzdecke* e, em alguns casos, a areia pode secar devido à evaporação (JADHAV et al., 2015; VANDERZWAAG et al., 2009).

O *CAWST (2012)* apresentou a eficiência dos filtros na remoção de bactérias, vírus, protozoários, helmintos, turbidez e ferro de acordo com dados encontrados na literatura, tanto para experiências em laboratório quanto em campo (Tabela 2).

Tabela 2 - Eficiência no tratamento de água com FLDs em laboratório e em campo.

	Bactéria	Vírus	Protozoários	Helmintos	Turbidez	Ferro
Laboratório	Até 98,5% ²	70 a 99% ²	>99,9% ²	Até 100% ¹	95% < 1 NTU	Não disponível
Campo	87,9% a 98,5% ²	Não disponível	Não disponível	Até 100% ¹	85%	90-95%

¹ não existem pesquisas, porém, helmintos são muito grandes para passarem entre os grãos de areia, dessa forma, uma remoção de até 100% pode ser assumida.

² A eficiência deve ser apresentada em unidade Log, contudo, em CAWST (2012), os dados foram apresentados em porcentagem.

Fonte: (CAWST, 2012)

A eficiência dos FLDs no tratamento de água é refletida nos resultados de diversos estudos de campo os quais evidenciam a redução de doenças diarreicas em comunidades que fizeram seu uso. Dentre outros estudos, foram registradas reduções de 47% em comunidades no Camboja, 61% na República Dominicana e 54% no Quênia (AIKEN et al., 2011; STAUBER et al., 2012; TIWARI et al., 2009). *CAWST* estima uma redução geral entre 30-61% em casos de diarreia em indivíduos de todas as idades, inclusive de grupos mais vulneráveis, em comunidades que utilizaram os FLDs (CAWST, 2012).

Apesar dos poucos estudos, o FLD em plástico apresentou resultados tão promissores quanto seu predecessor, o modelo CAWST. Em estudo em laboratório o FLD de plástico apresentou remoção entre 94% e 99% de *E. coli* (remoções em Log não foram apresentadas), sendo que sua eficiência aumentou com o tempo de utilização (STAUBER et al., 2006). Em estudos de campo, Stauber *et al.* (2016) estimaram redução média de *E. coli* de 93% (unidades log não foram apresentadas), na República Dominicana e, Stauber *et al.* (2012), observaram uma redução de mais de 50% na incidência de doenças diarreicas em comunidades do Camboja, quando comparadas com grupos controle que não fizeram uso dos FLDs.

Mesmo tendo sido desenvolvido para o uso intermitente, os filtros lentos em escala domiciliar operados de forma contínua apresentaram resultados superiores quando comparados aos operados intermitentemente sob as mesmas condições. Segundo Young-Rojanschi e Madramootoo (2014) ao comparar o desempenho de FLDs em escala de bancada, os filtros operando continuamente apresentaram remoção de *E. coli* de 3,71 log₁₀ contra 1,67 log₁₀ dos intermitentes. Para bacteriófago MS2 a remoção dos filtros contínuos foi de 2.25 log₁₀ versus 0.85 log₁₀ para os intermitentes e para o parâmetro turbidez os filtros operados continuamente apresentaram remoção média de 96% contra 87% dos em operação intermitente.

A literatura carece de estudos que demonstrem o comportamento do FLD quando alimentado com águas contendo cianobactérias e cianotoxinas. Bojcevska e Jergil (2003) avaliaram a capacidade de remoção de cianotoxinas (LPS e microcistina) da água de três corpos hídricos da capital de Moçambique, Maputo, utilizando os FLDs. Nesse estudo foi avaliado se a adição de uma camada de carvão ou carvão ativado granular (CAG) influenciaria na remoção das toxinas, o que não foi possível comprovar. Os autores obtiveram taxas de remoção de 22 a 99% de microcistina, relacionando maiores taxas de remoção com maiores concentrações iniciais de cianotoxina. Não foi possível determinar se o aumento da eficiência de remoção das cianotoxinas, ocorrido após 28 dias de operação, estava relacionada à biodegradação na biocamada ou a retenção das células vivas nos filtros, porém, os autores ressaltaram a importância da biocamada tendo como indício o fato de o FLD comum (design CAWST) e o contendo CAG terem apresentado eficiências muito semelhantes. Todos os experimentos apresentaram concentração final de microcistina abaixo do limite estipulado nas diretrizes da Organização Mundial de Saúde (1,0 µg L⁻¹) porém, a concentração das cianotoxinas nas águas antes da filtração já eram reduzidas, variando de <

0,1 a 6,83 $\mu\text{g L}^{-1}$, e muitos dos resultados se encontraram abaixo do limite de detecção no método utilizado (ELISA).

Em estudo realizado com filtros lentos de areia Grutzmacher *et al.* (2002) avaliaram o potencial de remoção de microcistina em duas situações. A primeira utilizando uma água com aproximadamente 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de microcistina dissolvida e taxa de filtração de 2,47 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. A segunda contou com uma água contendo a cianobactéria *Planktothrix agardhii* sp. (cianobactéria filamentosa de aproximadamente 5 mm de comprimento produtora de microcistina), com 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de microcistina intracelular e taxa de filtração de 0,5 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Para o primeiro experimento foi observado redução de 96-99% da microcistina e, no segundo, uma redução de 43-99%.

De acordo com Grutzmacher *et al.* (2002), a biodegradação foi a principal responsável pela eliminação da microcistina dissolvida, sendo que o tempo de meia vida da cianotoxina dentro do filtro foi muito baixa (1 hora). A capacidade de os grãos de areia adsorverem a microcistina dissolvida também foi analisada, entretanto, mostrou-se insignificante. Para o experimento com microcistina intracelular, o principal mecanismo para sua remoção foi a filtração física. Apesar dos resultados, os pesquisadores levantaram a questão sobre a retenção de células de cianobactérias no filtro em longo prazo, o que pode levar a liberação de microcistina e outros subprodutos.

Outra informação interessante extraída do estudo de Grutzmacher *et al.* (2002) é a influência da temperatura na eficiência de remoção da microcistina. No segundo experimento o filtro esteve sujeito a baixas temperaturas ($<4^{\circ}\text{C}$) com a mudança da estação, nesse período houve a redução da população de cianobactérias e a redução na eficiência de remoção – todos os resultados abaixo de 85% foram observados em baixa temperatura. Esse resultado foi atribuído a dois fatores: i) o aumento da concentração de microcistina extracelular fez com que a filtração não fosse efetiva; e ii) as baixas temperaturas retardaram a biodegradação da cianotoxina. É importante ressaltar que os filtros utilizados nesses estudos já haviam sido previamente expostos à microcistina, o que reduziu o período adaptação dos microrganismos às doses da cianotoxina.

Sá (2006) analisou a influência das características da camada filtrante e da taxa de filtração na remoção de *M. aeruginosa* e microcistina em filtração lenta em areia. Em seu estudo foram avaliadas as seguintes variáveis: i) tamanho efetivo da areia (0,22 mm, 0,28 mm e 0,35 mm); ii) espessura da camada de areia (0,60 m, 0,90 m e 1,1 m); iii) taxa de filtração (2

$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, $3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$); iv) concentrações de *M. aeruginosa* na água bruta (10^5 cél ml^{-1} e 10^6 cél ml^{-1}); e v) concentração de microcistina extracelular na água bruta ($140 \mu\text{g L}^{-1}$, $103 \mu\text{g L}^{-1}$, $45 \mu\text{g L}^{-1}$, $25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $17 \mu\text{g L}^{-1}$).

De acordo com Sá (2006) o tamanho efetivo da areia não influenciou na qualidade do efluente com densidade celular inicial de 10^5 cél ml^{-1} porém, o uso de filtro com areia de tamanho efetivo 0,22 mm se mostrou desfavorável devido à elevada perda de carga observada. Para a espessura da camada de areia, o filtro com 0,6 m apresentou maior quantidade de células de cianobactéria na água filtrada e os demais, quando comparado, não apresentaram diferenças na qualidade da água efluente. A taxa de filtração apresentou influência no tratamento da água, sendo que a taxa de $4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ teve desempenho inferior, devido, provavelmente, ao arraste de células retidas. O aumento da concentração de microcistina extracelular também foi observado nos afluentes dos filtros nos ensaios em que a cianotoxina dissolvida não fora adicionada, indicando que a lise das células de *M. aeruginosa* no interior do filtro influencia o tratamento.

Ainda sobre este estudo, Sá (2006) observou a relação entre a presença de microcistina e o transpasse de coliformes totais nos filtros lentos. A ocorrência e intensidade do transpasse variaram com a concentração da cianotoxina, lise celular no filtro e atividade microbiológica do *schmutzdecke*. A presença de coliformes totais na água filtrada cessou após poucos dias do encerramento da alimentação com água contendo microcistina. Por fim, a pesquisadora aponta a importância do período de amadurecimento do filtro para a eficiência de remoção, tanto da *M. aeruginosa* quanto da microcistina extracelular.

3.4. Coagulantes Naturais

No tratamento de água, a coagulação é o processo de adição e mistura rápida de um coagulante, que resulta na desestabilização de partículas coloidais e sólidos suspensos finos, e a agregação inicial das partículas desestabilizadas (REYNOLDS, 1982). Quase todas as partículas coloidais são carregadas negativamente, incluindo a superfície de algas e cianobactérias, o que as torna estáveis devido à repulsão eletrostática (DUAN; GREGORY, 2003; GHERNAOUT; GHERNAOUT; SAIBA, 2010). Após a desestabilização dos coloides, tem início a fase de floculação, caracterizada pela agitação suave que permite que as partículas desestabilizadas se agreguem e formem flocos que são removidos posteriormente por processos de separação (REYNOLDS, 1982).

A coagulação pode ser necessária em conjunto com a aplicação dos FLDs para manter o desempenho da filtração. O afluente ao filtro deverá ter uma turbidez máxima de 10 uT com picos esporádicos de 50 uT, segundo o manual da CAWST (CAWST, 2012). Além disso, em águas contendo algas e cianobactérias, a coagulação, tem um papel muito importante, pois, possibilita a remoção de grande parte das células intactas e, conseqüentemente, de metabólitos prejudiciais, como cianotoxinas (DI BERNARDO, 2011).

A coagulação/floculação de águas contendo cianobactérias apresenta um desafio em particular. A produção, pelos microrganismos, de subprodutos inibidores da ação dos coagulantes convencionais, como proteínas e lipopolissacarídeos, que podem exigir uma maior dosagem durante o processo de tratamento (SANO et al., 2011; TAKAARA et al., 2007, 2010).

Uma alternativa aos coagulantes químicos sintéticos, como sais de ferro e de alumínio que são amplamente utilizados no tratamento de água, são os coagulantes naturais. Também conhecidos como polieletrólitos, esses compostos apresentam grandes cadeias moleculares dotadas de sítios catiônicos que interagem com as cargas negativas das partículas coloidais, na maioria das vezes, pelo mecanismo de adsorção-neutralização e formação de pontes (CARVALHO, 2008; THEODORO et al., 2013). A literatura a respeito do uso de coagulantes alternativos no tratamento de água contendo cianobactérias e/ou cianotoxinas é bem reduzida.

Choy et al. (2014) apresentam diversas vantagens dos coagulantes naturais de origem vegetal em relação aos coagulantes químicos como: i) maior segurança por não exigir a manipulação de produtos químicos; ii) ausência de efeitos tóxicos; iii) menor geração de lodo; iv) maior acessibilidade; v) menor consumo de alcalinidade; vi) ausência de efeito corrosível em tubulações e outros equipamentos. Resultados promissores têm sido obtidos com coagulantes naturais de origem vegetal, os principais exemplos são as sementes de *Strychnos potatorum*, *Moringa oleifera*, taninos e cactos (CHOY et al., 2013).

Dentro da família Cactaceae, espécies do gênero *Opuntia* têm grande destaque como agentes coagulantes. Além da facilidade no acesso, muitos autores demonstraram resultados promissores para remoção de cor e turbidez utilizando extratos de *Opuntia* spp. no tratamento de água e efluentes (BUSTILLOS; CARPINTEYRO-URBAN; OROZCO, 2013; FEDALA et al., 2015; FUENTES et al., 2012; MILLER et al., 2008; NOUGBODÉ et al., 2013; SHILPA et al., 2012).

Miller *et al.* (2008) analisaram a eficiência da mucilagem a partir de diferentes preparos de *Opuntia* spp. em ensaios com Jar-teste em pH 9,8. Nesses testes foram avaliadas as atividades coagulantes de cada forma de preparo. Os resultados foram apresentados na forma de presente (atividade coagulante maior que 80%) ou ausente (atividade coagulante menor que 30%) e estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Atividade coagulante de diferentes preparos de *Opuntia* spp.

Forma de preparo	Atividade coagulante
Cladódio <i>in natura</i>	
Cladódio inteiro (base)	Presente
Cladódio inteiro (topo)	Presente
Pele	Ausente
Parte externa sem pele	Presente
Parte externa com pele	Presente
Parte interna	Presente
Cladódio inteiro macerado	Ausente
Cladódio desidratado	
Seco a 80°C	Presente
Seco a 120°C	Ausente

Fonte: (MILLER et al., 2008)

Ainda sobre o estudo de Miller *et al.* (2008), o mecanismo envolvido na coagulação com *Opuntia* spp. foi investigado, de acordo com os dados obtidos a hipótese mais contundente é de que o mecanismo predominante da ação coagulante do cacto seja o de adsorção e formação de pontes. Foi observado também que a estrutura dos flocos formados era alongada, fina e filamentosa e que a capacidade de adsorção estava relacionada com a presença do ácido galacturônico. Por fim, em estudo mais aprofundado, a atividade coagulante de *Opuntia* spp. foi constatada maior em pH básico, atingindo remoções de turbidez de 98% em pH 8 a 10.

Antillón, Camareno e Bustos (2012) observaram remoção de 92% de cor e 100% de remoção de turbidez utilizando 45 mg L⁻¹ de mucilagem de *Opuntia cochenillifera* em água de estudo artificial com valores iniciais de cor e turbidez 21 uH e 136 NTU, respectivamente, em pH 7,58. Fuentes et al. (2012) também comprovaram a eficiência da *O. cochenillifera* simulando o processo de coagulação-floculação seguido por sedimentação e filtração para ensaios com águas de turbidez entre 20 e 80 NTU, cor entre 10 e 30 UC e pH entre 5,95 e 6,17. Os pesquisadores alcançaram remoções entre 79-86% antes da filtração e 86-94% após a filtração. Apesar dos resultados positivos o coagulante, preparado na forma de mucilagem, foi

utilizado em altas dosagens, que variaram entre 1 g L⁻¹ e 10 g L⁻¹, sendo os melhores resultados obtidos para dosagem de 8 g L⁻¹, 86% de remoção de turbidez prévia a filtração e 94% na água filtrada.

Fedala *et al.* (2015) obtiveram, utilizando dosagem de 0,2 mg L⁻¹ de mucilagem de *Opuntia ficus-indica*, uma redução de turbidez que atingiu residual entre 0,5 e 1,2 NTU, a partir de uma água bruta com turbidez inicial média de 4,5 NTU. Foi constatado que a turbidez inicial da água influenciou na eficiência do tratamento, sendo relacionada à variação nas eficiências de remoção, entre 73% e 89%. Bustillos, Carpinteyro-Urban e Orozco (2013), utilizaram quatro preparações diferentes para *O. ficus-indica* (mucilagem aquecida, pó, pó aquecido e cladódio seco) em estudo de coagulação/floculação em jarreste com efluentes industriais de uma indústria de cosméticos. As características consideradas do efluente foram valores de demanda química de oxigênio (DQO), por volta de 16,700 mg L⁻¹, e turbidez, 3390 NTU. A eficiência do tratamento foi avaliada em função da remoção de DQO, turbidez e geração de lodo, e foi comparada aos resultados utilizando FeCl₃ (150 mg L⁻¹). Os melhores resultados foram obtidos com o cladódio seco com eficiências de remoção de 41,4% de DQO e 88,4% de turbidez, contra remoções de 27,6% de DQO e 98,7% de turbidez do FeCl₃. Em relação à produção de lodo, a utilização do cladódio seco gerou 200 mL L⁻¹, comparado a 10 mL L⁻¹ do FeCl₃, indicando que nem sempre a utilização de coagulantes naturais leva a produção de menos lodo como proposto por Choy *et al.* (2013).

No escopo da remoção de algas e/ou cianobactérias com a aplicação e coagulante naturais, Camacho *et al.* (2015) avaliaram a eficiência de uma solução salina de sementes *Moringa oleifera* como coagulante para remoção de células de *Microcystis protocystis* utilizando coagulação, floculação e sedimentação em equipamento Jarreste. A concentração inicial de células foi da ordem de 10⁶ e 10⁷ cél mL⁻¹ e a solução salina foi aplicada em diferentes diluições. De forma geral, o estudo constatou remoção de cor entre 86% e 94%, remoção de turbidez entre 81% e 91% e a remoção de células de *M. protocystis* de 65% a 92%. Os ensaios contendo uma densidade celular maior apresentaram melhores resultados para a remoção de *M. protocystis*. As dosagens ótimas de coagulante foram de 175 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ para as densidades celulares de 10⁶ e 10⁷ cél mL⁻¹, respectivamente. A formação de flocos leves e com tendência a flutuar, também, foi observada, indicando que a sedimentação não seria o melhor método de separação.

Udom *et al.* (2013) determinaram o potencial uso de coagulantes naturais como pó das sementes de *M. oleifera* e mucilagem de *O. ficus-indica*, dentre outros agentes coagulantes,

para a separação sólido/líquido de microalgas, cultivadas em um biorreator, pelo processo de coagulação/floculação para produção de biocombustíveis. *M. oleifera* demonstrou eficiência de 85% na recuperação da biomassa, porém, foram necessárias dosagens elevadas (4670 mg L⁻¹). O uso do extrato de *O. ficus-indica* não apresentou recuperação significativa mesmo em grandes dosagens. Apesar do baixo desempenho para ambos os coagulantes, em especial para *O. ficus-indica*, os autores ressaltam que os ensaios foram realizados com extratos crus, sem ajuste de pH e sem a utilização de solventes na extração. Eles concluíram que mais estudos são necessários para otimizar a forma de preparo e de dosagem.

3.5. Adsorventes Alternativos

De acordo com a Enciclopédia Britânica (2017), a adsorção é capacidade de todas as substâncias sólidas, e algumas líquidas, de atrair para suas superfícies externas moléculas de gases ou soluções com as quais estão em contato. Os sólidos que são usados para absorver gases ou substâncias dissolvidas são chamados adsorventes e as moléculas adsorvidas são geralmente referidas coletivamente como o adsorvato. Segundo Di Bernardo (2002), o processo de adsorção é decorrente de interações interfaciais em que moléculas de adsorvato são transferidas para a superfície do adsorvente, onde ficam retidas. O potencial da ação adsorvente é aumentado no caso de materiais porosos ou finamente divididos, ambas as características resultam no aumento da superfície de contato do adsorvente (SANTOS, 2010).

Os tamanhos dos poros de materiais adsorventes podem ser classificados em três categorias: i) microporos (<0,2 nm); ii) mesoporos (2-50 nm); e iii) macroporos (>50 nm). Microporos e macroporos se mostraram ineficientes na remoção de microcistina-LR (PARK et al., 2017), enquanto a presença de mesoporos aparenta ser mais efetiva por acomodar melhor as partículas de microcistina que tem tamanho entre 1-3 nm (HE et al., 2016). A distribuição dos poros de um adsorvente pode ser avaliada por ensaios como de índice de iodo e o de índice de azul de metileno que estimam o volume dos micro e mesoporos, respectivamente (KURODA, 2006; OLIVEIRA, 2012).

A interação adsorvato-adsorvente pode ocorrer por mecanismos químicos, quando envolve uma reação química entre os sítios ativos do adsorvente e adsorvato, ou físicos, quando a relação entre adsorvato e adsorvente é governada por interações eletrostáticas e força de Van der Waals (Di Bernardo, 2002). De forma geral, os principais parâmetros que influenciam a adsorção são i) concentração inicial do adsorvato; ii) tempo de contato; iii) temperatura; iv) pH do meio; v) concentração de eletrólitos; e vi) dosagem de adsorvente (SANTOS, 2010).

Em um novo sistema adsorvato-adsorvente, a primeira fonte de informação são as isotermas de adsorção, elas descrevem a variação da quantidade de material adsorvido em função da concentração (líquido-sólido) da fase fluída, em uma temperatura constante. Portanto, são usadas para investigar como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o sistema atinge o equilíbrio (DĄBROWSKI, 2001; SANTOS, 2010; YE; HU; WANG, 2013).

A análise do comportamento dos dados através de isotermas é importante para obtenção de uma equação que represente fielmente os resultados. Dentre diversos modelos da literatura, o modelo de Langmuir é o mais frequentemente usado para descrever isotermas no tratamento de águas e efluentes (TARLEY; ARRUDA, 2003).

Inicialmente derivado a partir de estudos cinéticos, o modelo de Langmuir foi baseado no pressuposto de que na superfície do adsorvente existe um número definido e energeticamente equivalente de locais de adsorção, em cada um dos quais uma molécula pode ser adsorvida (DĄBROWSKI, 2001). Usado inicialmente para a adsorção de gases, o modelo vem sendo amplamente aplicado para outros processos de adsorção (ABDELWAHAB; AMIN, 2013; HENINI et al., 2012; SANTOS, 2010; TARLEY; ARRUDA, 2003; YE; HU; WANG, 2013).

O modelo de Langmuir é descrito como mostrado na Equação 4.1 (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2006)

$$\frac{X}{M} = \frac{a b C}{1 + a C} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

X/M = concentração de equilíbrio (mg g^{-1}) do adsorvato na fase sólida;

b = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

C = concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) do adsorvato na fase líquida;

a = constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica da monocamada (L mg^{-1}).

De acordo com Wang, Hung e Shammash (2006) a linearização de uma isoterma de adsorção pode ser realizada pelo modelo de Langmuir (Equação 4.2).

$$\frac{1}{(X/M)} = \frac{1}{a b C} + \frac{1}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

Assim, plotando os dados experimentais num gráfico de $1/(X/M) \times 1/C$ pode-se obter o valor de $1/b$ pelo coeficiente linear da reta e o $1/ab$ pelo coeficiente angular.

Uma importante característica das isotermas de Langmuir pode ser apresentada na forma de uma constante adimensional R_L dada pela seguinte Equação 4.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + aC_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

A interpretação do valor de R_L indica se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (YE; HU; WANG, 2013).

Outro modelo amplamente utilizado é o proposto por Freundlich. Obtido de forma empírica, o modelo considera a presença de sítios de adsorção heterogêneos, ou seja, com diferentes energias adsorptivas e admite a adsorção em multicamadas, diferente do proposto por Langmuir (NIEDERSBERG, 2012; YE; HU; WANG, 2013).

O modelo de Freundlich é definido pela Equação 4.4 (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2006)

$$\frac{X}{M} = KC^{1/n} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

X/M : concentração de equilíbrio (mg g^{-1}) do adsorvato na fase sólida;

C : concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) do adsorvato na fase líquida;

K e n : constantes.

A linearização do modelo de Freundlich pode ser feito pela Equação 4.5 (YE; HU; WANG, 2013):

$$\log \frac{X}{M} = \frac{1}{n} \log C + \log K \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

X/M : concentração de equilíbrio (mg g^{-1}) do adsorvato na fase sólida;

C : concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) do adsorvato na fase líquida;

K e n : constantes.

Ao traçar o gráfico de $\log X/M \times \log C$ é possível determinar as constantes K e n , pelos coeficientes linear e angular, respectivamente.

Os adsorventes mais amplamente utilizados na adsorção de microcistina extracelular são os carvões ativados (EPA, 2014), um material carbonáceo com elevada porosidade e área superficial, além da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Essas características lhe conferem a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (AWWA, 1999; AWWA, 2011).

A taxa e a capacidade da remoção da cianotoxina pelo carvão ativado são influenciadas pelas propriedades da cianotoxina, qualidade da água (*e.g.*, presença de matéria orgânica) e propriedades adsorventes (*e.g.*, distribuição dos poros). Como resultado, há incertezas quanto às doses apropriadas para uma remoção efetiva. Isto tem estimulado o interesse em investigar adsorventes alternativos (HE et al., 2016). Outros fatores que tornam a busca por adsorventes alternativos alvo de interesse são seu custo e o fato de carvões ativados necessitarem de ativação térmica, tais características podem se apresentar como fatores limitantes, principalmente quando se diz respeito a sua aplicação descentralizada e/ou em comunidades isoladas.

Algas, materiais compostados e materiais lignocelulósicos são comumente utilizados como adsorventes alternativos (TARLEY; ARRUDA, 2003). Dentre os materiais lignocelulósicos com potencial adsorativo existe a *Luffa cylindrica*, conhecida como bucha vegetal é uma esponja natural constituída de celulose (63%), hemicelulose (14,4%), lignina (1,6%) e outros compostos (21%) (SEKI et al., 2012). Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível observar a superfície irregular da *Luffa cylindrica* (Figura 6), e nela, a existência de ranhuras distribuídas paralelamente no sentido da fibra.

Figura 6 - Imagem MEV de *Luffa cylindrica* em diferentes níveis de magnificação (a) x25 (b) x500 (c) x1000 (d) x2500.

Fonte: (SEKI *et al.*, 2012).

Segundo Tarley e Arruda (2003), que avaliaram a capacidade adsorptiva da *Luffa cylindrica* na remoção de chumbo, o fenômeno de adsorção que ocorre na esponja vegetal se dá por troca iônica e seu comportamento adsorptivo tem elevada dependência do pH. Em condições acentuadas de acidez (pH 2), a protonação dos sítios adsorptivos dificulta a sua interação com cátions devido a repulsão eletrostática. Em valores maiores de pH, o percentual de adsorção de cátions pela esponja é maior, sendo a faixa ótima de pH entre 6 e 7.

Abdelwahab e Amin (2013) avaliaram a adsorção de fenol utilizando *L. cylindrica* em batelada e observaram grande dependência do pH, concentração inicial de fenol, tempo de contato e temperatura. O melhor resultado foi obtido em pH 7 a 20°C, com dose inicial de bucha de 3 g L⁻¹, partículas de tamanho médio de 0,5 mm previamente lavadas e secas, e concentração inicial de fenol de 20 mg L⁻¹, que resultaram em uma capacidade adsorptiva de 10,37 mg g⁻¹.

Em estudo que investigou a remoção de um surfactante catiônico com a aplicação da bucha vegetal alcalinizada (preparada com NaOH), Ye, Hu e Wang (2013) observaram, pelo valor da energia de ativação, que a interação entre adsorvente-adsorvato se tratava de uma adsorção física. Segundo os autores, a adsorção física apresenta energia de ativação entre 5 a 40 kJ mol⁻¹, enquanto a adsorção química varia entre 40 e 800 kJ mol⁻¹. Assim como no estudo de Abdelwahab e Amin (2013), foi constatada grande dependência do pH, concentração

inicial de adsorvato, tempo de contato, além da concentração do adsorvente. O efeito da temperatura não foi avaliado.

Os trabalhos supracitados (ABDELWAHAB; AMIN, 2013; TARLEY; ARRUDA, 2003; YE; HU; WANG, 2013) demonstraram resultados promissores para a adsorção por *L. cylindrica* e a isoterma de Langmuir se adequou melhor ao fenômeno. Esses trabalhos concluíram que a superfície das fibras foi energeticamente homogênea, que a reação foi favorável, exotérmica, com comportamento de pseudo-segunda ordem.

3.6. Ensaios de tratabilidade e diagramas de coagulação

A realização de ensaios de tratabilidade em jarreste permite definir os parâmetros associados ao tratamento relacionados à mistura rápida, à mistura lenta, à decantação e à filtração. O jarreste é constituído, normalmente, por 6 jarros, paletas para agitação, motor com rotação controlada, tacômetro digital com visor que mostra a rotação das paletas e controles para ajuste da rotação. Esse tipo de equipamento pode simular diversas etapas do tratamento com a possibilidade de ser operado com filtros de laboratório acoplados (DI BERNARDO; DANTAS, VOLTAN, 2011).

Os diagramas de coagulação são ferramentas úteis para predizer as condições químicas que regem o processo de coagulação. Os diagramas de coagulação são usados para definir a dosagem do coagulante em função do pH e foram desenvolvidos a partir dos diagramas de estabilidade termodinâmica (diagramas pc-pH) da fase sólida do hidróxido de alumínio proposto por Amirtharajah (VALENCIA, 1992).

O primeiro diagrama coagulação, proposto por Amirtharajah, para o sulfato de alumínio é apresentado na Figura 7. O diagrama mostra as áreas específicas onde a coagulação iria ocorrer e também o principal mecanismo causador da coagulação (JOHNSON; AMIRTHARAJAH, 1983).

Figura 7 - Diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio.

Fonte: (JOHNSON; AMIRTHARAJAH, 1983)

Pavanelli (2001) construiu os diagramas de coagulação para quatro diferentes coagulantes - sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxícloreto de alumínio e sulfato férrico – em função da remoção de cor e turbidez. O autor concluiu que os diagramas de coagulação são ferramentas de muita utilidade pois, com a determinação de intervalos ótimos de pH e dosagem do coagulante pode-se conseguir grande economia de produtos químicos.

3.7. Ensaios ecotoxicológicos

O termo ecotoxicologia foi introduzido em 1969, derivado dos termos ecologia e toxicologia. Sua alcunha foi um reflexo da crescente preocupação sobre os efeitos ambientais de compostos químicos em organismos não-humanos (WALKER, 2012). Estudos ecotoxicológicos se baseiam na avaliação do efeito agudo e crônico em organismos-teste

expostos a compostos sintéticos ou naturais, que podem ser avaliados como indivíduo ou como comunidade (HIGASHI, 2016; VERANIO et al., 2010).

Os testes de toxicidade são realizados de forma aguda ou crônica. Em ensaios agudos, os organismos-teste entram em contato com o composto de interesse em um evento único ou em eventos múltiplos por curto espaço de tempo, a duração dos ensaios varia entre horas e dias e os efeitos são imediatos. Em ensaios crônicos, os organismos são expostos a baixas concentrações do composto por longos períodos, apesar de poderem apresentar efeitos agudos, o objetivo do teste é avaliar alterações que possam se desenvolver lentamente nos organismos (CARVALHO; CARVALHO; PIVOTO, 2011). Os parâmetros geralmente avaliados são a taxa de mortalidade, crescimento, taxa de fecundidade, alterações bioquímicas e genéticas, modificações comportamentais, dentre outras, dependendo do tempo de exposição (HIGASHI, 2016).

Fatores como duração do ciclo de vida, tamanho do corpo, facilidade de amostragem, diversidade de espécies e facilidade de criação em laboratório levaram a utilização de invertebrados aquáticos como bioindicadores, além do fato de tais organismos apresentarem resultados promissores em bioensaios ecotoxicológicos (HIGASHI, 2016). Dentre os invertebrados aquáticos os pertencentes à família Chironomidae, abundantes organismos bentônicos com ampla variedade de espécies e habitat, mostraram-se adequados como organismos indicadores, tanto em condições laboratoriais como em campo, apresentando numerosas respostas biológicas variando do nível sub-individual ao populacional (PRINTES; FERNANDES; ESPÍNDOLA, 2011).

Chironomus xanthus é uma espécie da família Chironomidae, uma das famílias de Díptera Nematocera de mais ampla distribuição no mundo (TRIVINHO-STRIXINO, 2011). O ciclo de vida do *Chironomus xanthus* possui quatro estágios distintos e ocorre quase que totalmente dentro da água. Esses estágios são mostrados na Figura 8.

Figura 8 – Ciclo de vida do gênero *Chironomus* (A) ovos; (B) larvas; (C) pupa (1- empupamento recente e 2- pupa madura; (D) adultos (1 – macho e 2 – fêmea).

Fonte: (Viveros, 2012)

Os ovos são postos as margens do manancial e quando eclodem o desenvolvimento larval ocorre no sedimento e na água, constituído de quatro fases (instares). O estágio de pupa geralmente é o mais curto e o rompimento do casulo, após maturação, culmina na emergência do adulto. Dois dias após a emergência ocorre a cópula e as fêmeas depositam as margens do manancial, aproximadamente 500 a 660 ovos que eclodem num período de 44 a 48 horas (HIGASHI, 2016). Vários trabalhos tem utilizado essa espécie como organismo-teste para avaliação da qualidade da água, além dos resultados promissores é de grande importância utilização de organismos nativos em ensaios ecotoxicológicos, pois a sensibilidade a um mesmo composto pode variar entre espécies de zonas tropicais e temperadas (HIGASHI, 2016; PRINTES; FERNANDES; ESPÍNDOLA, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. Construção dos filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente

4.1.1. Montagem da estrutura

Na construção dos FLDs foram utilizados tubos e conexões de PVC, discriminados na Tabela 4.

Tabela 4 - Material utilizado para a confecção dos corpos dos filtros, tubulações de saída e tampas.

Corpo do Filtro	1 trecho de 97 cm de tubulação DN250mm
	1 caixa sifonada 250x50 mm (acompanhando de um anel de vedação de 50mm)
Saída	1 trecho de 3 cm de tubo DN20mm
	1 trecho de 5 cm de tubo DN75mm
	3 trechos de tubo DN40mm com comprimentos de: 5cm, 6 cm e 66 cm
	1 redução excêntrica 75x50 mm
	2 buchas de redução longa 50x40 mm e anéis de vedação de 40mm.
	3 joelhos 90° DN40mm
	1 Cap DN 75mm e anel de vedação de 75 mm
	1 adaptador soldável com anel de vedação para caixa d'água 20mm
	1 luva soldável com rosca 20 x 1/2"
	1 registro de esfera VS compacto 20 mm
Tampa	1 tampa de caixa sifonada 250x50 mm

As peças foram posicionadas e fixadas para compor o corpo do filtro, conforme Figura 9.

Figura 9 - Ilustração da estrutura básica do filtro lento domiciliar em PVC e fotografia dos FLDs.

Todos os materiais utilizados na construção dos filtros foram adquiridos em lojas de materiais de construção da cidade de São Carlos – SP e todo o processo de montagem e preenchimento dos filtros foram realizados nas dependências do Laboratório Piloto, do departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

Para auxiliar na montagem dos filtros foram utilizadas ferramentas como: cola adesiva plástica, solução limpadora para tubulações de PVC, trena metálica, fita crepe, fita veda rosca, lixa, serra manual, veda calha e pistola para aplicação do veda calha.

A caixa sifonada e a tubulação DN250mm, que compõem o corpo do filtro, foram coladas e vedadas, assim como a tubulação de saída, exceto no local de alocação do adsorvente e no encaixe da saída no corpo do FLD para que essas partes pudessem ser desencaixadas quando necessário. O procedimento de colagem se deu da seguinte forma, depois de serradas dos tamanhos corretos, as extremidades externas das tubulações de PVC foram lixadas para que houvesse um aumento da aderência. Em seguida foram limpas com a solução limpadora para PVC rígido, receberam a aplicação da cola adesiva plástica e foram encaixadas nos joelhos ou reduções (para a tubulação da saída do filtro) ou na caixa sifonada (para a tubulação do corpo do filtro). Os joelhos, reduções e caixas sifonadas receberam o mesmo tratamento que os canos antes do encaixe definitivo, com a diferença de serem lixados na parte interior devido ao modelo do encaixe.

Na Figura 10 abaixo é possível observar com mais detalhe como cada uma das peças da saída do filtro, apresentadas na Tabela 5.1, foram posicionadas para sua construção.

Figura 10 - Representação gráfica da posição de cada parte da tubulação de saída de água do filtro.

No corpo dos filtros foram instalados sete piezômetros, convenientemente posicionados, para que fosse possível medir a perda de carga ao longo do meio filtrante e, também, servirem como ponto de tomada para coleta de amostras visando avaliar a qualidade da água ao longo dos filtros.

4.1.2. Sistemas de alimentação

Para operar o FLD contínuo caixa d'água foi posicionado sobre uma estrutura metálica próxima ao filtro que lhe serviu de suporte (Figura 11).

Figura 11– Representação gráfica do posicionamento da caixa d'água sobre um suporte metálico e fotografia da instalação.

Fonte: Autor

Na saída da caixa d'água foi colocado um adaptador soldável com anel de vedação para caixa d'água de 20mm no qual foi acoplado o sistema apresentado na Figura 12, que permitiu a alimentação do FLD contínuo e a coleta da água bruta para análises, além da aferição do nível de água dentro do reservatório através de um piezômetro.

Figura 12 – (A) Detalhe da estrutura do sistema de saída da caixa d'água. (B) sistema de saída instalado no reservatório com o piezômetro.

Além dos piezômetros, o FLD em operação contínua recebeu outra adaptação. Uma perfuração foi efetuada em seu corpo, aproximadamente 16 cm acima do meio filtrante, no orifício foi posicionada uma boia comercial que foi rosqueada a um espigão plástico de ½". Na outra extremidade do espigão, foi encaixada uma mangueira que conduzia a água de estudo da saída do reservatório de alimentação para o filtro. O sistema foi pensado para manter o nível d'água constante no interior do FLD e equalizar o aporte de água no filtro, evitando oscilações que poderiam influenciar no tratamento. Essa adaptação resultou em um nível máximo de água de 10 cm e pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 – (A) Visão interna do filtro contínuo com boia instalada. (B) local de aporte da água vinda da caixa d'água.

Para a alimentação do FLD intermitente foi adaptado um reservatório extra (Figura 14), que tinha como função, além de substituir o difusor do modelo original, controlar a altura da coluna d'água dentro do filtro, permitindo que o filtro operasse com carga hidráulica equalizada. O reservatório era constituído de uma seção de PVC DN75 de, aproximadamente, 33 cm fixada a um balde de 15 litros. No fundo do balde foi feito um orifício equipado com uma boia de filtro de barro que tinha como objetivo controlar o fluxo para dentro do filtro em função do nível de água.

Figura 14 - (A) Reservatório extra para alimentação do filtro intermitente. (B) Detalhe da boia de filtro no fundo do reservatório. (C) Reservatório acoplado ao filtro intermite.

4.1.3. Preenchimento dos filtros com meios filtrantes.

O meio filtrante e camadas suporte foram preparados considerando três procedimentos:

- I. Lavagem: os materiais foram lavados manualmente com água do poço da EESC/USP. Eles eram colocados em baldes seguidos pela adição da água e agitação manual. Após um período de decantação (aproximadamente 30 segundos) a água era removida. O processo foi repetido até que a água de lavagem no balde estivesse visualmente límpida;
- II. Secagem natural: os materiais foram espalhados sobre lonas e secados ao sol, o tempo de secagem variou com as condições climáticas. Durante a noite, e quando necessário, as lonas ocupadas eram armazenadas em caixas d'água limpas e secas e voltavam a ser expostas quando o sol surgia;
- III. Peneiramento: a areia e o pedregulho foram peneirados manualmente em cinco tipos diferentes de peneiras, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dimensões das aberturas das peneiras comerciais utilizadas no preparo do material filtrante e determinação do tamanho dos materiais de preenchimento.

Material	Diâmetro da abertura (mm)	Material selecionado
Areia fina (meio filtrante)	1 ¹	Areia de tamanho inferior à abertura da peneira
Areia grossa	1 ¹	Areia de tamanho superior à abertura da peneira
	2,1 ²	Areia de tamanho inferior à abertura da peneira
Pedregulho fino	3,7 ³	Pedregulho de tamanho superior à abertura da peneira
	5,5 ⁴	Pedregulho de tamanho inferior à abertura da peneira
Pedregulho grosso	12 ⁵	Pedregulho de tamanho superior à abertura da peneira
	15 ⁶	Pedregulho de tamanho inferior à abertura da peneira

Nota: nome comercial das peneiras: ¹ peneira de fubá; ² peneira de arroz; ³ peneira de feijão; ⁴ peneira de café; ⁵ tela de galinheiro plástica; ⁶ tela de galinheiro metálica.

Posteriormente, os materiais foram armazenados em locais protegidos, caixas d'água, até o momento de preenchimento dos filtros a fim de evitar contaminação.

Os FLDs foram preenchidos como mostra a Figura 15.

Figura 15- Esquema do preenchimento do FLD em PVC.

Primeiramente foi acomodada a camada suporte composta por 7,5 cm do pedregulho de maior diâmetro (com a estrutura do filtro inclinada para evitar qualquer dano a sua base),

seguido por 5 cm do pedregulho menor e 5 cm de areia grossa. Após o posicionamento da camada suporte, o meio filtrante, 55cm de areia fina, foi inserido no corpo do filtro parcialmente preenchido com água para evitar a formação de bolsões de ar e, conseqüentemente, caminhos preferenciais. Para que fossem feitas as medidas de espessura de cada camada, uma trena foi utilizada.

Uma manta não tecida de feltro foi posicionada no topo da camada do meio filtrante, com o intuito de facilitar as atividades de operação e manutenção analogamente a o que ocorre com filtros lentos convencionais. De acordo com Di Bernardo e Sabogal Paz (2008), o emprego de mantas na filtração lenta tem como objetivos: i) reter parte das impurezas encaminhadas ao meio filtrante granular, visando aumentar a duração da carreira de filtração; ii) incrementar as taxas de filtração; iii) diminuir a espessura da camada de areia, sem prejudicar a qualidade do efluente e; iv) reduzir os custos operacionais. Essa manta foi fixada com um anel de PVC serrado do suporte para a tampa da caixa sifonada que não foi utilizado. O posicionamento da manta e do anel pode ser visto na Figura 13 no FLD contínuo e foi feito de forma análoga no FLD intermitente. A Figura 16 apresenta uma imagem mais detalhada da fixação da manta.

Figura 16 – Fotografia do interior do filtro, detalhe da manta fixada com anel de PVC.

4.1.4. Caracterização da areia fina e da areia grossa

Para a caracterização preliminar da areia fina e areia grossa foram realizados ensaios granulométricos segundo recomendações da EB-2097/1990 (Meio filtrante – areia, antracito e pedregulho) da ABNT. Para tal foram utilizadas peneiras da série americana ASTM entre os

números 16 e 70, aberturas entre 1,18 mm e 0,212 mm, respectivamente, agitador de peneiras (*Solotest*, Brasil), balança semi-analítica e estufa (*Ethik*, Brasil).

Aproximadamente 700g do material foi seco na estufa durante 3 horas em temperatura entre 100 °C e 110 °C. Após a secagem, 500g de amostra foram peneiradas, para isso o conjunto de peneiras foi montado sobre o agitador em ordem crescente de abertura, as amostras foram colocadas na peneira superior (de maior abertura) e a massa retida em cada peneira foi pesada. A separação ocorreu em agitação a 5Hz e teve duração de 15 minutos. Com os dados obtidos foi possível construir as curvas granulométricas e determinar os coeficientes de uniformidade (CU) e os tamanhos efetivos dos materiais.

4.2. Caracterização do escoamento dos Filtros lentos em escala domiciliar e Filtros de laboratório em acrílico.

A caracterização dos escoamentos dos FLDs em fluxos contínuo e intermitente foi realizada, em triplicada, alimentando os filtros com uma solução de cloreto de sódio (NaCl). A variação da condutividade elétrica causada pelo traçador no fluido foi detectada por uma sonda de condutividade com interface *Go!Link* (*Vernier Software & Technology*, EUA) na saída dos FLDs. A sonda foi calibrada utilizando água do posso EESC/USP previamente filtrada (concentração de NaCl supostamente 0 mg L⁻¹) e com uma solução NaCl de 100mg L⁻¹, o que permitiu correlacionar a variação da condutividade com a concentração do traçador. Os dados obtidos pela sonda durante os ensaios eram transmitidos simultaneamente para um computador, onde eram recebidos por meio do *software Logger Lite* (*Vernier Software & Technology*, EUA) e foram processados posteriormente com a utilização dos *softwares Excel* (*Microsoft*, EUA) e *Origin 8.6* (*OriginLab*, EUA).

A sonda, conectada a um computador, foi colocada dentro de um recipiente, que permitia que a ela ficasse submersa. O recipiente era segurado por uma pinça metálica acoplada em um suporte móvel e posicionada na saída dos filtros como mostra a Figura 17.

Figura 17 – (A) suporte metálico e pinça para posicionamento do recipiente de submersão da sonda.
(B) Detalhe do posicionamento da sonda no ensaio hidrodinâmico.

Fonte: Autor.

No estudo do comportamento hidrodinâmico do FLD contínuo, o traçador foi aplicado em degrau, segundo recomendado por Levenspiel (2000). A taxa de filtração foi a mesma utilizada durante a operação dos filtros, $1,22 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Item 4.6). As curvas de concentração do traçador em função do tempo ($C \times t$) foram utilizadas para calcular os índices que serviram de medida indireta de fenômenos indesejáveis como zonas mortas, curtos-circuitos, dentre outros. Tendo como ponto de partida a curva $C \times t$, foram determinados os tempos de residência hidráulica (E_θ) em função do tempo adimensional (θ) e, após a normalização, foi possível calcular a variância para cada ensaio (σ_θ^2). Adicionalmente, as curvas experimentais de distribuição do tempo de detenção hidráulica em função do tempo adimensional foram realizadas com base nos modelos teóricos uniparamétricos de dispersão de pequena (PD) e de grande intensidade (GD) e de tanques de mistura completa em série (N-CSTR) indicados em Levenspiel (2000). Para a realização das determinações supracitadas foram utilizadas as equações apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Equações utilizadas na caracterização do escoamento.

Variável	Sigla	Definição
Normalização da curva concentração (C) vs tempo (t)	$F(t)$	$F(t) = \frac{C(t)}{C_{max}}$
Distribuição do tempo de residência (DTR)	$E(t)$	$\frac{\frac{dF(t)}{dt} \cdot C(t)}{\int_0^\infty \frac{dF(t)}{dt} \cdot C(t) dt}$
Tempo de residência médio	$\bar{\theta}_h$	$\int_0^\infty t \cdot E(t) dt$
Tempo de residência adimensional	θ	$\frac{t}{\bar{\theta}_h}$
Distribuição do tempo de residência adimensional	E_θ	$\bar{\theta}_h \cdot E(t)$
Variância	σ^2	$\int_0^\infty (t - \bar{\theta}_h)^2 \cdot E(t) dt$
Variância adimensional	σ_θ^2	$\frac{\sigma^2}{(\bar{\theta}_h)^2}$

Fonte: (Levenspiel, 2000).

Tabela 7 - Modelos hidrodinâmicos avaliados.

Modelo	Parâmetro	Equação
N-CSTR em série	$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{(\bar{\theta}_h)^2}{\sigma^2}$	$E_\theta = \frac{N(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta)$
Dispersão longitudinal de pequena intensidade	$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma_\theta^2}{2}$	$E_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4 \cdot \left(\frac{D}{uL}\right)}\right]$
Dispersão longitudinal de grande intensidade	$\sigma_\theta^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2$	$E_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4 \cdot \theta \cdot \left(\frac{D}{uL}\right)}\right]$

D/uL = número de dispersão.

Fonte: (Levenspiel, 2000)

Na caracterização do escoamento no FLD intermitente, as curvas de concentração do traçador versus volume filtrado foram analisadas, conforme Elliott et al (2008) e Bradley (2011). A taxa máxima de filtração foi $2,96 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, controlada em função da carga hidráulica disponível na unidade (Item 4.6), que reduzia até zerar, momento o qual uma nova alimentação era realizada. Por se tratar de um filtro não contínuo, o ensaio traçador não foi capaz de gerar modelos baseados em extremos de idealidade para o FLD operado em regime intermitente, como foi feito para o FLD operado em regime contínuo. Para o FLD intermitente foi calculado o Índice de Dispersão de Morril (MDI) como proposto por Elliott *et al.* (2008). De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003), MDI pode ser calculado pela Equação 6.

$$MDI = \frac{t_{90}}{t_{10}} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

t_{90} = tempo no qual 90% do traçador passou pelo reator, e

t_{10} = tempo no qual 10% do traçador passou pelo reator.

Os mesmos ensaios foram realizados para Filtros em acrílico de laboratório (FLA), utilizados nos ensaios de bancada descritos no Item 5.3.3.3. A diferença entre os ensaios nos FLDs e FLAs reside nas taxas de filtração e particularidades da operação devido à diferença de dimensão entre os dois modelos. Tais características dos FLAs são descritas no Item 4.4.7.3.

4.3. Cultivo da *Microcystis aeruginosa* e obtenção do extrato de microcistina

Inicialmente, a cultura de *Microcystis aeruginosa* (cepa BB005) foi fornecida pelo Prof. Dr. Armando A. H. Vieira do Laboratório de Ficologia do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), a partir do isolamento de células coletadas do Reservatório do Rio Tietê em Barra Bonita/SP – cepa BB005. Foram adquiridos dois frascos de 4,0 L de cultura pelo valor de R\$ 750,00 cada. Em função do valor da suspensão, optou-se pelo cultivo da *Microcystis aeruginosa* nas dependências da USP, no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos a partir de um inóculo doado pelo Prof. Dr. Armando A. H. Vieira. Para o cultivo, uma instalação experimental foi utilizada (Figura 18).

Figura 18 - (A) Instalação para o cultivo fechada (B) instalação por dentro na Fase I de cultivo. (C) instalação por dentro na Fase II de cultivo. (D) Armário em fase intermediária de cultivo, detalhe para o posicionamento do ar-condicionado para controle da temperatura ambiente.

As condições de cultivo adotadas foram as mais próximas possíveis às utilizadas no Laboratório de Ficologia da UFSCar com a finalidade de reduzir ao máximo o tempo de adaptação da cepa. A intensidade luminosa foi de aproximadamente $60 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 horas. A temperatura média foi de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ controlada por um equipamento de ar condicionado instalado logo acima do armário e medida por um termômetro ambiente digital posicionado em seu interior. O meio de cultivo utilizado foi o WC, proposto por Guillard e Lorenzen (1972), o qual considera compostos dentre sais inorgânicos, orgânicos, vitaminas e tampão (apresentados na Tabela 8) que forneceram os nutrientes e condições necessários para o crescimento da cianobactéria.

Tabela 8 – Composição do meio de cultivo WC: compostos e suas concentrações

Compostos	Concentração (mg L ⁻¹)
CaCl ₂ .2H ₂ O	36,8
MgSO ₄ .7H ₂ O	37
NaHCO ₃	12,6
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	11,4
NaNO ₃	85
Na ₂ O ₃ Si.5H ₂ O	21,2
EDTANa ₂	4,36
FeCl ₃ .6H ₂ O	3,15
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,01
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,022
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,01
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,006
H ₃ BO ₃	1
Tiamina HCl (vitamina B1)	0,1
Biotina (vitamina B7)	0,0005
Cianocobalamina (vitamina B12)	0,0005
Tampão TES	115

Fonte: Culture Collection of Algae and *Protozoa* apud Guillard e Lorenzen (1972).

Para facilitar o preparo do meio de cultivo os compostos da Tabela 8 foram separados em 8 soluções mais o tampão como recomendado pelo *Culture Collection of Algae and Protozoa* (CCAP). Os primeiros 6 compostos foram preparados em soluções individuais, as vitaminas compuseram uma solução denominada mix de vitaminas e os demais compostos, salvo o tampão TES, compuseram uma única solução denominada solução de elementos traço. Para o preparo do meio MWC eram combinados 1 mL L⁻¹ de cada solução estoque e 0,115 g L⁻¹ do tampão TES.

O método Estático ou Batch (repique) foi utilizado para a manutenção da cultura, esse método consiste na transferência de uma parcela de células (10% do volume total) de um recipiente de cultivo para outro contendo um novo meio, antes que as células atinjam a fase de crescimento estacionário. Tal procedimento foi realizado em uma câmara de fluxo laminar nas dependências do Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE), espaço cedido pela Prof.^a Tít. Maria do Carmo Calijuri.

Para evitar a contaminação da cultura, os frascos contendo o meio e todos os materiais que fossem utilizados para o repique eram autoclavados por 20 min a 121 °C. Para garantir

que o meio se encontraria em temperatura ambiente, a autoclavagem era realizada 24 horas antes do repique. Os frascos e os materiais só eram então abertos quando se encontravam dentro da câmara de fluxo laminar, para evitar recontaminação. Ainda para reduzir os riscos tudo o que era colocado na câmara de fluxo laminar recebia um banho de radiação UV durante 15 min antes do início de cada repique.

O armário de cultivo e o método utilizado passaram por modificações ao longo do desenvolvimento do projeto devido às diferentes demandas de cultura nas diferentes etapas de desenvolvimento da pesquisa, dessa forma, o cultivo foi dividido em duas fases. A Fase I diz respeito ao cultivo durante os ensaios de bancada, e a Fase II se refere ao cultivo durante a operação dos filtros, que exigia volumes maiores.

Na Fase I o interior da instalação de cultivo foi dividido em duas partes (seções) que receberam instalações elétricas permitindo que fossem ligadas lâmpadas fluorescentes e lâmpadas UV. Foram posicionadas duas (2) lâmpadas fluorescentes compactas (eletrônicas) de 20 W de potência por seção do armário e uma (1) lâmpada UV de 15 W. Detalhes da instalação de cultivo na Fase I podem ser vistos na Figura 19.

A mobilidade das prateleiras da instalação permitiu fixar a intensidade luminosa e as lâmpadas foram ligadas em um temporizador para o controle do fotoperíodo; além disso, as paredes internas da instalação foram cobertas com papel alumínio para auxiliar na dispersão da radiação luminosa. As lâmpadas UV foram utilizadas para esterilização do interior do armário visando reduzir a possibilidade de contaminações e eram ligadas manualmente durante 15 minutos antes e após a abertura do armário.

Nessa fase inicial, o cultivo foi realizado em erlenmeyers de 2 L contendo 1 L de cultura, os frascos foram fechados com rolhas de algodão e gaze. A homogeneização e a aeração eram realizadas diariamente por agitação mecânica dos frascos.

Figura 19 – (A) Disposição das lâmpadas na Fase I de cultivo. (B) Fase I de cultivo.

Na Fase II, a iluminação passou a contar com quatro (4) lâmpadas por seção e as lâmpadas fluorescentes foram substituídas por lâmpadas de LED de 13,5 W (Figura 20).

Figura 20 – Disposição das lâmpadas na Fase II de cultivo

Os frascos passaram a conter 1,5 L de cultura, as rolhas de gaze e algodão foram substituídas por rolhas de silicone e borrachas com dois orifícios para a passagem de tubos de vidro ocos - respiradores. O respirador de entrada tinha aproximadamente 33 cm de

comprimento e foi posicionado a 5 cm do fundo do frasco de cultivo e o de saída, aproximadamente 10 cm, contendo um algodão em sua ponta externa para evitar a entrada de impurezas. A aeração passou a ser realizada por bombas de aquário, mangueiras de silicone foram usadas para conduzir o ar até os frascos. Para a remoção de contaminantes presentes no ar, antes de ser injetado na cultura o ar bombeado passava por um filtro do modelo Midistart 2000 com porosidade 0,2 μm em Politetrafluoretileno (PTFE) (*Sartorius Stedim*, EUA). O esquema da aeração pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Frasco aerado da Fase II de cultivo.

As curvas de crescimento foram determinadas para a cepa BB005 nas condições citadas na Fase I. Para isso, os parâmetros peso seco, cor aparente, turbidez, densidade óptica e densidade de organismos foram quantificados diariamente a partir do dia em que o repique foi realizado até o dia em que a cultura entrou em fase de declínio.

A obtenção do peso seco foi realizada em triplicata e seguiu o seguinte procedimento: membranas de fibra de vidro (GF-5 da Macherey-Nagel com porosidade de 0,45 μm) foram lavadas com água ultrapura (Milli-q) e colocadas para secar em estufa a 60 °C por 24 h. Após esse período as membranas foram retiradas da estufa, resfriadas em um dessecador e pesadas (P0). Com o auxílio de um kit de filtração a vácuo, 10 mL de cultura foram filtrados em cada membrana, elas então voltaram para a estufa a 60°C por 24 h, após as 24 h e o resfriamento em um dessecador elas foram novamente pesadas (P1). A subtração de P0 em P1 resultou na

massa obtida nos 10 mL filtrados, o que permitiu determinar a massa de organismos por litro de meio de cultura.

A partir da densidade de organismos foram calculados a taxa de crescimento (μ dia⁻¹) (Equação 7) e o tempo de duplicação (G dia⁻¹) (Equação 8) para a fase exponencial do crescimento celular. Os cálculos foram feitos de acordo com as fórmulas apresentadas por Fogg & Thake (1987).

$$\mu = (\ln N - \ln N_0) \times (t - t_0)^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

$$G = \ln (2\mu^{-1}) \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

μ = taxa de crescimento;

N_0 = densidade celular inicial (cél mL⁻¹);

N = densidade celular final (cél mL⁻¹);

t_0 = tempo inicial (dia);

t = tempo final (dia); e

G = tempo de duplicação.

O extrato de microcistina foi obtido a partir de uma das culturas de *Microcystis aeruginosa* fornecida pelo Prof. Dr. Armando A. H. Vieira. Para a liberação da toxina intracelular, o método adotado envolveu quatro congelamentos e descongelamentos consecutivos da cultura, seguindo recomendações de (PEREZ, 2008). Após o processo de congelamento de descongelamento o extrato de microcistina foi centrifugado, para a retirada de fragmentos de células. Esse extrato foi utilizado nos ensaios de adsorção com *Luffa cylindrica*.

4.4. Desempenho de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera* como coagulantes naturais em ensaios de bancada

4.4.1. Preparo dos coagulantes.

O método utilizado foi o indicado em Miller *et al.* (2008) e Shilpa *et al.* (2012), no qual uma porção de 500 g de cladódios dos cactos tiveram seus espinhos retirados e foram lavados

em água corrente. Em seguida foram cortados em pedaços de aproximadamente 1,0 por 1,0 cm e secados em estufa (*Ethik Technology*, Brasil) a 60°C por 24h. O material seco foi então triturado em um processador de alimentos (*Philco*, EUA) e peneirado em peneira com abertura de 300 μm , descartando o material retido. O coagulante foi preparado, em média, quinzenalmente e armazenado ao vácuo com o auxílio de um sistema de embalagem a vácuo (*Oster*, EUA), a fim de preservar as características do coagulante e, conseqüentemente, seu desempenho. O método de preparo dos coagulantes é apresentado no formato de fluxograma na Figura 22.

Figura 22 - Fluxograma do processamento dos cladódios de *Opuntia cochenillifera* e *Opuntia ficus-indica* para o preparo dos coagulantes.

4.4.2. Caracterização dos coagulantes

A análise de sólidos foi realizada no material para a determinação do teor de sólidos voláteis totais (SVT). O ensaio foi realizado da seguinte forma: diferentes massas de coagulante (5, 10, 30, 60, 80 e 100 mg) foram pesadas – peso úmido – acondicionadas em cápsulas de evaporação e levadas à estufa a 100 °C por 24 h para a remoção da umidade. Após esse período, as cápsulas foram retiradas da estufa e colocadas em dessecadores para resfriarem, o tempo de resfriamento variava com o clima do dia em questão, em seguida as amostras foram novamente pesadas, o que forneceu seu peso seco ou teor de sólidos totais (ST). As cápsulas foram então colocadas em uma Mufla onde permaneceram por 1 hora a temperatura de 550 °C, depois de resfriadas, foram pesadas novamente. O peso final obtido

representa o teor de sólidos fixos totais (SFT) e subtraindo-o do peso seco determina-se o teor de sólidos voláteis totais.

Além da determinação do teor de sólidos foram realizadas análises de Difração de Raio-x (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) realizadas pela Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da USP de São Carlos (IQSC-USP), objetivando caracterizar de forma mais completa o material coagulante e ampliar o conhecimento a respeito de sua estrutura e composição permitindo elucidar possíveis agentes coagulantes e mecanismos de ação.

4.4.3. Ensaios de tratabilidade

Ensaios de tratabilidade em escala de bancada foram realizados em equipamento de jarteste (Ethik *Technology*, Brasil) com kit de filtros de laboratório, conforme metodologia de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011).

4.4.3.1. Diagramas de coagulação

A primeira etapa dos ensaios simulou os processos de coagulação, floculação e sedimentação e objetivou determinar o melhor coagulante entre *O. cochenillifera* e *O. ficus-indica*, a melhor dosagem do coagulante e melhor pH de coagulação.

Baseando-se nos resultados obtidos por Diaz *et al.* (1999), Miller *et al.* (2008), Shilpa *et al.* (2012), Torres, Carpinteyro-Urban e Vaca, (2012) e Bustillos, Carpinteyro-Urban e Orozco (2013), foram pré-fixadas as seguintes condições como ponto de partida:

- Gradiente de mistura rápida (Gmr) de 300 s^{-1} com tempo (Tmr) de 1,0min;
- Gradiente de mistura lenta (Gml) de 30 s^{-1} com tempo (Tml) de 30 min; e
- Velocidades de sedimentação (Vs) de $0,25\text{ cm min}^{-1}$, $0,5\text{ cm min}^{-1}$ e $1,0\text{ cm min}^{-1}$, referentes a tempos de sedimentação (Ts) de 7, 14 e 28 min, respectivamente.

O pH e a dosagem dos coagulantes variaram em cada ensaio, sendo os valores empregados de pH aproximadamente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 11 e as dosagens utilizadas 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg L^{-1} . No total foram realizados 8 (oito) ensaios para cada coagulante, um para cada valor de pH, e cada jarro do equipamento recebeu uma dosagem diferente de coagulante, somando 48 condições avaliadas para cada cacto.

A água de estudo utilizada foi preparada da seguinte forma: aproximadamente 400 mL da cultura de *M. aeruginosa* era inoculado em 12 L de água do poço da EESC/USP. Essa diluição resultava numa densidade de organismos entre 2 e 3×10^5 cél mL⁻¹. A homogeneização era realizada, primeiramente, em um béquer de 2 L que recebia água do poço e uma fração da cultura de cianobactérias e ficava sob agitação por 5 min em um agitador magnético. Durante essa etapa era realizado o ajuste do pH com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl), quando necessário. Após a homogeneização no agitador magnético a água era transferida para um balde de 18 L no qual, após o aporte dos 12,4 L, era feita a mistura manual por mais 5 min com uma colher de aço inox, 2,5 min em cada sentido. Por fim, a água era colocada nos jarros do equipamento de jarteste onde era agitada por mais 10 min. Uma alíquota de aproximadamente 60 mL era coletada de cada jarro e montava-se uma amostra composta para caracterização da água de estudo.

Com a finalidade de estabelecer a eficiência do processo na remoção da cianobactéria, foram selecionados como parâmetros iniciais a cor aparente e turbidez que, apesar de fornecerem apenas medidas indiretas, se tratam de análises simples e de resposta rápida. Com os resultados obtidos foram montados diagramas de coagulação para melhor elucidar as eficiências de remoção (%) dos parâmetros para diferentes doses de coagulante em diferentes valores de pH. Na montagem dos diagramas de coagulação lançou-se mão do *software Excel* (Microsoft, EUA).

É importante ressaltar que pelo preparo da água de estudo ter se considerado unicamente a densidade de organismos, a temperatura (25 ± 2 °C) e o pH, os valores de cor aparente e turbidez não foram fixados, o que levou a variações dos mesmos de um ensaio para outro.

4.4.3.2. Otimização dos parâmetros físicos

Após determinados o melhor coagulante, sua melhor dosagem e pH de coagulação esses parâmetros foram fixados para a otimização dos gradientes de mistura rápida e lenta, tempos de mistura rápida e lenta e velocidade de sedimentação. Para tal, foi realizado o seguinte procedimento:

- Nos primeiros ensaios variou-se o Gmr em 200, 300 e 400 s⁻¹, mantendo os demais parâmetros fixos nas condições apresentadas no item 4.4.7.1.
- Determinou-se o Gmr ótimo.

- Após determinação do melhor Gmr, este valor foi fixado e variou-se o Tmr em 40, 50 e 60 s, com os parâmetros restantes fixados de acordo com o item 4.4.7.1.
- Assim como o Gmr, o Tms foi fixado em seu valor ótimo após sua determinação.
- Com Gmr e Tms ótimos determinados, o melhor Gml foi estudado entre 20, 30 e 40 s⁻¹. Com o Tml e Vs fixos de acordo com o item 4.4.7.1.
- Com Gmr, Tmr e Gml fixados em seus valores ótimos, foi definido o melhor Tml entre 10, 20, 30 e 40 min e velocidades de sedimentação de acordo com 4.4.7.1.
- Por fim, com todos os outros parâmetros otimizados, foi possível definir a melhor velocidade de sedimentação, entre os valores de 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹, 0,25 cm min⁻¹, 0,12 cm min⁻¹, 0,1 cm min⁻¹ e 0,002 cm min⁻¹.

4.4.3.3. Ensaios com kit de filtros de laboratório (FLA)

Com todas as variáveis supracitadas estabelecidas, foram realizados ensaios de tratabilidade com kits de filtro de laboratório (Figura 22).

Os filtros de laboratório têm seu corpo em acrílico, com 40 cm de altura e diâmetro interno de 19 mm. A saída do filtro está localizada em sua base e é constituída por um espigão metálico, para evitar o escoamento do meio filtrante durante os ensaios. Os filtros contavam com uma malha metálica protegendo, também, a saída. Além disso, como pode ser visto na Figura 23, os filtros igualmente possuíam dois suportes metálicos externos. O suporte inferior tinha como função sustentar os frascos de coleta e o superior sustentar o sistema de saída, composto por uma mangueira de silicone e um “T” de plástico. O suporte metálico superior teve sua altura ajustada de forma que fosse possível a manutenção do nível mínimo de água de, aproximadamente, 5 cm como nos FLDs.

Figura 23 – (A) Filtros de laboratório em acrílico. (B) Detalhe da saída do filtro de acrílico. (C) Detalhe das mangueiras de silicone na saída dos filtros de acrílico.

O preenchimento dos filtros foi feito de forma proporcional ao dos FLDs, para que se tornassem uma simulação em escala reduzida dos FLDs. Para isso foram introduzidos 3 cm de areia grossa seguidos por 12 cm de areia fina. O preenchimento também foi realizado como os filtros parcialmente cheios de água para evitar a formação de bolsões de ar. Sobre o meio filtrante foi posicionada uma manta de feltro. Para a realização dos ensaios os filtros eram acoplados a um suporte metálico, logo abaixo da bancada em que se encontrava o Jarteste.

Nos ensaios contínuos, a saída dos jarros foi posicionada diretamente na entrada dos filtros com o auxílio de mangueiras de silicone. O nível d'água dentro dos filtros e a taxa de filtração foram mantidos constantes, sendo o nível adotado de aproximadamente 13 cm e a taxa de filtração igual à dos FLDs, $1,22 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, que resultou numa vazão de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$. Com a finalidade de manter essas condições foram utilizados dois registros plásticos, um na saída do jarro e outro na saída do filtro, que eram ajustados previamente aos ensaios. Dois ensaios foram realizados em duplicata com a aplicação do coagulante nas condições ótimas e 2 (dois) ensaios em duplicata sem a aplicação do coagulante.

Nos ensaios intermitentes, a água clarificada era direcionada manualmente para os filtros. O volume das alimentações era de 24 mL - 15 mL correspondes aos 5 cm do nível

mínimo de água somados a aproximadamente 9 mL dos espaços entre os grãos do meio filtrante – volumes determinados previamente com o auxílio de uma proveta graduada. No momento da alimentação o filtro atingia sua taxa máxima de operação $3,86 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, correspondente a $0,80 \text{ mL min}^{-1}$ e, com o passar do tempo, essa taxa era reduzida até que fosse zerada. Ensaio em triplicata foram realizados com a aplicação do coagulante e sem sua aplicação.

Entre os ensaios, a limpeza dos filtros era feita por meio de retrolavagens nas quais 60 mL de água do poço eram introduzidas pela saída dos filtros com o emprego de uma seringa plástica. A água ascendente suspendia o meio filtrante e removia partículas aderidas, o processo era repetido quantas vezes fossem necessárias até a água de lavagem saísse visualmente límpida.

Para determinar as influências do uso do coagulante e do regime de operação dos filtros no processo, os experimentos foram realizados de quatro formas distintas: i) ensaio com coagulante e filtração contínua; ii) ensaio sem coagulantes e filtração contínua; iii) ensaio com coagulante e filtração intermitente; e iv) ensaio sem coagulante e filtração intermitente.

Nos casos dos ensaios sem coagulante a água de estudo passou por todo o processo físico de mistura inerente dos ensaios de jarteste, com o intuito de verificar se a ação do coagulante iria de fato auxiliar no tratamento. A eficiência do processo foi medida em função da remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Ademais, foi realizado o acompanhamento do comportamento da cor aparente e da densidade ótica nos comprimentos de onda referentes à clorofila (540, 650, 750 nm) e nos comprimentos de onda referentes aos pigmentos auxiliares das cianobactérias (575, 615, 650 nm).

Antes da realização dos ensaios, os filtros de laboratório tiveram seus escoamentos caracterizados seguindo o mesmo método proposto para os FLDs no item 4.2, salvo as particularidades da alimentação, acima citadas, devido à diferença de tamanho entre os FLDs e filtros de laboratório.

4.5. Desempenho de *Luffa cylindrica* como material adsorvente alternativo em ensaios de bancada.

A preparação do adsorvente alternativo seguiu o método descrito em Tarley e Arruda (2003), com algumas modificações. *L. cylindrica* foi cultivada pelo autor em uma área reservada para essa finalidade situada dentro do Campus II da USP São Carlos. Para a

obtenção de partículas uniformes, porções de bucha vegetal foram trituradas com auxílio de um processador de alimentos (*Philco*, EUA) e peneiradas até a obtenção de partículas com diâmetro $\leq 1,0$ mm. Este material foi armazenado a vácuo, quando necessário, e utilizado nos ensaios de adsorção em batelada. O método de preparo do adsorvente é apresentado no formato de fluxograma na Figura 24.

Figura 24- Fluxograma do processamento dos frutos de *Luffa cylindrica* para o preparo do adsorvente.

Para caracterização do adsorvente foram realizadas análises de DRX, FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Centro de Análises (CAQI).

4.5.1. Ensaios com azul de metileno

Devido ao elevado custo e resposta demorada dos testes imunoabsorção enzimática – ELISA (Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay) – optou-se pela realização de ensaios prévios com azul de metileno (AM) afim de melhor direcionar os ensaios com microcistina. A solução de AM e sua curva analítica foram preparadas de acordo com a norma JIS K 1474 de 2014, e os ensaios seguiram a norma para determinação da capacidade adsortiva de carvões ativados D3860 – 98 (reaprovada em 2014) da ASTM. Por se tratarem de normas para carvão ativado algumas adaptações tiveram de ser realizadas, como a redução da concentração inicial da solução de AM para 24 mg L^{-1} , feita a partir de uma solução mãe de $1,2\text{ g L}^{-1}$.

A solução mãe de AM, preparada de acordo com a norma JIS K 1474/2014, de concentração $1,2\text{ g L}^{-1}$, foi utilizada para o preparo de 4 soluções de menores concentrações, entre $0,24\text{ mg L}^{-1}$ e $2,4\text{ mg L}^{-1}$, como indicado na norma japonesa para a construção da curva de calibração. As soluções tiveram suas absorbâncias lidas em espectrofotômetro no

comprimento de onda 665 nm e foi traçada a curva de calibração para os ensaios de adsorção de AM. Foi acrescentado à curva o ponto de concentração 24 mg L⁻¹, referente à concentração inicial de AM nos ensaios de adsorção, com o intuito de evitar que algum ponto caísse fora da curva de calibração.

Para os ensaios foram considerados os seguintes parâmetros:

- Concentração da solução de AM: 24 mg L⁻¹;
- pH da solução de AM: neutro;
- Volume da solução de AM em contato com o adsorvente: 50 mL;
- Massas do adsorvente para cada ensaio: 0,1 g, 0,3 g, 0,5 g, 0,7 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g e 2,5 g; e
- Tempos de contato: 5 min, 10 min, 30 min e 60 min.

As massas eram pesadas em erlenmeyers de 250 mL, em seguida eram adicionados 50 mL da solução de AM e os frascos eram colocados em um agitador (*Shaker*) MA 830 (*Marconi*, Brasil) em agitação constante de 60 rpm a 25 °C pelo tempo determinado. Após a agitação, as amostras eram filtradas em kits de filtração a vácuo com papel filtro qualitativo de porosidade de 3 µm (*Nalgon*, Brasil) e a solução final tinha sua absorbância medida em um espectrofotômetro DR 5000 (*HACH*, EUA) em comprimento de onda 665 nm. As amostras controle passavam pelo mesmo procedimento, porém sem a adição do adsorvente. Todos os testes foram realizados em triplicata e o papel filtro era preparado de acordo com o proposto na norma JIS K 1474/2014.

A partir dos resultados obtidos com os ensaios prévios foi determinada a eficiência de remoção (%) do AM pela bucha, o tempo de equilíbrio e construída a isoterma de adsorção baseado na Norma ASTM D3860 – 98 – posteriormente linearizada pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A massa de corante adsorvida por massa de adsorvente foi calculada, de acordo com a equação apresentada na norma D3860 – 98 da ASTM.

$$X/M = \frac{(C_0V - CV)}{M} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

X/M = massa do adsorvato removida por massa do adsorvente (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C = concentração residual do adsorvato (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (g).

4.5.2. Ensaios com extrato de microcistina

Após o processamento dos dados dos ensaios com azul de metileno foi possível limitar o parâmetro de tempo de contato reduzindo assim o número de ensaios de adsorção da microcistina. Para essa etapa foram considerados os seguintes parâmetros:

- pH da solução: neutro;
- Volume do extrato de microcistina em contato com o adsorvente: 50 mL;
- Massas do adsorvente para cada ensaio: 0,5 g, 0,7 g, 1,0 g, 1,2 g, 1,5 g, 1,7 g e 2,0 g; e
- Tempos de contato: 30 min.

Faz-se importante observar que, devido às características do método de quantificação de microcistina (kit ELISA), não foi possível determinar a concentração inicial da cianotoxina antes da realização dos ensaios de adsorção. Isto porque a análise é realizada em uma placa com 96 poços nos quais as amostras são inseridas e a quantificação de apenas uma amostra resultaria em desperdício de material.

O procedimento utilizado nos ensaios foi o mesmo apresentado para os ensaios com AM, exceto a determinação da concentração de microcistina que foi feita por meio do kit ELISA. O extrato utilizado foi obtido por congelamentos e descongelamentos consecutivos da cultura de *M. aeruginosa* como mostrado na sessão 4.3.

4.6. Desempenho dos Filtros lentos em escala domiciliar em fluxos contínuo e intermitente na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina

Toda a água de estudo utilizada diariamente foi preparada em um reservatório de 200L, com a adição de 1,5 L de cultura a 133,5 L de água do poço, totalizando 135 L (60 L

para cada FLD + 15 L necessários devido à altura da saída da caixa d'água). Os volumes utilizados no preparo permitiram a obtenção de uma água bruta com densidade de organismos de aproximadamente 10^5 cél mL⁻¹. O reservatório de mistura continha um registro de saída em sua lateral na parte inferior para coleta de água bruta destinada a alimentação do FLD intermitente, uma bomba para a homogeneização e uma bomba para encaminhar a água de estudo, através de uma mangueira, para a caixa d'água que alimentava o FLD contínuo. A caixa d'água também possuía uma bomba de agitação com a finalidade de homogeneizar a água e evitar a decantação das cianobactérias.

O FLD operando em fluxo intermitente foi alimentado manualmente com a água bruta 4 vezes por dia sendo 15 L por alimentação, totalizando 60 L, previstos como o suficiente para a demanda básica de uma residência. Na alimentação, a água bruta era coletada do reservatório de mistura, após homogeneização, em um reservatório graduado de 20 L e vertido no reservatório extra, acoplado no FLD intermitente. O período entre as alimentações foi de aproximadamente 4 horas entre alimentações sucessivas e de 12 horas entre a última alimentação e o início da alimentação do dia seguinte. Os intervalos foram definidos para operar o FLD conforme a rotina usualmente encontrada em uma residência qualquer, isso posto, os horários de alimentação estipulados foram: 8h, 12h, 16h e 20h (horário de Brasília). A taxa máxima de filtração foi de $2,96 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, a qual foi controlada em função da carga hidráulica disponível na unidade. Ao longo do tratamento a taxa de filtração foi reduzida até zerar, no nível mínimo de operação.

O FLD operando em fluxo contínuo foi alimentado por uma caixa d'água de 100 L contendo 75 L de água bruta pelo sistema de alimentação já apresentado. O registro na saída do filtro permitiu controlar a taxa de filtração, dessa forma ela foi mantida constante em $1,22 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, e resultou na filtração de 60 L em 24 h corridas.

O período de operação dos filtros foi de 2 (dois) meses, tendo início em 22 de novembro de 2016 e término em 23 de janeiro de 2017.

Apesar das particularidades de operação de cada FLD, como diferentes taxas de filtração, a comparação entre eles foi realizada em função da duração da carreira de filtração e da qualidade da água produzida diariamente. Os parâmetros de qualidade avaliados e suas frequências são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros avaliados na água de entrada e saída dos FLDs e suas frequências.

Frequência	Parâmetro
Diariamente	Cor aparente, pH, turbidez, temperatura, alcalinidade, densidade óptica e condutividade elétrica.
Semanalmente	Absorbância $\lambda 254$, coliformes totais, <i>Escherichia coli</i> , concentração de microcistina, carbono orgânico total (COT), cor verdadeira e densidade de organismos.
Quinzenalmente	Potencial zeta.

O amadurecimento dos filtros foi avaliado em função da qualidade da água filtrada para os parâmetros supracitados, bem como em função da duração da carreira de filtração.

A manta e a camada superficial do meio filtrante foram analisadas para a determinação dos principais microrganismos presentes no *schmutzdecke*. Para isso foi realizada a raspagem manual da manta utilizando uma espátula plástica e o material obtido da raspagem foi coletado em um béquer. Uma pisseta com água deionizada foi utilizada para auxiliar no procedimento. Após a raspagem, foi realizada a homogeneização manual do material que em seguida foi deixado em repouso por aproximadamente 5 min para sua sedimentação. Com a sedimentação houve a separação dos grãos de areia do material biológico que foi então coletado com uma pipeta Pasteur de plástico. As amostras foram fixadas em uma lâmina com ágar e cobertas por uma lamínula. O microscópio BX51 (*Olympus*, Japão) foi utilizado para captura de imagens dos microrganismos que foram então enviadas para identificação. A identificação dos organismos foi realizada pela Dra. Sandra Yamashiro do Laboratório de Protozoologia do Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, especificamente inserida no grupo de pesquisa da Profa. Regina Maura Bueno Franco. Além da identificação, foi feita a determinação da abundância relativa de cada microrganismo.

A análise da camada superior do meio filtrante foi feita de forma análoga as amostras provenientes da manta. Apenas sua coleta que foi realizada de forma diferente, por meio da raspagem superficial utilizando uma colher de aço inox.

A possível alteração estrutural das mantas foi avaliada utilizando o recurso de microscopia eletrônica por varredura, que permitiu comprar o estado das fibras antes e após o período de operação. As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um

equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição $0,60 \text{ nm s}^{-1}$).

4.7. Ensaios ecotoxicológicos com *Chironomus xanthus*

Os ensaios ecotoxicológicos com larvas de *Chironomus xanthus* foram realizados, sob orientação do Prof. Dr. Juliano José Corbi e auxílio da doutoranda Mayara Caroline Felipe no Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos (LEAA), com o objetivo de determinar se a água filtrada apresentava alguma característica de toxicidade aguda pela presença da microcistina ou contato com o meio filtrante ou material dos FLDs.

Os ensaios se basearam na exposição de organismos-teste a água bruta e águas filtradas provenientes dos dois FLDs e observação e quantificação dos efeitos tóxicos produzidos sobre eles. A criação das larvas utilizadas nos ensaios foi realizada seguindo os métodos de manutenção de Fonseca (1997) e o procedimento adotado com a espécie foi o estabelecido por Strixino e Strixino (1982) e Fonseca (1997).

Para os ensaios foram usadas 6 larvas de IV instar inseridas em 250 mL de amostra, em triplicata, alimentadas no início do teste e mantidas sob iluminação e sem aeração por 96 horas. O controle foi realizado com água destilada. De acordo com o procedimento de Dornfeld (2006), o alimento das larvas consistia de 5mL de uma solução contendo 1,0 L de água deionizada e 5 g de ração para peixe *Tetramin* (*Tetra*, Brasil).

Os testes foram realizados em dois momentos a fim de determinar se o haveria o aumento da toxicidade ao longo da operação. O primeiro ensaio foi realizado com 2 semanas de operação e o segundo com a água filtradas dos filtros no seu último dia de operação. Além do número de larvas viáveis, os parâmetros de pH e condutividade foram analisados no início e no fim dos ensaios.

4.8. Métodos analíticos

4.8.1. Métodos de análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas no decorrer do trabalho, visando averiguar a desempenho do tratamento, foram efetuadas segundo estabelecido em APHA et al (2012).

4.8.2. Concentração de microcistina

A técnica analítica para a quantificação da toxina extracelular foi o ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA) para isso, o kit comercial de placa da Beacon (EUA), com um limite de detecção de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, foi utilizado. As amostras foram tratadas como determinado no manual da dF Tecno-Científica para o kit Beacon Microcistina Placa 20-0068, e a leitura de cor foi feita através em um fluorímetro no comprimento de onda de 450 nm.

4.8.3. Densidade de algas

A densidade de algas foi quantificada com o emprego de uma câmara de Fuchs-Rosenthal que é constituída por 16 áreas com 16 quadrantes cada, totalizando 256 quadrantes. Após a contagem dos indivíduos, no microscópio BX51 (*Olympus*, Japão), em um número predeterminado de quadrantes distribuídos aleatoriamente, a média obtida foi relacionada com o volume de cada área, o que permitiu uma estimativa do número de células de *Microcystis aeruginosa* por mL de amostra.

4.9. Legislação para água de consumo humano

Os resultados obtidos para nos ensaios de filtração em bancada nos FLAs e em escala plena no FLDs foram comparados com os padrões de potabilidade estipulados na Portaria MS 2914/2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) e com os valores recomendados na quarta edição das diretrizes sobre a qualidade da água para consumo humano da Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2017a). Os parâmetros contemplados na Portaria MS 2914/2011, bem como os valores máximos permitidos (VMP) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores máximos permitidos de acordo com a Portaria MS 2914/2011 dos parâmetros avaliados para determinação da qualidade da água filtrada nos ensaios de bancada e em escala plena.

Parâmetro	Valor máximo permitido
Turbidez (filtração lenta)	1,0 uT em 95% das amostras
Cor aparente	15 uH
Microcistinas	$1,0 \mu\text{g L}^{-1(1)}$
Coliformes totais	Ausência em 100 mL
Escherichia coli	Ausência em 100 mL

Nota: ⁽¹⁾ O valor representa o somatório das concentrações de todas as variantes de microcistinas.

Fonte: (Brasil, 2011)

Os parâmetros e valores máximos permitidos contemplados na quarta edição das diretrizes sobre a qualidade da água para consumo humano da OMS (WHO, 2017a) são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores máximos permitidos de acordo com as diretrizes sobre a qualidade da água para consumo humano da OMS dos parâmetros avaliados para determinação da qualidade da água filtrada nos ensaios de bancada e em escala plena.

Parâmetro	Valor máximo permitido
Turbidez (filtração lenta)	< 5,0 uT ⁽¹⁾
Cor aparente	15 TCU ⁽²⁾
Microcistinas	1,0 µg L ⁻¹ ⁽³⁾
Coliformes totais	Ausência em 100 mL
Escherichia coli	Ausência em 100 mL

Nota: ⁽¹⁾ Idealmente <1 NTU, embora isso possa ser difícil em muitos suprimentos, onde o tratamento de água doméstico é necessário para garantir a segurança da água potável. Nesses casos, o objetivo deve ser manter a turbidez abaixo de 5 NTU. (WHO, 2017b); ⁽²⁾ TCU: True Colour Unit; ⁽³⁾ Para microcistina-LR total (extra e intracelular).

Fonte: (WHO, 2017a).

4.10. Análise estatística

Aplicou-se aos resultados dos ensaios de filtração (FLA e FLD) e dos ensaios de adsorção a análise de variância (*analysis of variance* – Anova) com o auxílio do *software* Origin (*OriginLab, EUA*). As análises estatísticas foram realizadas de duas formas: i) entre os dados prévios aos tratamentos e após os tratamentos para determinar se a remoção dos parâmetros de interesse foi estatisticamente significativa; ii) entre os experimentos realizados em diferentes condições (*e.g.* regime de filtração nos FLD e tempo de contato nos ensaios de adsorção) para determinar se as variáveis operacionais resultaram em remoções estatisticamente diferentes. As análises de variância foram realizadas em um intervalo de significância de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do meio filtrante

A caracterização do meio filtrante foi realizada de acordo com o proposto e as curvas granulométricas para a areia fina e grossa são apresentadas nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 - Distribuição granulométrica da areia fina.

Figura 26 - Distribuição granulométrica da areia grossa.

A partir dos dados obtidos com o ensaio granulométrico foi possível determinar o coeficiente de uniformidade (CU). Para a areia fina o coeficiente de uniformidade foi de 1,68 e para areia grossa, 2,63. D_{10} , ou tamanho efetivo, que corresponde a abertura pela qual 10% da massa do material passa, foi de 0,153 para areia fina 0,175 para a areia grossa.

Segundo Di Bernardo *et al.* (1999), o valor recomendado para CU está entre 2 e 5 e para D_{10} , entre 0,15 e 0,30. Considerando as recomendações do autor, a areia grossa apresentou parâmetros dentro dos recomendáveis tanto para a uniformidade (2,63) quanto para o tamanho efetivo (0,175), já a areia fina apresentou uma uniformidade maior do que a indicada (1,68) e um tamanho efetivo no limite do recomendado (0,153). De acordo com JENKINS, TIWARI e

DARBY (2011) o tamanho dos grãos do meio filtrante é um dos mais importantes parâmetros de projeto em um FLD, sendo que sua redução é capaz de aumentar a remoção de bactérias independente do tempo de residência. Os autores recomendam o uso de areia com tamanho efetivo de 0,15 quando a água for destinada para o consumo com o intuito de maximizar a remoção de bactérias e vírus. Kubare e Haarhoff (2010) realizaram um levantamento no qual registraram os valores comuns para designs de filtros lentos de areia e FLDs. Para os filtros lentos de areia o tamanho efetivo mais comum variou entre 0,1-0,3 mm e o coeficiente de uniformidade < 3 . Para os FLDs os tamanhos efetivos mais típicos variam na faixa de 0,15-0,3 mm e os coeficientes de uniformidade entre 1,5-5,0. De acordo com esses valores tanto a areia grossa quanto a fina apresentam-se dentro das faixas de D_{10} e CU recomendadas na literatura para FLDs.

5.2. Caracterização do escoamento dos filtros de laboratório em acrílico (FLA) e dos Filtros lentos em escala domiciliar (FLD)

5.2.1. Caracterização do escoamento dos filtros de laboratório em acrílico (FLA)

5.2.1.1. FLA em operação contínua.

Curvas $F(t)$ e $E(t)$ para os ensaios em triplicata com FLAs contínuos são apresentadas na Figura 27.

A partir da curva $E(t)$ foi possível determinar o tempo de retenção de hidráulica médio, que foi de 352 minutos, e traçar a curva E_θ vs θ a qual foi ajustada aos modelos matemáticos propostos (Figura 28).

Figura 28 – Ajustes das curvas experimentais (E_θ) do FLA contínuo aos modelos matemáticos.

Para a determinação dos parâmetros de cada modelo foram utilizados os valores da variância e da variância adimensional. Esses valores, bem como os valores encontrados para cada parâmetro e os coeficientes de determinação (r^2) para o ajuste a cada modelo, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos matemáticos e r^2 para o ajuste a cada modelo.

Ensaio	σ^2 (min)	σ^2_e (-)	N-CSTR		Pequena Dispersão		Grande Dispersão	
			N	r^2	D/uL	r^2	D/uL	r^2
1	35524,88	0,245	4,09	0,88	0,122	0,909	0,124	0,632
2	36462,38	0,261	3,83	0,90	0,130	0,599	0,133	0,378
3	37877,66	0,418	2,39	0,93	0,209	0,523	0,218	0,187
MÉDIA	36621,64	0,308	3,44	0,91	0,15	0,68	0,16	0,40

σ^2 : variância; σ^2_e : variância adimensional; D/uL: número de dispersão.

Por meio de uma análise da média dos ensaios é possível observar que, apesar de o segundo ensaio ter se ajustado melhor ao modelo de dispersão de pequenas intensidades o modelo N-CSTR obteve o melhor ajuste à média, com r^2 de 0,91. O parâmetro N do modelo indica o número de tanques de mistura perfeita em série que o sistema apresenta, aproximadamente 3 tanques.

5.2.1.2. FLA em operação intermitente

Para os ensaios intermitentes o FLA foi alimentado com os 24 mL da solução salina assim que fosse observado que a coluna d'água atingiu seu nível mínimo, o que ocorria em aproximadamente 30 min. A Figura 29 mostra a curva da concentração do traçador em função do volume de vazios, que é o volume que a água ocupa no filtro (espaço dos poros mais volume do nível de água sobre o meio filtrante), equivalente ao volume de alimentação dos FLA, 24 mL. Por exemplo, um (1) volume de vazio da Figura 29 equivale a saída de 24 mL de água do filtro, ou seja, no volume de vazio igual a zero foi feita a primeira alimentação e no ponto em que o volume igual é um (1) havia sido filtrado 24 mL e foi realizada uma nova alimentação.

Figura 29 – Variação da concentração do traçador em função do volume de vazios do FLA intermitente.

Para os ensaios intermitentes, tanto para os FLAs quanto para o FLDs, não foram feitas as modelagens, pois os ajustes aos modelos propostos não se aplicam para escoamentos em regime transiente. O MDI do FLA intermitente foi de $1,77 \pm 0,1$. De acordo com Elliott *et al.* (2008) um valor de MDI igual à 1 caracteriza um escoamento pistonado ideal enquanto um valor igual a 22 caracteriza um reator de mistura perfeita. O valor encontrado para o Índice de Dispersão de Morril foi próximo à 1, ou seja, o escoamento do FLD intermitente está próximo da idealidade de um reator pistonado ideal. Ademais, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), uma unidade de processo com MDI menor que 2 é classificada como pistonada efetiva (USEPA, 1986).

Além disso, podem ser tiradas algumas informações da Figura 29. É possível observar uma dificuldade na reprodutibilidade do ensaio, pois o comportamento de cada experimento foi relativamente distinto, sendo que os ensaios 1 e 2 foram mais parecidos e o ensaio 3 apresentou um atraso maior para o início da saída do sal e para atingir o ponto de concentração máxima. De forma geral, após a segunda alimentação o sal iniciou sua saída dos filtros e atingiu sua concentração máxima entre a terceira e a quarta alimentação. Para que todo o sal fosse eliminado do filtro foram necessárias aproximadamente 12 alimentações, ou seja, 288 mL.

5.2.2. Caracterização do escoamento dos Filtros lentos em escala domiciliar (FLD).

5.2.2.1. FLD em operação contínua.

As curvas $F(t)$ e $E(t)$ para os ensaios em triplicata com FLDs contínuos são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – FLD: (A) Curva $F(t)$. (B) Curva $E(t)$.

O tempo de retenção de hidráulica experimental médio foi de 417 minutos, 35 minutos maior que o teórico (382 min). A partir da curva E foi traçada a curva E_0 vs θ a qual foi ajustada aos modelos matemáticos propostos (Figura 31).

Os valores de variância e variância adimensional, bem como os valores encontrados para cada parâmetro e os coeficientes de determinação (r^2) para o ajuste a cada modelo, são apresentados na Tabela 13.

Por meio de uma análise da Tabela 13 é possível observar que os ajustes foram ruins, sendo melhor para o modelo N-CSTR, $r^2 = 0,69$, com 6 tanques em série. Esse ajuste não satisfatório pode ter sua origem nas características do traçador e do filtro. A difusividade do traçador pode ter resultado na calda que pode ser observada nas curvas E . Ademais, o design do filtro pode favorecer o surgimento de caminhos preferenciais já que a tubulação de saída é posicionada em um de seus lados, o que pode levar também a formação de uma zona morta no lado oposto. Além desses possíveis motivos para os resultados obtidos, o volume destinado à manutenção de um nível mínimo de água dentro do filtro pode facilitar na difusão do traçador, assim como a região da tubulação de saída prevista para a colocação do adsorvente

Figura 31 – Ajustes das curvas experimentais do FLD contínuo aos modelos matemáticos.

Tabela 13– Parâmetros dos modelos matemáticos e r^2 para o ajuste a cada modelo.

Ensaio			N-CSTR		Pequena dispersão		Grande dispersão	
	σ^2 (min)	$\sigma^2\theta$ (-)	N	r^2	D/uL	r^2	D/uL	r^2
1	30855,21	0,180	6	0,71	0,0899	0,59	0,0906	0,53
2	35977,58	0,215	5	0,67	0,108	0,56	0,109	0,51
3	31921,86	0,175	6	0,69	0,087	0,57	0,088	0,52
MÉDIA	32918,22	0,190	6	0,69	0,09	0,57	0,10	0,52

σ^2 : variância; $\sigma^2\theta$: variância adimensional; D/uL: número de dispersão.

5.2.2.2. FLD em operação intermitente

A Figura 30 mostra a curva da concentração do traçador em função do volume de vazios. O volume de vazios, explanado no item 5.2.1.2, do FLD intermitente foi de 15 L.

Figura 32 – Gráfico da concentração do traçador em função do volume de vazios para o FLD intermitente.

A Figura 30 mostra que a concentração máxima do sal foi atingida aproximadamente ao fim da segunda alimentação. Era de se esperar que o ponto máximo de concentração fosse atingido assim que a segunda alimentação fosse feita, porém as características do traçador (*i.e.*, difusividade) e do meio (*i.e.*, capacidade de adsorver o sal) podem ter sido responsáveis por esse atraso, como foi sugerido para o ensaio contínuo. Analisando o gráfico também pode ser observado que o sal começou a sair um pouco antes de a segunda alimentação ser realizada, esse fenômeno pode ser um indício de caminhos preferenciais. Ademais, foram necessárias quatro alimentações para que a concentração de sal na saída do reator pudesse ser considerada como zero.

O Índice de Dispersão de Morril foi de $1,88 \pm 0,03$. O valor encontrado foi ligeiramente superior à alguns resultados encontrados na literatura como, por exemplo, Elliot *et al.* (2008) que observaram um MDI de 1,3 em ensaios traçadores de degrau em FLDs e Bradley *et al.* (2011) que verificaram um MDI de 1,4 em FLDs comerciais da *HydrAid* (Grand Rapids, EUA). Entretanto, o resultado obtido no presente estudo se aproximou ao verificado por Young-Rojanschi e Madramootoo (2015) que encontraram um valor de MDI de 1,8. Além disso, o MDI obtido caracteriza o escoamento do FLD como pistonado efetivo de acordo com a classificação da USEPA (USEPA, 1986).

5.3. Construção e operação da instalação de cultivo experimental e cultivo da *Microcystis aeruginosa*.

As adaptações realizadas na instalação experimental permitiram a reprodução das condições de cultivo presentes no Laboratório de Ficologia da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, às quais a cepa estava adaptada. A instalação permitiu que os volumes necessários para cada etapa do trabalho fossem cultivados, apesar de alguns contratempos.

As curvas de crescimento para a cepa BB005 foram determinadas nas condições da Fase I. Nas curvas de crescimento, os parâmetros peso seco, cor aparente, turbidez, densidade óptica e densidade de organismos foram quantificados diariamente a partir do dia em que o repique foi realizado até o dia em que a cultura entrou em fase de declínio. O tempo de vida da cultura de *Microcystis aeruginosa*, até a fase de senescência durou, aproximadamente, 27 dias.

O parâmetro mais importante quantificado foi densidade de organismos, o qual permitiu acompanhar a variação do número de células da cianobactéria por mL do meio de cultura em função dos dias. As contagens foram realizadas em câmara de Fuchs-Rosenthal, em triplicata, e o gráfico obtido está na Figura 33.

Figura 33 - Gráfico representativo da variação no número de células de *Microcystis aeruginosa* em função do tempo.

No dia zero (dia do repique) e dias 1 e 2 a cultura se encontrava em fase lag, período no qual os microrganismos se adaptam ao novo meio e o crescimento celular não é observado. A partir do dia 2 foi observado o início da fase de crescimento exponencial que se encerrou aproximadamente no dia 25 onde começou a fase estacionária que durou até o dia 27 nas condições de cultivo às quais a cianobactéria estava exposta. De acordo com as equações

propostas no Item 4.3, a taxa de crescimento (μ) calculada para a cultura de *M. aeruginosa* foi de $0,11 \text{ cél mL}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, ou seja, a cada dia de cultivo acontecia um aumento de 0,11 células por mL de meio. O tempo de duplicação (G) foi de $2,88 \text{ dia}^{-1}$, o que significa que as células se duplicavam a cada 2,88 dias. Miranda (2011) obteve uma taxa de crescimento de $0,38 \pm 0,015 \text{ dia}^{-1}$ no cultivo de *M. aeruginosa* em meio ASM-1 a $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e fotoperíodo de 12 h, mais de três vezes maior que a taxa encontrada no presente estudo. A autora não observou diferença significativa entre cultivos que receberam diferentes intensidades luminosas, variando de 25 a $600 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Silveira (2012), utilizando a mesma cepa do presente estudo (BB005), obteve taxas de crescimento variando entre 0,0 e $1,53 \text{ dia}^{-1}$. O cultivo foi realizado com meio de ASM-1 com fotoperíodo de 12 h, intensidade luminosa de $34 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A variação na taxa de crescimento se deu pela variação do pH e das concentrações de nitrogênio, fósforo e ferro do meio. Os melhores resultados foram obtidos em nos experimentos contendo maior concentração de ferro e fósforo. Os elevados valores de taxa de crescimento (média de $1,31 \text{ dia}^{-1}$), quando comparados ao presente estudo, evidenciam a importância da disponibilidade de nutrientes e do pH ótimo para o desenvolvimento da *M. aeruginosa*. Dentro deste escopo, Lukač & Aegerter (1993) observaram que menores concentrações de ferro levaram a menores taxas de crescimento de culturas de *M. aeruginosa* e estimularam a produção de microcistinas. Dentre outros micronutrientes avaliados, os autores também evidenciaram a necessidade da presença do zinco para obtenção de ótimas taxas de crescimento e também de produção de microcistina. Molica e Azevedo (2009) chamam a atenção para o fato da utilização de diferentes condições de cultivo, cepas e métodos de quantificação possam gerar resultados discrepantes, no que diz respeito a influência de nutrientes (nitrogênio e fósforo) na produção de microcistina, o que também se aplica às taxas de crescimento.

A densidade ótica foi avaliada diariamente (Figura 34), utilizando o espectrofotômetro DR5000 da Hach, em três comprimentos de ondas nos quais a clorofila-a e pigmentos acessórios captam a energia luminosa em organismos fotossintetizantes. A clorofila-a absorve energia nos comprimentos de onda $\lambda 682$ e $\lambda 750$, no $\lambda 750$ a feofitina, um produto da degradação da clorofila-a, também absorve energia. A ficocianina, um pigmento acessório (azul) da família das ficobilinas, é responsável pela absorção de energia no comprimento de onda $\lambda 540$ (MIRANDA, 2011).

Figura 34 - Gráfico da variação da absorbância de amostras da cultura nos comprimentos de onda $\lambda 540$, $\lambda 682$ e $\lambda 750$ em função do tempo.

O acompanhamento da densidade óptica durante os 27 dias de desenvolvimento da cultura foi uma ferramenta útil quando aplicada ao preparo da água de estudo. Uma rápida leitura no espectrofotômetro permitiu estimar a densidade celular da cultura, relacionando as curvas de densidade óptica e de densidade de organismos, o que fez com que o processo de preparo da água de estudo fosse acelerado. O método apresentou bons resultados para medição da densidade ótica do meio de cultura com densidade de organismos elevada permitindo a determinação do volume a ser diluído para obtenção da densidade celular requerida. Porém, depois de diluída, as leituras de absorbância não apresentaram a mesma correlação com a contagem de organismos, fato abordado nos ensaios com FLAs.

Também foi determinada a evolução do peso seco da cultura durante seu ciclo de vida, como mostra o gráfico na Figura 35.

Figura 35 - Gráfico representativo da variação do peso seco da *Microcystis aeruginosa* em função do tempo.

O peso seco da cultura chegou a atingir aproximadamente 450 mg L⁻¹ na fase estacionária. Porém, apesar de fornecer uma informação de interesse, não foi possível admitir que esse peso se refere unicamente às células de *M. aeruginosa*, nem seria prudente correlacionar diretamente o peso seco ao número de organismos ou qualquer outro parâmetro, pelo fato de não se tratar de uma cultura pura.

Para uma caracterização mais completa também foram acompanhados o desenvolvimento da cor aparente e turbidez com o decorrer dos dias. A cor aparente, diferente dos demais parâmetros, atingiu um estado de constância por volta dos dias 11 a 13 (Figura 35). A turbidez se comportou de forma semelhante aos demais parâmetros, atingindo estabilidade por volta do dia 25 e decaimento próximo ao dia 27 (Figura 36). Apesar de serem menos específico para *M. aeruginosa*, a quantificação de cor aparente e turbidez permitem inferir indiretamente ao estado de desenvolvimento da cultura.

Figura 36 - Gráfico representativo da variação da cor aparente da cultura em função do tempo.

Figura 37 - Gráfico representativo da variação da turbidez da cultura em função do tempo.

Como já exposto, é importante ressaltar que na primeira etapa do cultivo as condições de assepsia não permitiram o cultivo de uma cultura pura, esses outros organismos presentes no meio de cultivo, mesmo que em pequena quantidade, podem ter interferido no desenvolvimento da *M. aeruginosa*, influenciando nas curvas de crescimento.

Na Fase II os contratempos foram mais pronunciados, devido à utilização de um aparato mais complexo que envolvia o uso de aeradores, mangueiras de silicone, registros plásticos e bombas de ar. A etapa de operação dos FLDs em escala plana teve de ser adiada devido à dificuldade de manter o cultivo após a mudança método, o que ocasionou um atraso no desenvolvimento das atividades. A principal responsável pela contaminação e inviabilização dos frascos de cultura poucos dias após os repiques foi a aeração por bombas. Foi por tentativa e erro que se conseguiu determinar o volume do frasco e a intensidade de aeração

necessários para que o cultivo prosperasse. O cultivo em 1,5 L de meio apresentou melhor desenvolvimento da cultura de *M. aeruginosa*, frascos com 1,8 L também apresentaram bom desenvolvimento. Observou-se que a aplicação de uma aeração intensa desde o primeiro dia de inoculação fazia com que a cultura não se desenvolvesse, estimasse que pela proliferação de outros organismos. Por outro lado, intensidades de aeração baixas limitavam o crescimento das *M. aeruginosa*. Para contornar esse obstáculo foram realizados testes que comprovaram que a utilização de aeração de baixa intensidade por 7 dias, seguido de aumento na vazão de ar e manutenção de uma maior intensidade a partir do 8º dia proporcionava as condições necessárias para o desenvolvimento da cultura. Esse foi o método adotado durante o cultivo na Fase II. Devido aos desafios apresentados pelo aumento de escala do cultivo e suas consequências não foi possível determinar as curvas de crescimento para o cultivo na Fase II.

A toxicidade da cepa BB005 de *M. aeruginosa* utilizada no presente trabalho foi determinada pelo Laboratório de Toxinas e Produtos Naturais de Algas do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP. A análise foi solicitada pela Msc. Larissa Sene do Laboratório BIOTACE do departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, comprovando a capacidade da cepa de produzir microcistina-LR. O laudo da análise se encontra no Anexo 1.

5.4. Desempenho de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera* como coagulantes naturais em ensaios de bancada

5.4.1. Preparo e caracterização dos coagulantes

Após o preparo dos coagulantes, como descrito no Item Materiais e Métodos a determinação de seu teor de sólidos foi realizada de acordo com o método proposto.

Os resultados obtidos foram lançados em gráficos (Figura 38) para a *Opuntia cochenillifera* e a Tabela 14 apresenta os dados obtidos por regressão linear.

Figura 38 - (a) Gráfico Sólidos Totais (mg) x Massa de *Opuntia cochenillifera* (mg) (b) Gráfico Sólidos Totais Fixos (mg) x Massa de *Opuntia cochenillifera* (mg) (c) Gráfico Sólidos Totais Voláteis (mg) x Massa de *Opuntia cochenillifera* (mg).

Tabela 14 - Teor de sólido (%) para *O. cochenillifera*.

Teor de Sólidos Totais	93,18%
Teor de Sólidos Fixos	16,45%
Teor de Sólidos Voláteis	76,76%

Os coeficientes de determinações (r^2) apresentaram valores próximos a 1, sendo o valor mínimo 0,9629 no gráfico (b) da Figura 38, ou seja, os dados obtidos experimentalmente se ajustam, no mínimo, 96% a regressão linear, indicando que o comportamento da curva se ajusta satisfatoriamente ao modelo matemático. Tal ajuste permite estimar, pelo coeficiente angular da reta, as frações de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) de cada espécie de cacto utilizado como coagulante.

Os resultados para *O. ficus-indica* são apresentados na Figura 39 e Tabela 15.

Figura 39 - (a) Gráfico Sólidos Totais (mg) x Massa de *Opuntia ficus-indica* (mg) (b) Gráfico Sólidos Totais Fixos (mg) x Massa de *Opuntia ficus-indica* (mg) (c) Gráfico Sólidos Totais Voláteis (mg) x Massa de *Opuntia ficus-indica* (mg).

Tabela 15 - Teor de sólido (%) para *O. ficus-indica*.

Teor de Sólidos Totais	98,39%
Teor de Sólidos Fixos	40,84%
Teor de Sólidos Voláteis	57,76%

Para a *O. cochenillifera* os ST corresponderam a 93,18% da massa do cacto, ou seja, a umidade contida no cacto representa 6,82% de sua massa. Já para a *O. ficus-indica* o resultado foi um pouco diferente, mostrando um teor de umidade menor, 1,61%. As porcentagens de SFT e SVT são o que mais diferencia as espécies, para os Sólidos Totais Fixos a *O. cochenillifera* apresentou uma fração de 16,45% enquanto a *O. ficus-indica* 40,84%, consequentemente, a porcentagem de SVT para a *O. cochenillifera* foi maior que e a da *O. ficus-indica*, 76,76% e 57,76%, respectivamente. Jigar *et al.*, (2011) realizaram a caracterização do teor de sólidos da *O. ficus-indica*, obtendo 78% de sólidos totais voláteis,

diferente dos 57,76% obtidos no presente estudo, contudo, muito parecido com os valores obtidos para *O. cochenillifera* (76,76%). Belay (2016), obteve valores de sólidos voláteis entre 69,2 e 80,8% em amostras de *O. ficus-indica*, o autor observou maior teor de sólidos voláteis em plantas mais jovens (<1 ano) e os menores teores em plantas mais velhas (3 anos). Rodriguez-Felix e Cantwell (1987), já haviam observado mudanças nas características dos cladódios em função da idade da planta. Além disso, as características dos cladódios também dependem da estação do ano em que são coletados, como observado por Retamal, Durán e Fernández (1987). Esses fatores, idade e estação, dificultam a comparação dos resultados com a literatura e podem ter sido os responsáveis pela dificuldade em reproduzir os resultados obtidos em ensaios em diferentes épocas do ano, como apresentado no item 5.4.3.

Apesar de não ter disso determinada a fração de proteínas presentes em cada espécie, responsáveis pela ação coagulante em coagulantes naturais (BODLUND, 2013), é de se esperar que o maior teor de sólidos voláteis seja indicativo de maior teor de proteínas. Ademais, um maior teor de sólidos voláteis é indicio de maior biodegradabilidade (JIGAR et al., 2011), fator importante na escolha de um coagulante natural.

Por meio de análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) obteve-se a Figura 40, que apresenta as bandas de intensidade de transmitância de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera*. Como é possível observar na Figura 40, as bandas para ambas as espécies se deram nos mesmos comprimentos de onda, com a *O. cochenillifera* apresentando bandas de maior intensidade. Os grupos funcionais identificados por meio da análise Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para ambas as Cactáceas, são apresentados na Tabela 16.

Figura 40 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera*.

Tabela 16 – Possíveis grupos funcionais correspondentes às bandas detectadas por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera*.

Faixa de comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3600-3200	OH associado
2960-2850	C-H alifáticos
1740-1720	C=O de aldeídos
1700-1630	C=O de amidas
1560-1350	NO ₂
1590-1550	NH ₂
1390-1370	CH ₃
1300-1050	C-O de ésteres
1200-1050	-O de álcoois e fenóis
1060-1040	S=O (sulfóxido)
840-790	R ₂ C=CHR
790-730	Grupos etila e propila

Segundo Farinella, Matos e Arruda (2007), a banda no comprimento de onda 1079 cm⁻¹ está relacionada a estrutura ligninosa das plantas. A banda na região do comprimento de onda 1735 cm⁻¹, presente em ambas as cactáceas, é referente à presença do ácido galacturônico (LI

et al., 2007), composto diretamente relacionado com o potencial coagulante de *Opuntia* spp. (Miller *et al.*, 2008).

De acordo com Rojas-Molina *et al.* (2015), as bandas nas regiões de comprimento de onda 1625, 1312 e 750 cm^{-1} são devidas à presença de oxalato de cálcio monohidratado (*whewellite*), também foi evidenciada na análise das amostras por difração de raio-x e que pode ser observada no difratograma apresentado na Figura 41. Oxalato de cálcio monohidratado também foi observado em *Opuntia ficus-indica* em análises de difração de raio-x realizadas por Contreras-Padilla *et al.* (2015) e Rojas-Molina *et al.* (2015) e é caracterizado, segundo Contreras-Padilla *et al.* (2015) por dois picos característicos em 14-15 e 24-25°. Apesar da existência de coagulantes a base de cálcio (*e.g.* hidróxido de cálcio), não foram encontrados estudos relacionando sua presença na estrutura das cactaceas com o potencial coagulante. Entretanto, a presença de cálcio pode ser uma vantagem por ser um fator nutricional importante (ROJAS-MOLINA *et al.*, 2015).

Figura 41 - Difratograma de *Opuntia ficus-indica* e *Opuntia cochenillifera*.

Além do oxalato de cálcio, foi identificado o sulfato de dextroanfetamina em ambas as espécies. Também pode se notada a presença de carbonato de cálcio na amostra de *O. ficus-indica*, observado também por Rojas-Molina *et al.* (2015) e caracterizado pela presença de picos em 29-30, 39-40 e 45-50°. O difratograma da *O. ficus-indica* também apresentou picos nos ângulos característicos à presença de cianeto de potássio, composto que, apesar de ser tóxico, está presente em diversas plantas, como na mandioca (BORGES; FUKUDA;

ROSSETTI, 2002). Não foi determinada a concentração da toxina nos coagulantes, entretanto, em ensaios ecotoxicológicos realizados pelo grupo de pesquisa de Biofiltros do Latar, a água coagulada com extrato em pó de *Opuntia* sp. não apresentou toxicidade para larvas de *Chironomus xanthus*.

5.4.2. Ensaios de Jarteste

Os diagramas de coagulação para os ensaios com ambos os coagulantes, *O. cochenillifera* e *O. ficus-indica* são apresentados nesta sessão, a eles foram atribuídos eixos extras que correlacionam a dosagem dos coagulantes com suas respectivas massas de sólidos totais voláteis (STV). Além do eixo extra, a adição de curvas de isso-eficiência, linhas tracejadas que delimitam valores chave para os parâmetros, permitem que os diagramas sejam mais informativos. Em alguns casos a eficiência de remoção nos ensaios foi negativa porque, ao se tratar de uma água limpa que recebeu apenas a cultura de *M. aeruginosa*, os valores iniciais de cor aparente e turbidez eram reduzidos e a adição do coagulante resultou em uma água tratada com valores maiores que os iniciais. Os dados apresentados por Miller *et al.*, (2008) indicaram que para águas com baixa turbidez a aplicação de *Opuntia* spp. pode resultar em valores de turbidez maiores que os iniciais. Esse resultado foi obtido para uma água com turbidez inicial de aproximadamente 50 NTU e pH 9,8, e uma dosagem de mucilagem de *Opuntia* spp. de 20 mg L⁻¹.

Se faz importante ressaltar que, pelo preparo da água de estudo ter se baseado unicamente na densidade de organismos, na temperatura (25±2°C) e no pH, os valores de cor aparente e turbidez não foram fixados, o que levou a variações desses valores de um ensaio para outro.

Outro ponto ao qual se deve chamar a atenção foi a utilização de uma cultura de *M. aeruginosa* comprada do Prof. Dr. Armando A. H. Vieira do Laboratório de Ficologia do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) na realização de parte dos ensaios. Os ensaios de Jarteste com *O. cochenillifera* em valores de pH maiores que 7 foram realizados com a cultura comprada, já o restante dos ensaios foi executado com a cultura cultivada pelos motivos já explanados. Dessa forma, apesar de ter-se mantido as condições de cultivo mais semelhantes possíveis às encontradas no Laboratório de Ficologia da UFSCar, uma ressalva deve ser feita quanto a comparação dos resultados obtidos para as diferentes culturas, uma vez que elas podem ter apresentado diferenças em sua constituição, principalmente no que diz respeito a sua assepsia.

Para melhor interpretação dos resultados, os diagramas serão apresentados agrupados em função do parâmetro avaliado para cada cacto. A Figura 42 mostra os resultados para remoção de turbidez par aos ensaios com *O. cochenillifera* nas velocidades de sedimentação 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

As curvas de isso-eficiência para os diagramas de turbidez delimitam os testes que apresentaram turbidez remanescente menor ou igual a 10 NTU e menor ou igual a 5 NTU, como mostra a legenda da Figura 42. As curvas de isso-eficiência que delimitam valores menores ou iguais a 10 NTU estão distribuídas de forma aleatória nos gráficos, ao contrário das curvas para 5 NTU que se concentram nos valores de pH mais distantes da neutralidade. Isso porque a turbidez inicial média dos ensaios foi de $7,31 \pm 2,62$ NTU, ou seja, ainda que a aplicação do cacto tenha causado aumento da turbidez, resultando em porcentagens de remoção negativas, alguns valores ainda permaneceram abaixo de 10 NTU.

O melhor resultado obtido para a eficiência de remoção de turbidez utilizando a *O. cochenillifera* foi para a dosagem de 5mg L⁻¹ de coagulante em pH 11,29, sendo as porcentagens de remoção de 71,4% para Vs de 0,25 cm min⁻¹ min, 62,5% para Vs de 0,5 cm min⁻¹ e 41,2% para Vs de 1,0 cm min⁻¹.

Figura 42 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de turbidez, em porcentagem, para o coagulante *O. ficus-indica* e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$, (B) $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ e (C) $V_s = 0,25 \text{ cm min}^{-1}$. Parâmetros de mistura: Gr Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta = 30 min.

A Figura 43 apresenta os diagramas de coagulação para remoção de turbidez utilizando a *O. ficus-indica*.

As curvas de isso-eficiência para os diagramas foram delimitadas para os valores de turbidez menores ou iguais a 10 NTU e menores ou iguais a 8 NTU, como visto na legenda da Figura 17. Optou-se por determinar os valores de turbidez de forma diferente da feita para *O. cochenillifera* devido à ausência de resultados de turbidez remanescente menores que 5 NTU.

Para a remoção de turbidez, a *O. ficus-indica* apresentou melhores resultados nas extremidades do espectro de pH, assim como a *O. cochenillifera*. O melhor desempenho observado foi de 40,0% de remoção quando em pH 11,39, com dosagem de 30mg L⁻¹ para Vs de 0,25 cm min⁻¹. Para as demais velocidades de sedimentação os melhores resultados foram 38,2% com as dosagens de 20 mg L⁻¹ em pH 11,39 para Vs de 0,5 cm min⁻¹ minutos, e 31% para 50mg L⁻¹ em pH 11,39. Os valores iniciais de turbidez foram, em média, 11,04±1,76 NTU.

A Figura 44 apresenta os diagramas de coagulação para remoção do parâmetro cor aparente para os ensaios com a *O. cochenillifera*.

Figura 43 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de turbidez, em porcentagem, para o coagulante *O. ficus-indica* e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) = 1,0 cm min⁻¹, (B) V_s = 0,5 cm min⁻¹ e (C) V_s = 0,25 cm min⁻¹. Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300s⁻¹, Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30s⁻¹ e Tempo de mistura lenta = 30 min.

Figura 44 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de cor aparente, em porcentagem, para o coagulante *O. cochenillifera* e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) = 1,0 cm min⁻¹, (B) V_s = 0,5 cm min⁻¹ e (C) V_s = 0,25 cm min⁻¹. Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300s⁻¹, Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30s⁻¹ e Tempo de mistura lenta = 30 min.

A cor aparente inicial média dos ensaios foi $19,13 \pm 5,73$ uH e os melhores foram em pH ácido ou alcalino, sendo o melhor resultado obtido para a dosagem de 5 mg L^{-1} em pH 11,29, estas mesmas condições apresentaram melhor remoção de turbidez. O ponto ótimo encontrado apresentou remoções de 72,1, 67,0 e 84,8% para as velocidades de sedimentação de $1,0 \text{ cm min}^{-1}$, $0,5 \text{ cm min}^{-1}$ e $0,25 \text{ cm min}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 45 apresenta a o diagrama de coagulação para cor aparente com o uso da *O. ficus-indica*. As curvas de isso-eficiência para o presente ensaio foram delimitas em menor ou igual a 15 uH e menor ou igual a 20 uH.

Os resultados dos ensaios com o coagulante *O. ficus-indica* não apresentaram elevadas remoções de cor quando comparados aos ensaios com a *O. cochenillifera*, semelhante para resultados de turbidez. A melhor porcentagem de remoção não passou de 45,2% encontrado para a dosagem de 20 mg L^{-1} , em pH 11,39 e Vs igual a $0,5 \text{ cm min}^{-1}$. Para as outras velocidades de sedimentação, a maior eficiência de remoção foi 43,0% para Vs igual a $0,25 \text{ cm min}^{-1}$, com a dosagem de 20 mg L^{-1} em pH 11,39, e 43,4% para Vs de $1,0 \text{ cm min}^{-1}$, para dosagem de 5 mg L^{-1} em pH 3,15.

De modo geral, os resultados de ambos os parâmetros mostraram eficiência superior da *O. cochenillifera*. Entretanto, os valores iniciais dos parâmetros avaliados, cor aparente e turbidez, foram superiores nos ensaios com *O. ficus-indica*, o que pode ter influenciado na eficiência do processo. Os resultados obtidos por Fedala *et al.* (2015) evidenciam a importância dessa relação entre valores iniciais dos parâmetros e a eficiência de remoção, segundo os autores, a turbidez inicial da água influenciou no tratamento com $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de mucilagem de *Opuntia* spp. em água com turbidez inicial média de 4,5 NTU e pH 7,9, sendo relacionada à variação nas eficiências de remoção, entre 73% e 89%.

Figura 45 - Diagrama de coagulação demonstrando a eficiência de remoção de cor aparente, em porcentagem, para o coagulante *O. cochenillifera* e (A) Velocidade de sedimentação (V_s) = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$, (B) $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ e (C) $V_s = 0,25 \text{ cm min}^{-1}$. Parâmetros de mistura: Gradiente de mistura rápida = 300 s^{-1} , Tempo de mistura rápida = 1 min, Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} e Tempo de mistura lenta = 30 min.

Os resultados para os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação corroboram com o obtido no ensaio de sólidos realizado com os cactos, onde a *O. cochenillifera* apresentou um teor de sólidos voláteis maior que a *O. ficus-indica*. Um elevado teor de sólidos voláteis pode estar diretamente relacionado com uma melhor atividade coagulante, uma vez que proteínas de cadeia longa são apontadas como agentes coagulantes em coagulantes naturais (CARVALHO, M. J. H., 2008; THEODORO et al., 2013). A presença superior de compostos voláteis, *i. e.* orgânicos, por outro lado também pode ser o responsável pelo maior acréscimo dos parâmetros à água de estudo. Dentre os episódios em que isso foi observado a *O. ficus-indica* apresentou acréscimos de cor e turbidez menores que a *O. cochenillifera* que chegou a atingir um aumento de 136% enquanto o máximo registrado para a *O. ficus-indica* foi de 54%.

Em relação ao pH de coagulação, quase a totalidade dos melhores resultados foram obtidos em valores de pH elevados, fato relatado na literatura (MILLER et al., 2008; ZHANG et al., 2006). A necessidade do ajuste de pH para faixas tão extremas é um fator limitante para a aplicação dos coagulantes naturais propostos no pré-tratamento da água afluyente aos FLDs devido à complexidade que isso trataria para a operação do sistema.

Comparando os diagramas para um mesmo parâmetro, é possível observar que os tempos de sedimentação não apresentaram um comportamento definido, ou seja, para o mesmo jarro um maior tempo de sedimentação não resultou necessariamente uma maior porcentagem de remoção. O fato de os coagulantes serem relativamente semelhantes leva à conclusão de que a *M. aeruginosa* desempenha um papel mais importante nas características estruturais dos flocos obtidos, que foram leves e frágeis. De fato, flocos contendo algas e cianobactérias demonstram tendência a flotar devido à presença de vacúolos no interior das células. A literatura conta com registros da tendência à flotação para flocos com *M. aeruginosa* (GONZALEZ-TORRES et al., 2014; PEREZ, 2008; TEIXEIRA; ROSA, 2006b). Todavia, essa complicação não inviabiliza o processo proposto, pois o tratamento visa a posterior filtração da água, o que removeria os flocos em suspensão.

Uma fotografia tirada durante um ensaio com pH básico é mostrada na Figura 46. Observa-se que os flocos formam filamentos alongados, como descrito por Miller *et al.*, (2008) que, em ensaios com mucilagem de *Opuntia* spp. em água contendo caulinita, identificaram a formação de flocos finos e longos, formados nos primeiros momentos da mistura rápida (aproximadamente 335 rpm) e que cresceram em tamanho e circunferência na etapa de mistura lenta. No presente estudo entretanto, a observada fragilidade dos flocos

limitou seu crescimento, aumentando até o ponto em que os choques entre os filamentos fizessem com que eles se rompessem ao invés de se aglutinarem em flocos maiores.

Figura 46 - Foto para exemplificação da macroestrutura dos flocos em pH básico.

A fragilidade observada dos flocos da cianobactéria foi descrita por Gonzalez-Torres *et al.* (2014) em estudo que avaliou as propriedades físicas dos flocos de *M. aeruginosa* produzidos pela coagulação com sais metálicos. Os autores observaram decréscimo de até 18% no tamanho dos flocos durante a mistura lenta (45 rpm por 60 min) em ensaios realizados em água com aproximadamente $8,5 \times 10^5$ cél mL⁻¹ de *M. aeruginosa* em pH 6 e 7 com dosagens máximas de 10mg L⁻¹ de cloreto férrico e sulfato de alumínio.

Além de filamentosos e frágeis, os flocos apresentaram tendência à flotar como também foi observado em flocos de *M. protocystis* coagulados com um extrato salino de sementes de *Moringa oleífera* por Camacho *et al.*, (2015). Os autores utilizaram dosagens ótimas de 175 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ para as densidades celulares de 10^6 e 10^7 cél mL⁻¹, respectivamente, em pH 7. Camacho *et al.*, (2015) obtiveram remoção de cor entre 86,33 a 94,12%, remoção de turbidez entre 81,10 a 91,11% e remoção de *M. protocystis* entre de 65 a 92,10%. O tratamento não foi considerado completo e foi recomendado o uso de outras técnicas em conjunto com o processo de C/F/S. A tendência à flotar dos flocos está diretamente relacionada à presença de vacúolos no interior das células das cianobactérias que lhes confere flutuabilidade (NAKAMURA; ADACHI; SUZUKI, 1993)

A água de estudo, constituída apenas pela cultura de *M. aeruginosa* inoculada na água limpa do poço EESC-USP, apresentou células de cianobactéria na forma isolada, o que foi constatado durante a contagem dos organismos. Segundo Teixeira e Rosa (2006), o estado de colônia no qual a *M. aeruginosa* se encontra na natureza é de difícil reprodução em laboratório. A presença de células isoladas pode ser considerada o pior cenário para o

tratamento proposto, pois, devido às maiores dimensões, colônias seriam mais facilmente removidas.

5.4.3. Otimização de parâmetros dos ensaios de Jarteste

Após a análise dos diagramas de coagulação, que permitiram a determinação do melhor coagulante e suas condições ótimas de pH e dosagem (*O. cochenillifera* em dosagem de 5,0 mg L⁻¹ e pH aproximadamente 11), foram realizados ensaios para otimização dos parâmetros de mistura das etapas de coagulação e floculação e os parâmetros de sedimentação, de acordo com a metodologia citada no Item 4.4.7.2. A água de estudo foi preparada de forma análoga à utilizada nos ensaios para a determinação dos diagramas de coagulação. Os resultados obtidos são apresentados em gráficos de colunas e as linhas tracejadas indicam os valores recomendados para filtração lenta, correspondente a uma frequência de ocorrência de 95%, indicados em Di Bernardo e Dantas (2005) correspondentes a 10 NTU para turbidez e 5 uH para cor.

Durante a realização dos ensaios de otimização foram constatados alguns obstáculos. Os resultados obtidos nos ensaios de Jarteste para *O. cochenillifera* em seu ponto ótimo não foram novamente reproduzidos, fato esse creditado às diferenças nas características das culturas de *M. aeruginosa* adquirida e cultivada no laboratório e nos possíveis efeitos da sazonalidade sob os coagulantes. Para título de comparação e reforço desse obstáculo experimental, foram adicionados os resultados obtidos nos primeiros ensaios de Jarteste - Gmr 300s⁻¹* - aos gráficos de otimização do gradiente de mistura rápida. É notável a diferença entre os resultados para o mesmo ensaio, porém, tal discrepância não se pode creditar com precisão à determinado fator ou outro.

Conforme proposto, o primeiro parâmetro otimizado foi o gradiente de mistura rápida (Gmr). Os gráficos com os resultados para cor aparente e turbidez se encontram nas Figuras 47 e 48.

Figura 47 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente ensaio de otimização do Gmr.
Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Tempo de mistura rápida = 1 min;
Gradiente de mistura lenta = 30s⁻¹; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação=
1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

Figura 48 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização do Gmr. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30s⁻¹; Tempo de mistura lenta= 30 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação= 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

Observando os gráficos é de fácil percepção que o Gmr originalmente escolhido – 300s⁻¹ - apresentou os piores resultados dentre os demais, pode-se inferir que uma maior agitação – Gmr 400s⁻¹ – levaria a uma melhor dispersão do coagulante e homogeneização da água

ocasionando o melhor resultado, porém essa hipótese não justifica o porquê de uma mistura mais lenta – $Gmr\ 200s^{-1}$ – também ter ocasionado resultados melhores.

Em relação à lise celular ocasionada pela intensidade da agitação, Chow *et al.* (1998), (CHOW *et al.*, 1998) não observaram sinais de rompimento de células de *M. aeruginosa* em ensaios de bancada em equipamento de jarteste para gradientes de mistura entre 20 e $550\ s^{-1}$ e tempos de contato entre 5 minutos a 4 horas, o que permite inferir, pelos gradientes de mistura e tempos de contato avaliados no presente estudo, que a mistura rápida não tenha ocasionado a lise das células.

A partir dos resultados obtidos, admitiu-se como melhor $Gmr\ 400s^{-1}$, destaca-se que o resultado de $300s^{-1}$ * não foi selecionado, pois não pôde ser reproduzido no ensaio com a nova suspensão de *M. aeruginosa*. Maiores velocidades de mistura não foram avaliadas uma vez que o projeto prevê que o procedimento seja realizado manualmente pelo operador do FLD. Dessa forma, ainda que gradientes de mistura mais elevados pudessem se mostrar mais favoráveis, sua aplicação dentro do escopo do projeto seria inviável.

Com o Gmr fixado em $400s^{-1}$, foram realizados ensaios para a otimização do Tmr . Os resultados para cor aparente e turbidez são apresentados nas Figuras 49 e 50.

Figura 49 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Tmr . Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = $5\ mg\ L^{-1}$; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = $400s^{-1}$; Gradiente de mistura lenta = $30s^{-1}$; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidades de sedimentação = $1,0\ cm\ min^{-1}$, $0,5\ cm\ min^{-1}$ e $0,25\ cm\ min^{-1}$.

Figura 50 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização do Tmr. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400s⁻¹; Gradiente de mistura lenta = 30s⁻¹; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹

O melhor resultado para ambos os parâmetros se manteve o originalmente determinado, 60s. Aqui também vale ressaltar que a utilização de tempos maiores, assim como gradientes de misturas maiores, dificultariam sua realização manual.

Fixados Gmr e Tmr, a próxima etapa foi a otimização do Gml. Assim como para Gmr foram testados um gradiente maior – 40s⁻¹- e um menor – 20s⁻¹- que o original -30s⁻¹, os resultados são apresentados nas Figuras 51 e 52.

No processo de formação dos flocos, que acontece durante a mistura lenta, a velocidade da agitação é um ponto crítico e delicado, pois uma velocidade muito rápida pode ocasionar um choque muito violento entre os flocos, fazendo com que eles se quebrem ao invés de se agruparem. Esse comportamento foi observado para os flocos de *O. cochenillifera* que, como previamente abordado, demonstraram-se ser leves e frágeis. Por outro lado, uma mistura muito lenta reduz a eficiência do processo por reduzir o número de choques entre as moléculas do meio, levando a flocos menores e em menor quantidade. Esses são alguns dos motivos que podem justificar o fato de, como é possível observar nos gráficos, os melhores resultados serem para Gml de 30 s⁻¹.

Figura 51 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Gml para tempos de sedimentação de 7, 14 e 28 minutos. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

Figura 52 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização de Gml. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Tempo de mistura lenta= 30 min; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

O Tml foi otimizado na etapa seguinte, com todos os parâmetros anteriores fixados em seus valores ótimos. Para o Tml, originalmente de 30 min, foram testados tempos de 10min, 20 min e 40 min e os resultados são apresentados nas Figuras 53 e 54.

Figura 53 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização de Tml. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s⁻¹; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

Figura 54 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização de Tml. Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s⁻¹; Velocidades de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹, 0,5 cm min⁻¹ e 0,25 cm min⁻¹.

Para o tempo de mistura lenta encontrou-se um cenário semelhante ao do Gml, onde um tempo muito extenso de agitação levou a quebra dos flocos pelo excesso de colisões e uma mistura muito curta não possibilitou o número de colisões necessárias para que se formassem flocos com peso suficiente para sedimentarem. Analisando os dados obtidos o tempo ótimo para a mistura lenta foi o de 30 min.

Por fim, o último parâmetro a ser otimizado foi a velocidade de sedimentação, os valores escolhidos foram $0,12 \text{ cm min}^{-1}$, $0,1 \text{ cm min}^{-1}$ e $0,002 \text{ cm min}^{-1}$, correspondentes a tempos de sedimentação 60 min, 70min e 420 min, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 55 e 56.

Figura 55 - Gráfico com resultados para remoção de cor aparente do ensaio de otimização da velocidade de sedimentação (V_s). Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L^{-1} ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min.

Figura 56 - Gráfico com resultados para remoção de turbidez do ensaio de otimização da velocidade de sedimentação (V_s). Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L^{-1} ; pH 11,3; Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min.

Os melhores resultados podem ser observados para as velocidades de sedimentação de $0,002 \text{ cm min}^{-1}$, porém, a redução nas unidades de cor aparente e turbidez são significantes se comparadas aos menores tempos, portanto não é vantajoso utilizar um tempo de sedimentação tão extenso como sete horas, se for considerada a relação custo/benefício. Ademais, como já mencionado, os tempos de sedimentação não influenciam muito na eficiência de remoção por se tratarem de flocos muito leves, dessa forma, para a redução do tempo despendido para o tratamento da água, fator importante quando se considera o objetivo mais amplo do projeto, o tempo de sedimentação selecionado foi o de 7 min.

Em suma foram determinados como parâmetros ótimos: i) $G_{mr} = 400 \text{ s}^{-1}$ (equivalente a 244 rpm); ii) $T_{mr} = 60 \text{ min}$; iii) $G_{ml} = 30 \text{ s}^{-1}$ (equivalente a 40 rpm); iv) $T_{ml} = 30 \text{ min}$; e (v) $V_s = 1,0 \text{ cm min}^{-1}$ (equivalente a 7 min). Essas condições foram aplicadas nos ensaios de bancada com kit de filtros de laboratório.

A literatura carece de um consenso quanto aos parâmetros operacionais dos ensaios de bancada com *Opuntia* spp. com valores variados sendo aplicados sem justificativa. Como exemplo, Shilpa *et al.*, (2012) obteve 89,03% de remoção de turbidez em águas naturais com turbidez inicial de 83 NTU aplicando 20 mg L^{-1} de extrato em pó da *Opuntia ficus-indica*. Os autores definiram para os ensaios mistura rápida de 100 rpm por um minuto, mistura lenta de 30 rpm por 10 min e 20 min de tempo de sedimentação. Por outro lado, Miller *et al.*, (2008) obteve uma remoção entre 92 e 99% de turbidez aplicado diversos preparados de *Opuntia*

spp., dentre eles mucilagem, pó e o cladódio *in natura*. As águas de estudo avaliadas tinham valores iniciais de turbidez baixo (0–125 NTU), médio (125–250 NTU) e elevado (250–375 NTU). Os melhores resultados foram obtidos em pH 10. As condições utilizadas pelos autores foram 335 rpm por 1 min para mistura rápida e 35 rpm por 45 min para mistura lenta (não foi determinado o tempo de sedimentação). Entre estudos que avaliaram a eficiência de cactáceas como coagulantes e utilizaram parâmetros de mistura próximos aos ótimos encontrados no presente trabalho estão Fedala *et al.* (2015) e Nougbodé *et al.* (2013). Fedala *et al.* (2015) alcançaram residual de turbidez entre 0,5 e 1,2 NTU a partir da água de um reservatório com turbidez inicial de 4,5 NTU. O autores utilizaram uma mucilagem extraída de *Opuntia fiscu-indica*, o melhor resultado foi obtido com uma dosagem de 0,2 mg L⁻¹. A mistura rápida foi realizada à 200 rpm durante 1 min, a mistura lenta à 45 rpm por 30 minutos e o tempo de sedimentação foi de 1 hora. Nougbodé *et al.* (2013) observaram remoção de turbidez entre 89% e 93% e de cor aparente entre 4% e 15% utilizando a mucilagem de *Opuntia dillenii*. A água de estudo apresentava elevado valor de turbidez, variando entre 186 NTU e 418 NTU. Os parâmetros de mistura aplicados nos ensaios de bancada foram: mistura rápida à 160 rpm por 2 minutos, mistura lenta à 40 rpm por 30 minutos e tempo de sedimentação de 1 hora.

5.4.4. Ensaios de Jarreste com kit de filtros de laboratório em acrílico

Com os parâmetros otimizados para os ensaios de Jarreste, foram realizados ensaios de coagulação/floculação/sedimentação em bancada, com o coagulante *Opuntia cochenillifera*, seguidos por filtração com filtros de laboratório em acrílico. Os ensaios de filtração duraram o tempo necessário para que os filtros atingissem suas carreiras de filtração.

5.4.4.1. Ensaios com FLA em fluxo contínuo

Os experimentos com FLAs contínuos foram realizados em duplicata. Os resultados para os ensaios com coagulante são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17– Resultados das análises para o ensaio com coagulante em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; Gradiente de mistura

rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração = $1,22 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

		AE		Água decantada		Água filtrada		
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Remoção (%)
pH		11,30	0,03	9,46	0,16	9,65	0,54	-
pZ (mV)		-25,45	7,16	-23,88	11,65	-26,78	8,01	-
Cor aparente (uH)		27,80	0,85	11,90	4,53	5,65	4,45	79,68
Cor verdadeira (uH)		0,42	0,59	0,65	0,85	1,48	0,38	-254,00
Turbidez (NTU)		11,40	0,00	5,34	0,78	2,38	1,39	79,15
COT (mgC L⁻¹)		4,27	1,50	10,01	0,55	5,95	2,40	-39,23
Temperatura (°C)		24,50	0,71	24,25	0,96	24,50	0,58	-
Absorbância 254 nm		0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	-181,82
Alcalinidade (mgCaCO₃ L⁻¹)	Parcial	174,18	8,31	159,62	7,81	137,98	7,70	-
	Total	186,74	7,93	191,95	6,30	161,89	8,62	-
Densidade de organismos* (cél mL⁻¹)		2,67x10 ⁵	4,54x10 ⁴	2,23x10 ⁵	1,91x10 ⁵	5,64x10 ⁴	6,62x10 ⁴	78,88
Microcistina (µg L⁻¹)		22,342	0,205	4,838	0,183	5,409	0,174	75,79
Coliformes totais (UFC/100ml)		77,50	36,06	7,25	1,71	16,75	23,07	78,39

*Densidade de células de *Microcystis aeruginosa*; AE: água de estudo.

Alguns parâmetros foram maiores para a água filtrada que para a água bruta, segundo os dados da Tabela 14, como foi o caso da cor verdadeira, do carbono orgânico total (COT) e da absorbância em 254 nm, todos relacionados à presença de matéria orgânica em solução. Dois fatores podem ser os principais responsáveis, o primeiro foi a adição do coagulante natural e o segundo foi o desenvolvimento das cianobactérias no interior do filtro, que foi possível devido à translucidez das estruturas de acrílico dos FLAs, o que permitiu a passagem da radiação solar e a consequente manutenção da atividade biológica. Foi possível observar a formação de um biofilme sob a manta que pode ser visto na Figura 57. Não foi realizada nenhuma análise na manta ou no meio filtrante com o intuito de verificar a composição da biocamada. Porém, era esperado que fosse formado em sua maior parte por células de *M. aeruginosa*, uma vez que, sua presença foi constatada desde o início do tratamento.

Figura 57 - Camada de microrganismos retidos na superfície do meio filtrante.

A formação da biocamada no topo da camada filtrante mostrada na Figura 57 aconteceu, em diferentes intensidades, para todos os ensaios, independente do uso de coagulante ou do regime de operação dos filtros. Isso levou à adoção do uso de duas camadas de manta de feltro na operação dos FLDs em escala plena.

A remoção da densidade de células foi em média de 78,88% ($1,879 \text{ Log}_{10}$) e de microcistina 45,40%. Apesar da redução da concentração de microcistina, o residual na água filtrada foi mais de 5 vezes maior que o valor máximo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ permitido na Portaria MS 2914/2011 (Brasil, 2011), mesmo valor recomendado pelas diretrizes da OMS (WHO, 2017a).

A remoção das células foi realizada exclusivamente pelo processo de filtração, pois ao observar a densidade celular na água decantada, é possível constatar que não houve variação em relação à água de estudo, ou seja, o processo de coagulação/floculação/sedimentação não apresentou influência sob sua remoção. A tendência à flotação dos flocos pode ter levado a baixa eficiência na remoção das células após a sedimentação, o que já era previsto.

Salati (2010) por sua vez, encontrou melhor desempenho em filtros lentos em escala piloto não amadurecidos, indicando que a adsorção na areia do meio filtrante pode apresentar efeito significativo no tratamento de águas com *M. aeruginosa* e microcistina por filtração lenta. Segundo Grutzmacher *et al.*, (2002), para filtração lenta convencional, a remoção tanto das células de *M. aeruginosa* quanto da microcistina é influenciada primordialmente pelo desenvolvimento da camada biológica, sendo o efeito de adsorção em areia considerado insignificante.

A redução da densidade óptica nos comprimentos de onda da clorofila e dos pigmentos auxiliares da *M. aeruginosa*, prevista como possível medida indireta de sua remoção, foi quantificada ao decorrer do experimento. Para a determinação da concentração limite de quantificação do equipamento (0,01 unidade de absorvância), o inóculo da cianobactéria foi diluído em diferentes proporções que foram submetidas à leitura de absorvância nos comprimentos de onda propostos e à contagem de organismos para determinação da densidade celular. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resposta da absorvância para diferentes densidades de organismos.

Fração de Diluição	Densidade de Organismos	Absorvância (unidade de absorvância)					
		540 nm	575 nm	615 nm	650 nm	682 nm	750 nm
0,02	4,29E+05	0,157	0,143	0,145	0,141	0,152	0,119
0,015	1,94E+05	0,121	0,110	0,110	0,106	0,115	0,09
0,011	1,52E+05	0,094	0,086	0,087	0,085	0,09	0,071
0,005	9,41E+04	0,039	0,036	0,035	0,034	0,036	0,028
0,0025	4,08E+04	0,018	0,016	0,016	0,015	0,017	0,012
0,001	1,36E+04	0,01	0,009	0,008	0,007	0,008	0,006
0,0005	5,00E+03	0,009	0,008	0,006	0,005	0,005	0,003
0,00025	4,06E+03	0,005	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001

Como é possível observar pelos dados apresentados na Tabela 18, o limite de quantificação do método proposto (0,01 unidades de absorvância) corresponde às densidades de organismos entre $4,08 \times 10^4$ cél mL⁻¹ e $1,36 \times 10^4$ cél mL⁻¹. As leituras realizadas durante os experimentos com os FLAs se apresentaram abaixo do limite de quantificação, mesmo com o uso de uma cubeta com caminho ótico de 10 cm, o que indicou que elas deveriam ter densidade celular menor que $4,08 \times 10^4$ cél mL⁻¹, de acordo com os dados obtidos para a relação entre densidade ótica e densidade celular apresentados na Tabela 6. Entretanto, esse não foi o resultado encontrado após a contagem das amostras filtradas. Como exemplo, a água filtrada em filtros contínuos com a aplicação do coagulante apresentou densidade ótica abaixo do limite de quantificação, mas, por contagem celular foi constatado que ela possuía um número de organismos de $6,62 \times 10^4$ cél mL⁻¹. Dessa forma, o uso da quantificação indireta da densidade celular por meio da densidade ótica apresentou um potencial de subestimar o número de organismos.

Essa discrepância também foi encontrada nas leituras feitas para a água bruta e decantada. O fato de ter-se trabalhado com culturas não puras pode ser o motivo da falta de precisão do método acima proposto. A presença de outros organismos durante a determinação da concentração limite poder ter interferido nas leituras de densidade ótica, levando a valores de absorbância maiores que as correspondentes densidades celulares. Decidiu-se por descartar a leitura da densidade ótica como medida quantitativa da densidade de organismos.

A água filtrada apresentou resultado final de 4,45 uH para cor aparente, valor menor que o exigido na Portaria MS 2914/2011 e pela Organização Mundial da Saúde, que é de 15 uH (WHO, 2017a). A remoção de turbidez não foi suficiente para que o resultado final (2,48 NTU) se enquadrasse no valor máximo exigido pela legislação (1,0 NTU), contudo atende ao valor estabelecido pela Organização Mundial da Saúde que é de 5 NTU.

A Figura 58 apresenta a variação do parâmetro cor aparente da água filtrada, realizado de hora em hora para melhor entendimento do comportamento dos filtros com o decorrer da operação.

Figura 58 - Acompanhamento dos valores médios (com desvio padrão) de cor aparente no ensaio em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s⁻¹; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹; Taxa de filtração = 1,22 m³ m⁻² dia⁻¹; pH 11,3.

Os intervalos entre a 9^a hora de operação e a 23^a e entre a 31^a e 46^a compreenderam os períodos da noite, durante os quais não foi possível realizar o aferimento dos registros plásticos o que pode ter levado a períodos de pausa não planejados. Isso poderia justificar a

redução da cor aparente no primeiro intervalo, pois, a água coletada na primeira amostragem do dia poderia ter permanecido no interior dos filtros por um período de tempo maior que a das demais amostragens. A carreira de filtração dos FLAs foi atingida, em média, após a 46ª hora de operação, resultando em um volume de produção de máximo de 705 mL de água – considerando que os FLAs operaram constantemente nos períodos noturnos.

A Tabela 19 apresenta os resultados médios obtidos para as análises da água bruta e da água filtrada em regime contínuo e sem a adição de coagulante

Tabela 19 – Resultados das análises para o ensaio sem coagulante em fluxo contínuo de filtração.

Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0\text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração = $1,22\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$; pH 11,3.

		AE		Água decantada		Água filtrada		
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Remoção (%)
pH		7,02	0,40	7,6375	0,18	7,47	0,25	-
pZ (mV)		-20,65	7,25	-31,95	16,00	-29,80	12,02	-
Cor aparente (uH)		41,95	4,17	35,80	0,14	6,50	2,26	84,51
Cor verdadeira (uH)		0,70	0,99	0,65	0,66	2,25	1,77	-221,43
Turbidez (NTU)		17,80	3,11	14,53	1,27	1,40	0,42	92,16
COT (mgC L ⁻¹)		6,21	0,29	4,89	0,95	4,41	0,28	29,05
Temperatura (°C)		24,50	2,12	24,50	1,29	24,00	0,82	-
Absorbância 254 nm		0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	-63,89
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Parcial	164,56	9,07	196,62	45,28	61,18	41,09	-
	Total	213,99	60,07	253,93	73,95	80,55	55,86	-
Densidade de organismos* (cél mL ⁻¹)		4,17 x10 ⁵	5,79 x10 ⁴	1,57 x10 ⁵	1,82 x10 ⁴	7,38 x10 ⁴	3,52 x10 ⁴	82,31
Microcistina (µg/L)		26,603	0,17	9,43	0,30	24,681	0,18	7,22
Coliformes totais (UFC/100ml)		9,50	2,12	7,75	1,89	10,50	9,26	-10,53

*Densidade de células de *Microcystis aeruginosa*; AE: água de estudo.

Para a filtração contínua sem coagulante também houve um aumento da cor verdadeira e da absorbância em 254 nm, provavelmente devido ao desenvolvimento das cianobactérias nos filtros. Além disso, houve um aumento da presença de coliformes totais (10,53%) na água filtrada, indício de possível contaminação durante o manuseio da amostra ou ajuste dos FLAs. A duração da carreira de filtração foi 7 horas mais longa sem o uso do coagulante, resultando

em um volume máximo de 810 mL de água filtrada. O maior volume filtrado pode ter resultado em um acúmulo excessivo de células de *M. aeruginosa* que, por sua vez, pode ter levado a uma maior liberação de microcistina no meio gerando um residual médio de 24,68 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a pior porcentagem de remoção da cianotoxina dentre todos os ensaios, 7,22%. A remoção de organismos foi de 82,31% (1,915 Log_{10}).

Apesar da pior remoção de microcistina e da presença de coliformes totais na água efluente dos filtros, os demais parâmetros indicaram melhor remoção. A cor aparente, que tem sua variação com o tempo de operação apresentada na Figura 59, teve uma redução de 84,51%, com residual dentro dos padrões de potabilidade, e a turbidez 92,16%, com residual de $1,40 \pm 0,42$ NTU, muito próximo ao exigido na legislação. Ambos dentro dos limites recomendados pela OMS (WHO, 2017b).

Figura 59 – Acompanhamento da cor aparente no ensaio sem coagulante em fluxo contínuo de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração = $1,22 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; pH 7,02.

As leituras periódicas de cor aparente apresentaram um padrão diferenciado. As primeiras leituras de cada dia apresentaram picos de cor (23 e 45 h), ultrapassando inclusive o limite de 15 uH definidos pelo Portaria MS 2914/2011 e pelas diretrizes da OMS (Brasil, 2011; WHO, 2017a). Comparando os resultados expostos nas Figuras 58 e 59 é possível observar que os ensaios com a adição do coagulante apresentaram resultados mais consistentes, com melhor remoção e relativa estabilidade dos resultados após 23 horas, um

reflexo do amadurecimento do filtro que não é observado nos dados da Figura 59 para o ensaio sem coagulante.

5.4.4.2. Ensaio com FLA em fluxo intermitente

O ensaio com filtração intermitente foi realizado em triplicata, pois, diferente dos filtros contínuos, a taxa dos filtros intermitentes eram uma função apenas da coluna d'água no interior dos FLAs, eliminando o empecilho do manuseio dos registros. Para o experimento com coagulante, os ensaios de Jarrest foram realizados e a água clarificada foi armazenada em frascos âmbar. Um volume de 24 mL de água foi vertido manualmente nos filtros até que se atingisse o nível máximo. Os resultados para os ensaios com coagulante são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados das análises para o ensaio com coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s⁻¹; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹; Taxa de filtração máxima = 3,86 m³ m⁻² dia⁻¹ (a qual diminuiu até zerrar).

Parâmetro	AE		Água filtrada		
	Média	Média	Desvio padrão	Remoção (%)	
pH	11,22	9,51	0,20	-	
pZ (mV)	-25 ± 7,16	-31,43	0,61	-	
Cor aparente (uH)	24,7	9,60	1,70	61,13	
Cor verdadeira (uH)	2,5	3,93	0,80	-57,33	
Turbidez (NTU)	9,73	2,08	0,22	78,59	
COT (mgC L ⁻¹)	3,88	5,09	0,29	-31,27	
Temperatura (°C)	26	25	0,82	-	
Absorbância 254 nm	0,01	0,02	0,00	-137,04	
Alcalinidade (gCaCO ₃ L ⁻¹)	Parcial	170,44	160,82	14,05	-
	Total	184,33	192,88	16,56	-
Densidade de organismos* (cél mL ⁻¹)	3,08 x10 ⁵	1,04 x10 ⁴	5,08 x10 ³	96,62	
Microcistina (µg L ⁻¹)	22,842±0,11	18,09	0,18	20,81	
Coliformes totais (UFC/100mL)	13	4,67	1,15	64,10	

*Densidade de células de *Microcystis aeruginosa*; AE: água de estudo.

Assim como para os ensaios em regime contínuo houve o aumento da cor verdadeira (57,33%) e da absorbância em 254 nm (137,04%). Em relação ao padrão de potabilidade (BRASIL, 2011) a cor aparente se enquadrou nos critérios, entretanto a turbidez não. Quando comparados às diretrizes da OMS (WHO, 2017b), ambos os parâmetros apresentaram valores aceitáveis para água de consumo, sendo cor aparente = 9,60 uH e a turbidez = 2,08 NTU, menores que os valores limites de 15 uH e 5 NTU para a cor aparente e turbidez, respectivamente. A Figura 60 mostra a variação da cor aparente durante a operação. Os traços verticais presentes nos gráficos para os FLAs intermitentes dividem os dias de operação.

Figura 60 - Acompanhamento da cor aparente (valores médios e desvios padrões) no ensaio com coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Coagulante = *O. cochenillifera*; Dosagem = 5 mg L⁻¹; Gradiente de mistura rápida = 400 s⁻¹; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s⁻¹; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = 1,0 cm min⁻¹; pH 11,22; Taxa de filtração máxima = 3,86 m³ m⁻² dia⁻¹ (a qual diminuiu até zerar).

A operação intermitente foi mais longa que a contínua, chegando duração de 11 dias com a aplicação do coagulante. Nos últimos dias de operação os FLAs estavam filtrando 24 mL por dia, mas apesar da pequena vazão, os filtros continuaram funcionando com esse rendimento por 4 dias até atingirem sua carreira de filtração. A remoção de células de cianobactéria foi em média de 96,6% (1,985 Log₁₀), a melhor dentre os ensaios com os FLAs. Além da remoção das células o ensaio apresentou 20,81% de redução na concentração de microcistina.

Os resultados obtidos para o ensaio com filtros em fluxo intermitente sem o uso de coagulante estão na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultados das análises para o ensaio sem coagulante em fluxo intermitente de filtração.

Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$; Taxa de filtração máxima = $3,86 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (a qual diminuiu até zerrar).

Parâmetro	AE		Água filtrada	
	Média	Média	Desvio padrão	Remoção (%)
pH	7,24	7,51	0,03	-
pZ (mV)	-39,1±15,4	-24,53	0,67	-
Cor aparente (uH)	24,8	2,70	0,57	89,11
Cor verdadeira (uH)	1,6	0,33	0,31	79,17
Turbidez (NTU)	11,7	1,44	0,36	87,72
COT (mgC L⁻¹)	4,90	2,09	0,09	57,43
Temperatura (°C)	23	24,67	0,58	-
Absorbância 254 nm	0,012	0,01	0,00	50,00
Alcalinidade (gCaCO₃ L⁻¹)	Parcial	192,35	224,41	1,41
	Total	256,46	290,30	1,11
Densidade de organismos* (cél mL⁻¹)	$2,90 \times 10^5$	$6,45 \times 10^4$	$7,57 \times 10^3$	77,73
Microcistina (µg L⁻¹)	22,955±0,05	18,03	0,1	21,45
Coliformes totais (UFC/100mL)	10	5,33	2,08	46,67

*Densidade de células de *Microcystis aeruginosa*; AE: água de estudo.

O ensaio intermitente sem coagulante, realizado para verificar o efeito do pré-tratamento com o coagulante natural na filtração, foi o único que apresentou remoção de cor verdadeira (79,17%) e absorbância em 254 nm (50%). As remoções de cor aparente e turbidez também foram promissoras, 89,11 e 87,72%, respectivamente. A cor aparente foi menor que a exigida na Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011), porém a turbidez apresentou resultado minimamente acima do permitido. E relação às diretrizes da OMS (WHO, 2017a; WHO 2017b), tanto o residual de cor aparente quanto o de turbidez se encontraram dentro do limite aceitável. Os FLAs intermitentes sem coagulante levaram menos tempo para atingir suas

carreiras de filtração que os operados com coagulante, 5 dias. Contudo, o número de alimentações por dia foi maior, totalizando 32 alimentações, ou seja, uma média de 768 mL. Quase 100 mL a mais que a média de 672 mL filtrados pelos FLAs intermitentes com coagulante.

O comportamento da cor verdadeira ao longo dos ensaio é apresentada na Figura 61.

Figura 61 - Acompanhamento da cor aparente no ensaio sem coagulante em fluxo intermitente de filtração. Condições do ensaio: Gradiente de mistura rápida = 400 s^{-1} ; Tempo de mistura rápida = 1 min; Gradiente de mistura lenta = 30 s^{-1} ; Tempo de mistura lenta = 30 min; Velocidade de sedimentação = $1,0 \text{ cm min}^{-1}$; pH 7,24; Taxa de filtração máxima = $3,86 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (a qual diminuiu até zerar).

A redução da densidade de organismos foi de 77,73% ($1,891 \text{ Log}_{10}$) e, a remoção de microcistina foi semelhante ao ensaio intermitente com coagulante, 21,45%. Pode-se verificar que o emprego da etapa de coagulação não ocasionou efeito significativo na remoção de cianotoxina nos filtros operando intermitentemente.

Dentre todos os ensaios não houve variações significativas para os parâmetros de pH, pZ, temperatura e alcalinidade. Ressalta-se que os ensaios com coagulante foram feitos no pH de coagulação ótimo (11,3), enquanto que os ensaios sem coagulante foram efetuados sem a correção do pH. Além disso, não foram encontradas unidades formadoras de colônia para *E. coli* em nenhum dos ensaios e todos os residuais de microcistina se encontravam de 5 a 18 vezes acima do limite permitido pela Portaria MS 2914/2011 e pelas diretrizes da OMS (BRASIL, 2011; WHO, 2017a).

5.5. Desempenho de *Luffa cylindrica* como material adsorvente alternativo em ensaios de bancada.

5.5.1. Preparo e caracterização do adsorvente.

A preparação do adsorvente alternativo seguiu o método descrito em Tarley e Arruda (2003), com algumas modificações. O material foi utilizado como adsorvente em ensaios com azul de metileno (AM) e microcistina. Para melhor compreensão dos mecanismos de ação de *L. cylindrica* foram realizadas análises de caracterização.

Em análise de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi possível identificar grupos funcionais como: polímeros, carbonos alifáticos, carbonos primários, secundários e terciários, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas (Figura 62 e Tabela 22).

Figura 62 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de *Luffa cylindrica*.

Tabela 22 - Grupos funcionais identificados na caracterização de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente.

Faixa de Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional Identificado
3.400 - 3.200	OH associado
2.960 - 2.850	C-H alifáticos
2.890 - 2.880	C-H de aldeídos
2.820 - 2.720	C-H de aldeídos
1760 - 1710	C=O de Ácidos Carboxílicos
1750 - 1740	C=O de ésteres
1740 - 1720	C=O de aldeídos
1700 - 1630	C=O de amidas
895 - 885	$\text{R}_2\text{-C=CH}_2$

A banda em $3.400\text{-}3.200\text{ cm}^{-1}$ é larga resultante da associação polimérica. A banda no comprimento de onda de $1760\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ é referente ao grupamento C=O de ácidos carboxílicos, seu monômero tem banda em aproximadamente 1760 cm^{-1} e seu dímero tem banda em aproximadamente 1710 cm^{-1} . A banda no comprimento de onda $1700\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ é referente ao grupamento C=O de amidas, as amidas não substituídas (livres) tem banda no comprimento de onda em torno de 1690 cm^{-1} e as associadas em torno de 1650 cm^{-1} . Caso haja efeito de conjugação ou indução, pode ocorrer deslocamento da banda em cerca de 15 cm. Tanobe *et. al.* (2005), em estudo de caracterização da bucha vegetal *in natura* e tratada quimicamente para a remoção de impurezas, observaram diferentes grupos funcionais em sua caracterização da *L. cylindrica*. As bandas identificadas por tais autores, e que também foram encontrados na amostra do presente estudo foram: 3370 cm^{-1} para OH, 2870 cm^{-1} para C-H, 1730 cm^{-1} para C=O de acetila ou ácido carboxílico, 1636 cm^{-1} para H_2O e 884 cm^{-1} para alongamento assimétrico de anel.

Análise de difração de raios-X também foi realizada para caracterização do material adsorvente (Figura 63).

Figura 63 - Difratoograma de Raios-X do material Adsorvente.

Os picos observados estão relacionados à região cristalina do material lignocelulósico sendo a região amorfa associada ao pico entre aproximadamente 18° e 19° e a celulose I e II associadas ao pico entre aproximadamente 13° e 15°, segundo Tanobe *et al.* (2005).

As fotomicrografias MEV são apresentadas na Figura 64.

Na Figura 64 a fibra aparece fragmentada, possivelmente como resultado do procedimento de preparo. É possível observar a elevada presença as ranhuras longitudinais paralelas no sentido da fibra, bem como pequenas partículas no interior das ranhuras e na superfície do material. As mesmas estruturas foram registradas por Seki *et al.* (2012) por meio de microscopia eletrônica por varredura. A alta porosidade observada nas fibras é relacionada com grande capacidade adsortiva da *Luffa cylindrica* (SEKI et al., 2012; TARLEY; ARRUDA, 2003).

Figura 64 - MEV Luffa cylindrica. (A) Magnificação de 100x. (B) Magnificação de 600x. (C) Magnificação de 1200x. (D) Magnificação de 5000x.

5.5.2. Ensaio com azul de metileno – AM

A curva de calibração para o AM é apresentada na Figura 65.

Figura 65 - Curva de calibração para o AM

Aplicando aos dados a ferramenta de regressão linear no *software Excel (Microsoft, EUA)* foi possível determinar os coeficientes angular e linear e, conseqüentemente, a equação que determina a relação entre as variáveis.

A concentração residual de AM para cada ensaio foi obtida, a partir das leituras de absorbância. Lançando-se mão da equação da reta apresentada na Figura 65 foi traçado o gráfico da porcentagem média de remoção de AM em função do tempo de contato para as diferentes massas de *L. cylindrica* (Figura 66).

Figura 66 - Porcentagens de remoção de AM obtidas nos ensaios de adsorção.

As maiores dosagens de bucha vegetal apresentaram porcentagem superior de remoção, atingindo 91,6% de remoção com 2 g de adsorvente em 60 min de contato. Observando a Figura 66, entretanto, é possível notar que os ensaios com 1,5 e 2,0 g apresentaram melhores resultados que o com 2,5 g, contrariando à lógica de que uma maior massa de adsorvente, por conter maior número de sítios adsorptivos, adsorveria uma maior quantidade de moléculas de AM. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de uma maior massa de bucha ter comprometido a mistura durante os ensaios. Ademais, foi observada que, quando aplicada a massa de 2,5 g, a bucha foi responsável por acrescentar cor à solução (esverdeada) vista na Figura 67. Esse fenômeno pode ser considerado um indicativo de que o ensaio com AM, nas condições em que foi realizado, não seja o melhor método para a determinação da capacidade adsorptiva da *L. cylindrica* por subestimar os resultados. A

realização de um pré-tratamento da bucha para remoção de impurezas pode ser uma alternativa para a superação desse contratempo, entretanto é preciso ponderar quanto ao efeito do tratamento sobre a estrutura das fibras e sua capacidade adsortiva.

Figura 67 - Coloração adquirida pela solução no ensaio com 2,5 g de *Luffa cylindrica*.

A razão X/M foi determinada para cada ensaio de adsorção e os resultados estão na Figura 68.

Figura 68 – Relação entre X/M e tempo de contato para diferentes massas de *Luffa cylindrica*.

De forma geral, é possível observar que as menores massas apresentaram melhores relações X/M , sendo obtida uma adsorção máxima de 3,67 mg de AM por grama de bucha vegetal com 60 min de contato e 0,1 g de adsorvente. Isso pode ser atribuído ao fato de que o

uso de menores massas ter beneficiado a agitação durante os ensaios, proporcionado maior contato entre o adsorvente e o azul de metileno.

Foi constatado que a relação entre tempo e massa do adsorvente foi significativa em um intervalo de significância de 5%, ou seja, o efeito do tempo de contato depende da massa do adsorvente aplicada no ensaio e vice-versa. Isso pode ser observado na Figura 68, onde é evidente a maior influência do tempo para o ensaio com 0,1 g de bucha. Por esse motivo não foi possível determinar o tempo de equilíbrio para o sistema tendo em vista que cada ensaio apresentaria um resultado distinto. Entretanto, é possível notar que a partir de 30 min o efeito do tempo não é tão evidente para a maioria dos ensaios, isso foi comprovado pela realização do teste de Tukey, o qual mostrou que, para muitos dos ensaios, as médias de X/M em 30 min não têm diferença significativa das obtidas com 60 min, em um intervalo de significância de 5%. Sendo assim, o tempo de 30 minutos foi fixado para os ajustes aos modelos e para realização dos ensaios com microcistina.

Ajustando os dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich linearizados foram obtidas as isotermas das Figuras 69 e 70.

Figura 69 - Ajuste dos dados ao modelo de Langmuir.

Figura 70 - Ajuste dos dados ao modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou aos dados experimentais ($r^2 = 0,9978$). A partir da equação do modelo foi possível obter a capacidade máxima adsorptiva da bucha, uma vez que este modelo considera a existência de um número limitado de sítios adsorptivos. Nas condições em que o ensaio foi realizado a capacidade adsorptiva máxima da bucha foi de 13,49 mg g⁻¹. O coeficiente R_L também foi calculado, resultando no valor de $1,44 \times 10^{-8}$, indicando que se trata de uma isoterma irreversível ($R_L = 0$), ou seja, o material adsorvido não desorve para o meio, impedindo a reutilização do adsorvente. Assim como no presente trabalho, Demir *et al.* (2008) determinou o comportamento das fibras da bucha vegetal na adsorção de azul de metileno porém, pré-tratadas com NaOH 0,1M. Os autores constataram o modelo que melhor descreveu a adsorção foi o de Langmuir e que a adsorção foi irreversível (R_L aproximadamente 0), a capacidade adsorptiva foi de 49 mg g⁻¹.

5.5.3. Ensaio com o extrato de microcistina

O processo de extração da microcistina foi realizado em uma garrafa PET, devidamente higienizada. A Figura 71 mostra a diferença do extrato antes e após a centrifugação, ocorrida posteriormente a quatro ciclos de congelamento e descongelamento realizados para ocasionar a lise celular da cultura.

Figura 71 - Extrato de microcistina. (A) antes da centrifugação. (B) após a centrifugação.

Devido à faixa de detecção do método ($0,1 - 2,0 \mu\text{g L}^{-1}$), as amostras foram diluídas 200x em tubos de ensaio com água Milli-Q antes de serem submetidas ao ensaio de imunossorbância (ELISA), método escolhido para a determinação da concentração da cianotoxina.

A interpretação dos resultados foi realizada de acordo com o método indicado no manual “Microcistina Placa Cat#20-0068”. Para isso foi traçada a curva de calibração com as soluções padrões para calibração e o método fornecidos pelo fabricante. Para o controle de qualidade do ensaio, o kit contava com um controle positivo de Microcistina-LR de concentração $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o qual deve apresentar resultado na faixa de $0,8$ a $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$. O resultado obtido para o padrão foi de $1,35 \mu\text{g L}^{-1}$.

Utilizando a equação da curva foi possível relacionar a absorbância das amostras com a concentração residual de microcistina (Tabela 23).

Tabela 23 - Resultados dos ensaios de adsorção da microcistina pela *L. cylindrica*.

Massa de bucha (g)	Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio Padrão	Erro	Remoção
0	365,52	27,74	7,6%	0,0%
0,5	363,44	33,91	9,3%	0,6%
0,7	425,54	23,65	5,6%	-16,4%
1	404,43	14,64	3,6%	-10,6%
1,2	374,11	26,96	7,2%	-2,4%
1,5	357,83	117,54	32,8%	2,1%
1,7	385,84	63,34	16,4%	-5,6%
2	323,50	70,65	21,8%	11,5%

A *L. cylindrica* não apresentou capacidade de adsorver a microcistina nas condições em que os ensaios foram realizados, podendo ser constatado casos em que a concentração da toxina após o ensaio de adsorção foi maior do que a concentração inicial. Os resultados apresentaram erros elevados, chegando a 32,8% para a massa de 1,5 g de bucha. A diluição da amostra e/ou erros operacionais podem ter sido responsáveis pelos erros e pelo aumento nas concentrações, bem como há a possibilidade da própria bucha vegetal ter causado interferência uma vez que, como foi observado nos ensaios com AM, ela apresenta capacidade de liberar compostos em solução. Essa última hipótese foi corroborada pelos resultados quando observado que nos ensaios com maiores massas de adsorvente os erros foram maiores.

Realizando a análise de variância dos dados de concentração residual de microcistina foi constatado que não há diferença significativa nos valores obtidos, em um nível de significância de 5%. A Figura 72 representa graficamente os dados dos ensaios.

Figura 72 - Adsorção da microcistina pela *L. cylindrica*. Tempo de contato = 30 min; pH neutro.

A literatura carece de estudos que avaliem a capacidade de materiais porosos não ativados termicamente na adsorção de microcistina. Entretanto, alguns estudos mostram que tais materiais têm capacidade de serem aplicados para tal finalidade. Por exemplo, Morris *et al.* (2000), que avaliaram a capacidade de argila natural na adsorção de microcistina-LR, os autores obtiveram remoção mínima de 81% em experimentos com uma solução com 100 µg L⁻¹ de cianotoxina diluída em água deionizada e 2 h de tempo de contato. Como, no presente estudo, não houve uma adsorção efetiva da microcistina, não foi possível a adequação dos dados aos modelos. O tempo de contato, temperatura, pH e o modo de preparo do adsorvente são alguns dos parâmetros que influenciaram nos ensaios e poderiam ser variados em novos estudos. Além da concentração inicial da microcistina, que diferente dos parâmetros anteriores apresenta uma maior dificuldade em ser controlada. Devido à natureza dos resultados, optou-se por não utilizar a etapa de adsorção na operação dos FLDs.

5.6. Desempenho dos Filtros lentos em escala domiciliar contínuo e intermitente na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina em escala plena

Devido à necessidade do uso de alcalinizantes no ajuste do pH (para que se alcançasse a faixa de melhor desempenho do coagulante natural) e à baixa eficiência de remoção da microcistina por adsorção com a bucha vegetal, essas etapas não foram reproduzidas na operação dos FLD em escala plena.

Sendo assim, apenas a capacidade de remoção da *Microcystis aeruginosa* e da microcistina pela filtração nos FLDs, operando em fluxo contínuo e intermitente, foi ponderada. Ademais, nenhum dos filtros atingiu sua carreira de filtração durante o período de operação (63 dias), sendo assim, a comparação entre eles foi realizada em função apenas da qualidade da água produzida diariamente.

As amostras da água de estudo (AE) foram preparadas diariamente e introduzidas aos FLDs às 8h da manhã. As amostras do FLD contínuo (AFcont) foram coletas diariamente às 12h. No caso do FLD intermitente foram realizadas análises com amostras pontuais coletadas às 8h da manhã (AFInt(p)) – para avaliação de um período de pausa de 12 h - e com amostras compostas de coletas feitas às 12h, 16h e 20h (AFInt(c)) – para avaliação de um período de pausa de 4h.

De acordo com CAWST (2012) o período de amadurecimento dos filtros dura em torno de 30 dias, durante o qual a eficiência do tratamento aumenta gradativamente conforme a biocamada se desenvolve. Entretanto, durante os 63 dias de operação, não foi observada variação temporal nas eficiências de remoção dos parâmetros avaliados, um indicativo do desenvolvimento lento da camada biológica. O aporte de baixa concentração de matéria orgânica pode ter sido um dos responsáveis por esse retardo no desenvolvimento, bem como a reduzida presença de microrganismos na água de estudo uma vez que, segundo Elliott *et al.* (2008), os microrganismos que contribuem para o desenvolvimento da biocamada são derivados da água de alimentação dos filtros. A concentração de cianotoxina afluyente igualmente pode ter ocasionado a inibição do crescimento microbiológico.

Ao logo do tempo de operação foi observada a redução da taxa de filtração, indicativo do desenvolvimento da camada biológica (amadurecimento do filtro), de acordo com Elliott *et al.*, (2015). Todavia, essa redução foi sutil para ambos os regimes de escoamento, sendo mais perceptível apenas nos dias que antecederam o fim da operação. O filtro operando em regime contínuo apresentou maior redução na taxa, sendo posteriormente comprovada a presença de uma biocamada mais robusta sob a manta de feltro e na interface areia-água. O lento desenvolvimento da camada biológica esteve relacionado à constituição da água bruta, que lhe conferia baixa concentração de sólido suspensos

A contagem de organismos mostrou que a densidade média de células de *M. aeruginosa* na água bruta foi de $1,06 \times 10^5 \pm 1,98 \times 10^4$ cél mL⁻¹. Com a ausência de variação temporal, foram observadas eficiências médias de remoção de 99,06% (1,99 log₁₀) para a

amostra composta do filtro intermitente, 98,97% ($2,03 \log_{10}$) para a amostra pontual do filtro intermitente e 99,59% ($2,39 \log_{10}$) para o filtro operado continuamente. Vale ressaltar que as células de *M. aeruginosa* afluentes aos filtros encontravam-se isoladas, fato pode ter facilitado seus arraste. Em águas naturais essa espécie é comumente encontrada na forma de colônias (HOLT et al., 1994), o que favoreceria a remoção pois, maiores dimensões facilitariam sua retenção. A Tabela 24 apresenta a densidade de organismos encontrada em cada contagem, bem como a média e o desvio padrão para cada amostragem.

Tabela 24 - Densidade de organismos na água de estudo e após a filtração.

Densidade de organismos (células de <i>Microcystis aeruginosa</i> mL ⁻¹)				
Data	AE	AFInt(c)	AFInt (p)	AFCCont
01/12/2016	$7,77 \times 10^4$	$2,03 \times 10^3$	$7,81 \times 10^2$	$3,13 \times 10^2$
05/12/2016	$1,05 \times 10^5$	$3,13 \times 10^2$	$1,56 \times 10^2$	$9,38 \times 10^2$
12/12/2016	$1,00 \times 10^5$	$3,13 \times 10^2$	$1,09 \times 10^3$	$1,56 \times 10^2$
19/12/2016	$1,16 \times 10^5$	$7,81 \times 10^2$	$3,13 \times 10^2$	$3,13 \times 10^2$
28/12/2016	$8,38 \times 10^4$	$2,34 \times 10^3$	$4,69 \times 10^3$	$7,81 \times 10^2$
02/01/2017	$1,47 \times 10^5$	$1,25 \times 10^3$	$1,56 \times 10^3$	$1,56 \times 10^2$
09/01/2017	$1,07 \times 10^5$	$3,13 \times 10^2$	$3,13 \times 10^2$	$1,56 \times 10^2$
16/01/2017	$1,10 \times 10^5$	$1,25 \times 10^3$	$6,25 \times 10^2$	$6,25 \times 10^2$
23/01/2017	$1,07 \times 10^5$	$3,13 \times 10^2$	$3,13 \times 10^2$	$4,69 \times 10^2$
Média	$1,06 \times 10^5$	$9,90 \times 10^2$	$1,09 \times 10^3$	$4,34 \times 10^2$
Desvio padrão	$1,98 \times 10^4$	$7,85 \times 10^2$	$1,42 \times 10^3$	$2,90 \times 10^2$

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p) Amostra pontual do filtro intermitente e AFCCont: Amostra do filtro contínuo.

Apesar da aparente diferença nas eficiências de remoção entre as amostras, foi constatado por meio de análise estatística que as médias não apresentam diferenças significativas. Com isso, pode-se afirmar que os regimes de operação dos filtros e a variação dos tempos de residência no filtro intermitente (4 e 12h) não apresentaram influência sob a eficiência de remoção de células de *M. aeruginosa*.

As coletas das amostras no filtro intermitente foram realizadas quando sua taxa de filtração era máxima, $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, enquanto a taxa de filtração do filtro contínuo era fixa, 2

$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, isto posto, a maior taxa de filtração não ocasionou maior arraste de células da cianobactéria. Sá (2006) também observou a influência da taxa de filtração no traspasse de células de *M. aeruginosa* em 3 filtros lentos convencionais em escala piloto. A água de estudo era composta por água do rio Paranoá inoculada com 10^5 e 10^6 cél mL^{-1} e as taxas avaliadas foram $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, $3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. A autora observou que maiores concentrações de clorofila-a (medida indireta da quantidade de *M. aeruginosa*) na água filtrada em maiores taxas, entretanto, após análises estatística dos dados foi constatado não ter havido diferença entre as eficiências de remoção de cada filtro.

Para os ensaios de determinação da concentração da microcistina extracelular as amostras foram diluídas na razão de 1:10, valor estimado em ensaios prévios para que a concentração da água de estudo estivesse dentro do limite de detecção do método que é de $0,1\text{-}2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Optou-se por coletar amostras para o teste ELISA duas vezes por semana para uma melhor representatividade do tratamento. A concentração média de microcistina na água bruta foi de $5,548 \pm 2,66 \mu\text{g L}^{-1}$, variando entre um mínimo registrado de $2,047 \mu\text{g L}^{-1}$ e um máximo de $10,053 \mu\text{g L}^{-1}$.

Devido às características do método de detecção (ELISA) já citadas, não foi possível fazer uma quantificação prévia da concentração de microcistina para conhecimento da faixa de valores para a água bruta e filtrada, dessa forma a razão de diluição das amostras baseou-se na utilizada para os ensaios em bancada com kit de filtros (1:10). Todavia, devido às diluições, quase a totalidade dos resultados obtidos para a água filtrada se encontraram abaixo dos limites de quantificação do método, ou seja, as concentrações das amostras de água filtrada diluídas em razão de 1:10, para ambos os filtros, foram menores que $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Consequentemente, corrigindo o valor de diluição, pode-se concluir que as amostras de água filtrada apresentaram concentrações de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados permitem afirmar que a remoção mínima de microcistina foi de 98,198% e que as amostras se encontravam dentro dos padrões de potabilidade que determina uma concentração máxima de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, mesma concentração máxima recomendada pela OMS (WHO, 2017a).

Foram registrados quatro episódios nos quais a água filtrada apresentou concentração remanescente de microcistina extracelular maior que $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Todavia, não foi possível determinar a causa desses acontecimentos uma vez que nenhuma relação consistente foi encontrada entre esses eventos e outros parâmetros avaliados durante a operação. Os detalhes são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25 - Detalhe das amostras de água filtrada com concentração de microcistina extracelular acima de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Data	Dia de operação	Amostra	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$
23/11/2016	2	AFCont	2,709
11/12/2016	20	AFCont	1,113
28/12/2016	37	AFInt (c)	1,118
07/01/2017	47	AFInt (c)	2,671

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p) Amostra pontual do filtro intermitente e AFCCont: Amostra do filtro contínuo.

A concentração de cianotoxinas nas amostras de água filtrada foi inferior à $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ desde o início da operação para o filtro intermitente. As amostras de água do filtro contínuo, por sua vez, apresentaram concentração de $2,709 \mu\text{g L}^{-1}$ no primeiro dia. A concentração de microcistina ao longo da operação dos FLDs é apresentada na Figura 73.

Figura 73 - Concentração de microcistina ao longo da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCCont: Amostra do filtro contínuo.

A influência do amadurecimento da camada biológica na remoção tanto das células de *M. aeruginosa* quanto da microcistina não foi tão pronunciada nos experimentos realizados, diferente do que é relatado na literatura para filtros lentos e FLDs (BOJCEVSKA; JERGIL,

2003; FARIAS, 2011; GRUTZMACHER et al., 2002; HO et al., 2007; SÁ, 2006) As baixas concentrações de microcistina foram fatores limitantes na determinação da influência do período de amadurecimento uma vez que, devido aos resultados estarem abaixo do limite de detecção do método ELISA, foi impossível quantificar as variações temporais com precisão.

A hipótese proposta é a de que, apesar do desenvolvimento da camada biológica ter ocorrido lentamente, a exposição à toxina desde o primeiro dia de operação gerou um ambiente propício para o desenvolvimento de microrganismos que, além de aclimatados às concentrações afluentes de microcistina, apresentassem potencial de biodegradá-la. Por outro lado, como já mencionado, Salati (2010) não encontrou relação entre o amadurecimento de filtros lentos convencionais em escala piloto e eficiências de remoção de microcistina. Tal resultado indica que a capacidade da areia em adsorver a cianotoxina, relatada também por ensaios de adsorção com sedimentos (MAGHSOUDI et al., 2015; WU et al., 2011), pode influenciar na eficiência da filtração. Apesar da ação do mecanismo de adsorção proposto Salati (2010), foi observado por Grutzmacher *et al.* (2002), em ensaios com filtros lentos convencionais, que a capacidade dos grãos de areia adsorverem a microcistina dissolvida é insignificante quando comparada à remoção por biodegradação. No presente estudo foi impossível determinar ao certo a influência de cada mecanismo de remoção devido às limitações observadas em decorrência do método de detecção.

O processo de filtração nos FLDs mostrou relativa eficiência na remoção da cor aparente e da turbidez. Os valores médios de entrada para a cor aparente e a turbidez foram de $8,17 \pm 2,39$ uH e $2,36 \pm 0,713$ NTU, respectivamente. As características da água de estudo em relação a esses parâmetros, principalmente turbidez, viabilizou sua utilização nos experimentos sem a necessidade de um tratamento prévio.

A água filtrada em FLD em fluxo intermitente apresentou remoções médias de 95,96% de cor aparente e 81,41% de turbidez, para as amostras compostas, e 97,17% de cor aparente e 83,78% de turbidez para as amostragens pontuais. A filtração em regime contínuo apresentou melhores eficiências médias quando comparado ao intermitente, removendo em média 98,64% de cor aparente e 84,39%. Apesar das diferentes eficiências médias de remoção, aplicando-se aos dados uma análise de variância foi observado que os resultados para AFInt(p), AFInt (c) e AFCont não apresentaram diferença significativa, intervalo de significância de 5%.

A Figura 74 apresenta a variação temporal das medidas de turbidez para as águas de estudo e águas filtradas e a Figura 75, a representação gráfica da distribuição dos dados de turbidez para a água de estudo e as águas filtradas.

Figura 74 - Variação das leituras de turbidez com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ ia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Figura 75 - Representação gráfica da distribuição dos dados de turbidez para a água de estudo e as águas filtradas. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Para o FLD operando em fluxo intermitente a presença de valores de turbidez menores que 1 NTU ocorreu em 96,82% das amostras. Entretanto, no que diz respeito ao período de pausa, as amostras compostas (período de pausa de 4h) apresentaram resultados no limite do permitido pela legislação, valores menores que 1 NTU em 95,24% das análises. As amostras pontuais (período de pausa de 12h) apresentaram apenas um valor acima de 1 NTU, correspondente à 98,41% das amostras abaixo de 1 NTU. O filtro contínuo apresentou turbidez menor à 1 NTU em 100% de suas amostras. Em relação às recomendações da OMS (WHO, 2017b), todos os resultados foram menores que o valor limite de 5 NTU, inclusive para a água bruta. O melhor desempenho do filtro contínuo também foi observado por Young-Rojanschi e Madramootoo (2014), que encontraram eficiências de remoção de turbidez de 96% para FLDs de bancada contínuos contra 87% dos operação intermitente para água com turbidez inicial de $12.6 \pm 7.3 \text{ NTU}$.

A Figura 76 e apresenta a variação temporal das medidas de cor aparente para as águas bruta e filtrada a Figura 77, a representação gráfica da distribuição dos dados de cor aparente para a água de estudo e as águas filtradas.

Figura 76 - Variação dos parâmetros de cor aparente com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Figura 77 - Representação gráfica da distribuição dos dados de cor aparente para a água de estudo e as águas filtradas. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de c ada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Em relação à Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011) e às diretrizes da OMS (WHO, 2017a), nem mesmo a água afluente dos filtros apresentou coloração maior que a permitida (15 uH), com exceção do pico observado no 48º dia de operação que apresentou 15,7 uH de cor aparente.

A quantificação da cor verdadeira apresentou diversos valores zerados, tanto para a entrada quanto para a saída dos filtros, o que impossibilitou a determinação da eficiência de remoção para o parâmetro.

Das análises de monitoramento da operação, os parâmetros pH, alcalinidade parcial e total e condutividade não apresentaram variações significantes entre em valores pré e pós filtração e nem em relação ao tempo. Por esse motivo, tais parâmetros não contribuíram para a avaliação do desempenho dos filtros na remoção de *M. aeruginosa* e microcistina. O comportamento das amostras é apresentado nas Figuras 78,79 e 80.

Figura 78 - Valores encontrados para pH durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Os valores de pH oscilaram entre o mínimo de 6,17 e máximo de 7,54, estando dentro da faixa ótima de pH (6,5-8,5) recomendada pela OMS (WHO, 2017a). Por meio de análise de variância foi observado que os valores de pH, tanto para AE quanto para as águas filtradas, não apresentam diferença significativa, em um intervalo de significância de 5%, ou seja, o tratamento não influenciou no pH.

Figura 79 - Valores encontrados para alcalinidade parcial e (B) alcalinidade total durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Figura 80 - Valores encontrados para alcalinidade total durante o período de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

Avaliando os gráficos é possível verificar que, apesar dos picos esporádicos, não houve muita diferença entre a alcalinidade de AE e da água filtrada. De fato, a alcalinidade total não apresentou variação estatística significativa causada pela filtração, corroborando com os resultados de pH. Em relação à alcalinidade parcial, esta apresentou um leve aumento em média de 12,5% para AFInt(c), 7% para AFInt(p) e 12% para AFcont, aumentos estes que não são significativamente diferentes entre si.

O comportamento da condutividade, tanto para a água bruta quanto para as filtradas, é apresentado na Figura 81.

Figura 81 - Variação da condutividade com o decorrer da operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de c ada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente e AFCont: Amostra do filtro contínuo.

A Figura 82 mostra as variações temporais da temperatura. Cada uma das amostras que compunham AFInt(c) tiveram suas temperaturas medidas separadamente porém, para melhor exposição dos dados, apenas os valores médios são apresentados. Na Figura 78 também são apresentadas as temperaturas máxima e mínima para os dias de operação, dados coletados o site no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Figura 82 - Temperaturas medidas para AE, AFCont, AFInt(p), para as amostras coletadas as 12h, 16h e 20h que compunham AFInt(c) e as temperaturas máximas e mínimas de cada dia de operação. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

Nota: AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente; AFCont: Amostra do filtro contínuo; Máxima: temperatura máxima do dia; Mínima: temperatura mínima do dia.

A temperatura máxima e mínima das amostras de modo geral foram 30°C e 18°C , respectivamente. Grutzmacher *et al.* (2002) observaram uma relação entre a temperatura e a remoção de microcistina em filtros lentos convencionais, os autores detectaram uma queda na eficiência do tratamento com a redução da temperatura. As hipóteses propostas foram de que as baixas temperaturas foram responsáveis por reduzir a atividade microbológica no filtro, reduzindo a biodegradação da cianotoxina, e que às baixas temperaturas ocasionaram a morte das cianobactérias, aumentando a concentração de microcistina extracelular. Apesar do relatado efeito, as temperaturas nas quais a eficiência foi afetada foram abaixo de 4°C , no presente estudo, a amplitude térmica não foi suficientemente grande para que alterações no comportamento dos filtros e nas células de *M. aeruginosa* fossem observadas.

Os resultados dos parâmetros de monitoramento semanal, carbono orgânico total (COT) e absorvância no comprimento de onda 254 nm, e quinzenal, potencial zeta (pZ), das amostras são representados da Figura 83.

Figura 83 - Acompanhamento dos parâmetros (A) COT, (B) absorvância em 254 nm e (C) pZ. Taxa de filtração: FLD contínuo = $2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; FLD intermitente = variável com taxa máxima de $6,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Produção diária de cada unidade: 60 L dia^{-1} .

A concentração de COT não apresentou variação significativa durante o período de operação, oscilando entre $0,4$ e $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ para todas as amostras, com exceção do pico observado na figura 31 (A), no qual foi determinada uma concentração de $4,5 \text{ mgCOT L}^{-1}$ na amostra composta do filtro intermitente durante a sexta semana de operação (por volta do 40º dia). A alteração do potencial zeta, da mesma forma, não foi significativamente alterado durante a filtração indicando que a estabilidade eletrostática das células de *M. aeruginosa* não foi perturbada (REYNOLDS; RICHARDS, 1996). A intensidade de absorvância em 254 nm, indicativo indireto da presença de matéria orgânica natural (AWWA, 2011), foi reduzida em 59,5% na AFInt(c), 68,1% na AFInt(p) e 65,3% na AFCont.

Em relação ao risco microbiológico da água filtrada, não foi verificada a presença de *E. coli* em nenhuma das amostras, entretanto, houve presença de coliformes totais. O traspasse de coliformes totais foi verificado em ambos os filtros, sendo que o único episódio de ausência de coliformes em 100 mL de água – como determina a Portaria MS 2914/11

(BRASIL, 2011) - ocorreu na segunda semana de operação para uma amostra do filtro contínuo. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Determinação de coliformes totais nas águas de estudo e filtradas.

Data da amostragem	Semana de operação	Unidades formadoras de colônia (UFC)/100mL			
		AE	AFInt (c)	AFInt (p)	AFCont
28/11/2016	1	9	12	13	2
05/12/2016	2	14	4	4	0
12/12/2016	3	16	3	2	4
19/12/2016	4	0	1	6	3
28/12/2016	5	0	3	7	3
02/01/2016	6	2	5	11	2
09/01/2016	7	7	6	11	2
16/01/2017	8	0	11	4	8
23/01/2017	9	2	10	6	6

AE: Água de estudo; AFInt(c): Amostra composta do filtro intermitente; AFInt (p): Amostra pontual do filtro intermitente; AFCont: Amostra do filtro contínuo

Segundo Elliott *et al.* (2008) e Jenkins, Tiwari e Darby (2011), dentre principais fatores que influenciam na remoção de bactérias nos FLDs, estão o amadurecimento do filtro, o volume de alimentação, o tempo de permanência, a taxa de filtração e o tamanho efetivo dos grãos do meio filtrante. Dentre os fatores supracitados, o amadurecimento da camada biológica, fator primordial na remoção de bactérias de acordo com Elliott *et al.* (2008), pode ter sido um dos principais motivos do traspasse neste estudo, tendo em vista seu lento desenvolvimento. Ademais, os episódios de elevados valores de UFC na água filtrada, mesmo com ausência (em 100 ml) de coliformes totais na água de estudo, pode indicar o acúmulo desses organismos no interior do filtro, e seu arraste periódico.

Sá (2006) observou a existência de uma relação entre o traspasse de coliformes totais e a presença de microcistina na água afluyente aos filtros lentos convencionais em escala de bancada, quanto maior a concentração da cianotoxina, maior o traspasse. Apesar de a autora ter observado esse fenômeno apenas para concentrações elevadas de microcistina, sua influência não deve ser descartada, uma vez que a água filtrada apresentou por vezes valores de unidades formadoras de colônia maiores que a água de estudo, indicando que células de coliformes totais da camada biológicas foram arrastadas antes de serem consumidas no

biocamada. Não possível determinar se esse foi o caso para o presente trabalho, uma vez que seria necessário um período de alimentação com água sem a cianotoxina para a determinação de sua influência.

Os principais microrganismos presentes na manta e a camada superficial do meio filtrante são apresentados nas Figuras 84 a 88. As Figuras 84 e 85 apresentam imagens dos organismos no filtro contínuo.

Figura 84 - Microrganismos Encontrados na Manda do FLD em Fluxo Contínuo: (1) Larvas de Nematódeos, (2) Himenostomatida, (3) Algas, (4) Ovo Larvado, (5) *Vorticella* sp. (6) *Microcystis aeruginosa*.

Figura 85 - Microrganismos Encontrados na areia do FLD em Fluxo Contínuo: (1) Larva de Nematódeo, (2) Ovo de Ancilostomídeo, (3) Himenostomatida, (5) Rotíferos Encistados.

Segundo Alicea *et al.* (2006), a presença de nematoides em filtros lentos se associa a afluentes de boa qualidade. É importante ressaltar que todas as amostras contaram com a presença de nematoides. Rotíferos e *Vorticella* sp apresentam papel de predação de cistos e (o)ocistos (BICHAH *et al.*, 2014; SIQUEIRA-CASTRO *et al.*, 2016). Farias (2011) e Salati (2010) também constatarem a presença de *Vorticella* sp em filtros lentos alimentados com água contendo *Microcystis* sp.. Na areia do filtro contínuo foi detectada a presença de ovo de Ancilostomídeo, um parasito humano presente em 20% da população, responsável pela doença gastrointestinal ancilostomíase (NEVES, 2002). Também foram observadas as presenças de cistos, do protozoário ciliado Himenostomatida e de algas, além da *Microcystis aeruginosa*.

As Figuras 86 a 88 apresentam os organismos presentes no filtro intermitente.

Figura 86 - Microrganismos Encontrados na Manta do FLD em Fluxo Intermitente: (1) Alga Filamentosa, (2) *Vorticella* sp., (3) *Microcystis aeruginosa*, (4) Rotífero, (5) Larva de Nematóide.

Figura 87 - Microrganismos Encontrados na Areia do FLD em Fluxo Intermitente (parte 1): (1) *Vorticella* sp, (2) Algas, (3) Diatomáceas, (4) Ameba, (5) Filamentos de Bactérias (6) Ovo com a Larva dentro.

Figura 88 - Microrganismos Encontrados na Areia do FLD em Fluxo Intermitente (parte 2): (1) *Vorticella* sp encistando, (2) Larva de Nematódeo, (3) Ciliado encistando, (4) Himenostomatida.

No filtro intermite foi constatada a presença de diatomáceas, responsáveis por colmatarem os filtros quando em grandes quantidades (SALATI, 2010), porém sua presença não foi muito pronunciada. No filtro intermitente também foi observada a presença de *Vorticella* sp, Nematódeos, Rotíferos, larvas e algas, como no filtro contínuo. Devido à água utilizada ser de origem subterrânea, o que lhe atribui característica de baixa atividade biológica, pode se supor que os microrganismos presentes nos filtros tiveram sua origem dos materiais utilizados na operação, como, por exemplo, a mangueira de onde se coletava água do poço, material de uso comum do Laboratório de Pilotos.

Apesar da amostra para a manta do filtro intermitente ter aprestado maior diversidade de microrganismos, foi observado que no filtro contínuo a biocamada foi encontrada mais desenvolvida. Em relação à abundância relativa, a *Microcystis aeruginosa* foi o organismo mais abundante em todas as amostras, como esperado, seguido por *Vorticella* sp e Nematoides.

A manta ainda foi avaliada estruturalmente por meio de MEV para a determinação dos efeitos da operação sob suas fibras. As imagens das fibras da manta limpa e das mantas utilizadas nos filtros, após o período de operação, são apresentadas lado a lado, em diferentes ampliações, na Figura 89.

A presença de um recobrimento nas fibras após o uso das mantas é nítida, e esse recobrimento é mais prenunciado para a manta do filtro operado continuamente. Isso porque, como relatado, o filtro contínuo apresentou uma camada biológica mais desenvolvida que o intermitente. Em algumas imagens é possível observar arrugamentos e ranhuras nessa película que recobre a manta, essas marcas podem ter sido causadas pelo aquecimento das amostras pelo equipamento de MEV. Apesar da camada biológica ter se desenvolvido majoritariamente na superfície das mantas, a utilização de duas camadas de manta não impediu o que microrganismos atingissem o meio filtrante.

A operação dos FLDs não foi avaliada sem a utilização da manta sintética não tecida (feltro), por esse motivo, não foi possível determinar se sua utilização influenciou na eficiência do processo ou na duração da carreira de filtração. Entretanto, o uso da manta auxiliou na manutenção dos filtros ao final da operação, pois, a camada biológica formada no topo do meio filtrante foi menor do que se esperaria no caso da não utilização da manta, devido à capacidade da mesma em reter organismos. Além disso, a limpeza da manta se mostrou muito mais simples que a limpeza da camada superior da areia. A maior facilidade de manutenção de filtros lentos, quando é feito o uso de mantas, é apresentada na literatura juntamente com vantagens como a maior duração da carreira de filtração e possibilidade de redução da espessura da camada de areia (DI BERNARDO E SABOGAL PAZ, 2008).

Figura 89 – Microscopia eletrônica por varredura da manta de material não tecido (feltro) em diferentes magnificações. (A) Manta limpa 100x; (B) Manta filtro intermitente 100x; (C) Manta filtro contínuo 100x; (D) Manta limpa 500x; (E) Manta filtro intermitente 500x; (F) Manta filtro contínuo 500x; (G) Manta limpa 1000x; (H) Manta filtro intermitente 1000x; (I) Manta filtro contínuo 1000x; (J) Manta limpa 3000x; (K) Manta filtro intermitente 3000x; (L) Manta filtro contínuo 3000x.

5.7. Ensaios ecotoxicológicos com *Chironomus xanthus*

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados em dois momentos da operação dos FLDs, após aproximadamente 45 dias de operação (ensaio 1) e ao final da operação (ensaio 2). Os ensaios foram realizados em triplicata e, previamente à inserção das larvas de *Chironomus xanthus*, foram medidos a condutividade e o pH do meio. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Dados dos ensaios ecotoxicológicos.

Identificação	Condutividade (μS)			pH			Organismos vivos		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Ensaio 1									
Controle 1	12	11	10	7,3	7,6	6,9	5*	6	6
Água bruta 1 (AE1)	50	46	45	7,49	7,48	7,48	6	6	6
Água filtro contínuo 1 (Afc1)	45	45	41	7,51	7,42	7,45	5	6	6
Água filtro intermitente 1 (Afint1)	44	45	44	7,42	7,4	7,37	6	6	5
Ensaio 2									
Controle 2	0	0	0	6,49	6,65	6,43	6	6	6
Água bruta 2 (AE2)	54	50	52	6,53	6,55	5,53	6	6	6
Água filtro contínuo 2 (Afc2)	51	52	51	6,61	6,59	6,63	6	6	6
Água filtro intermitente 2 (Afint2)	54	53	51	6,57	6,59	6,57	6	5	6

*Uma das larvas se transformou em pupa e morreu. Provavelmente devido à falta de espaço para que desenvolvesse asas.

Pelos dados apresentados na Tabela 27, é possível observar que as concentrações de microcistina na água bruta não causaram efeitos tóxicos agudos nos organismos. As águas filtradas também tiveram os mesmos resultados, apresentando em alguns ensaios a morte de um (1) indivíduo, equivalente a uma mortalidade de 5,6% (Figura 90). Segundo proposto por Barbosa (2000), a porcentagem de mortalidade pode estar relacionada à toxicidade da seguinte forma: mortalidade maior que 50% aponta toxicidade da amostra, mortalidade entre 10% e 50%, a amostra apresenta indícios de toxicidade, e mortalidade menor que 10% a amostra pode ser considerada não tóxica. Sendo assim as águas, tanto efluente quanto afluentes ao filtro, podem ser consideradas não tóxicas para o organismo-teste.

Figura 90 – Resultados dos ensaios ecotoxicológicos.

Nota: AE1: Água de estudo (ensaio 1); Afint1: Amostra do filtro intermitente (ensaio 1); Afc1 Amostra do filtro contínuo (ensaio 1); AE2: Água de estudo (ensaio 2); Afint2: Amostra do filtro intermitente (ensaio 2); Afcont2: Amostra do filtro contínuo (ensaio 2).

Esses resultados reiteram o que foi constatado no teste ELISA de que não houve um aumento na toxicidade da água efluente dos filtros devido ao acúmulo de células mortas na superfície do meio filtrante e consequente liberação de microcistina. Da mesma forma, o contato da água com os materiais utilizados nos filtros (PVC da estrutura e meios filtrante e suporte) não resultou em um efeitos tóxicos aos organismos teste como também foi verificado por Higashi (2016), que avaliou a toxicidade da água efluente de FLDs em PVC. Os organismos teste utilizados nos ensaios ecotoxicológicos foram larvas do inseto *Chironomus xanthus*, oligoqueto *Allonais inaequalis* e peixes da espécie *Danio rerio*. *Chironomus xanthus* demonstrou alto índice de sobrevivência e concluiu seu ciclo em testes mais longos (16 dias), a espécie *Allonais inaequalis* apresentou 100% de sobrevivência em todos os testes realizados e não houve mortalidade nos testes de toxicidade agudo com *Danio rerio*. Entretanto, a autora destaca que a ausência de efeito tóxico nos organismos teste não garante a potabilidade da água filtrada.

Apesar dos resultados satisfatórios, mais estudos dentro desse escopo são necessários para uma determinação mais robusta quanto à segurança da água filtrada. Ensaios de efeito crônico, por exemplo, seriam de grande contribuição uma vez que os efeitos adversos da exposição à microcistina em longo prazo são comumente registrados (RASTOGI; SINHA; INCHAROENSAKDI, 2014).

6. CONCLUSÕES

- A construção dos filtros não exigiu o uso de ferramentas e processos complexos e é possível concluir que ela é passível de ser realizada em localidades com carência de recursos. Sendo a etapa de lavagem dos materiais de preenchimento a mais laboriosa, com elevados gastos de água para a limpeza do meio filtrante (areia de construção civil).
- O tempo de detenção hidráulica experimental do FLD contínuo foi de 417 min e o modelo matemático que melhor ajustou os dados com o N-CSTR ($r^2 = 0,69$) com $N=6$. Para o FLD intermitente, o Índice de Dispersão de Morril foi de $1,88 \pm 0,03$, o que o caracterizou como escoamento pistonado.
- A instalação experimental projetada para o cultivo e *M. aeruginosa* permitiu a produção de $1,5 \text{ L dia}^{-1}$ de cultura com densidade de organismos de aproximadamente $1 \times 10^7 \text{ cél mL}^{-1}$, quando operada em capacidade total.
- Os coagulantes em pó apresentaram maior desempenho em valores de pH abaixo de 3 e acima de 11. A necessidade do ajuste do pH inviabilizou sua aplicação em escala plena.
- A *O. cochenillifera* apresentou atividade coagulante superior à *O. ficus indica*, para água de estudo com baixos valores de cor e turbidez, inoculada com $2 \text{ a } 3 \times 10^5 \text{ cél mL}^{-1}$ de *M. aeruginosa*.
- A ação conjunta da coagulação, floculação, decantação e filtração não se mostrou eficiente na remoção de células de *M. aeruginosa* e de microcistina, apresentando traspasso da cianotoxina em concentrações pelo menos 50 vezes acima do valor máximo permitido pelo padrão de potabilidade brasileiro.
- A *Luffa cylindrica* não apresentou potencial na adsorção de microcistina quanto aplicada *in natura*, em temperatura ambiente, pH neutro, tempos de contato de até 30 minutos e dosagens de até 40 mg mL^{-1} .
- Os FLDs apresentaram eficiência na remoção de microcistina. A concentração média de entrada foi $5,548 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de saída esteve abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os filtros, o que corresponde à remoção mínima de 98,2%. Não foi observado aumento das concentrações de microcistina na água filtrada devido à lise celular no interior dos filtros.

- A remoção de *M. aeruginosa* apresentou remoção mínima de 98,99% (1,996 Log) para o filtro intermitente com tempo de residência de 4 horas e máxima de 99,59% (1,998 Log) para o filtro contínuo.
- A presença de células na água filtrada pode ter sido realçada pelas células estarem presentes na forma isolada na água de estudo, e não na forma de colônias, o que facilitaria sua retenção.
- O desenvolvimento da camada biológica (amadurecimento) foi lento devido às características da água bruta, a carreira de filtração não foi atingida em 63 dias de operação. Indicando que a remoção de *M. aeruginosa* e microcistina, observadas desde o dia 1 de operação, foram afetados por mecanismos alheios à biodegradação.
- Através de análise estatística foi concluído que as diferenças operacionais entre os FLDs em escala plena, *i.e.*, tempo de residência e taxa de filtração, não influenciaram significativamente na qualidade da água filtrada.
- Ensaios ecotoxicológicos permitiram concluir que as concentrações de microcistina na água bruta não foram tóxicas para larvas de *Chironomus xanthus*.

7. RECOMENDAÇÕES

- Realizar estudos com maiores densidades de *M. aeruginosa* e presença de outros organismos para entender melhor a dinâmica da remoção.
- Realizar estudos com FLD alimentado com doses elevadas de microcistina em eventos pontuais para determinar sua influência sob o sistema
- Investigação da eficiência de diferentes preparos dos coagulantes e do adsorvente.
- Investigação de diferentes configurações dos FLDs.

8. REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 4, p. 215–223, 2013.
- AIKEN, B. A. et al. An Assessment of Continued Use and Health Impact of the Concrete Biosand Filter in Bonao, Dominican Republic. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 85, n. 2, p. 309–317, 1 ago. 2011
- ALICEA, A., ROBLES, J. C., GUILLONT, H., RIOS, R. A. **Performance Evaluation of three slow sand filters**. In: Gimbel, E. Graham, N. J. D., Colins, M. R. (eds) Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes. IWA Publishing, Londres, Inglaterra, 206-211. 2006.
- ALTINIŞIK, A.; GÜR, E.; SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 658–664, jul. 2010.
- ALVES, M. S. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. 2005. 474 f. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. 2005.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Supplies**. 5a edição ed. McGraw-Hill Inc., 1999.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - **A handbook on Drinking Water**. 6a ed, McGraw-Hill, 2011.
- ANTILLÓN, J. J.; CAMARENO, M. V.; BUSTOS, N. Q. para la remoción del color en agua potable Estimation of the nopal cactus (*Opuntia cochenillifera*) for color removal in drinking water. **Tecnología en Marcha**, v. 42, n. 4, p. 55–62, 2012.
- ARNOLD, N. B. **Household biosand water filters materials, capacity, and temperature effects on performance**. 2015. Michigan Technological University, 2015.
- BARBOSA, R.. **Avaliação do impacto de efluentes (lodos) de Estações de Tratamento de Água à biota aquática através de testes de toxicidade**. 2000. 199p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.
- BICHAÏ, F. et al. Predation and transport of persistent pathogens in GAC and slow sand filters: A threat to drinking water safety? **Water Research**, v. 64, n. 0, p. 296–308, 2014.
- BICUDO, C. E. DE M.; MENEZES, M. **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil (chave para identificação e descrições)**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2006.
- BODLUND, I. **Coagulant Protein from plant materials : Potential Water Treatment Agent**. 2013. 45 f. KTH Royal Institute of Technology, 2013.
- BOJCEVSKA, H.; JERGIL, E. **Removal of cyanobacterial toxins (LPS endotoxin and microcystin) in drinking-water using the BioSand household water filter**. 2003.
- BORTOLI, S.; PINTO, E. **Cianotoxinas: características gerais, histórico, legislação e métodos de análises**. Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo**

humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39- 46.

BUSTILLOS, L. G. T.; CARPINTEYRO-URBAN, S.; OROZCO, C. Production and characterization of *Opuntia ficus-indica* mucilage and its use as coagulant-flocculant aid for industrial wastewaters. **International Journal of Biotechnology Research**, v. 1(3), n. April, p. 38–45, 2013.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A.. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais**. Primeira Edição. São Carlos – SP: Editora Rima, 2006.

CAMACHO, F. P. et al. Uso do coagulante natural moringa oleifera no tratamento de água com florações de cianobactérias. **Revista Tecnológica**, v. 53, n. 2014, p. 305–313, 2015.

CARVALHO, M. J. H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável**. Dissertação (Mestrado). 2008. p. 154. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana - Universidade Estadual de Maringá. 2008.

CARVALHO, N.; CARVALHO, N. L.; PIVOTO, T. S. Ecotoxicologia: conceitos, abrangência e importância agrônômica. **Revista Eletrônica do PPGEAmb-CCR/UFSM**, v. 2, n. 2, p. 176–192, 2011.

CAWST. **Biosand Filter Construction Manual**. 2012.

CAWST. **Biosand Filter Information**. Disponível em: <<http://www.cawst.org/services/topics/biosand-filter/more-information>>. Acesso em: 2 fev. 2017.

CETESB. **Manual de Cianobactéria Planctônicas: Legislação, Orientações para o Monitoramento e Aspectos Ambientais**. v. 2. 2013.

CHOW, C. W. et al. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3253–3262, out. 1998.

CHOY, S. Y. et al. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 367–390, 2013.

CULTURE COLLECTION OF ALGAE AND PROTOZOA (CCAP). **MWC (Modified WC Medium)**. Disponível em: <<https://www.ccap.ac.uk/media/documents/MWC.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

D’ALESSIO, M. et al. Pharmaceutically active compounds: Their removal during slow sand filtration and their impact on slow sand filtration bacterial removal. **Science of The Total Environment**, v. 524–525, p. 124–135, ago. 2015.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001.

DAWSON, R. The toxicology of microcystins. **Toxicon**, v. 36, n. 7, p. 953–962, jul. 1998.

DEMIR, H. et al. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 389–394, maio 2008.

DIAZ, A. et al. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 3–4, p. 391–395, nov. 1999.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO A. E CENTURIONE FILHO, P. L. **Procedimentos para realização de ensaios de tratabilidade de águas de abastecimento**. In: Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. RIMA, São Carlos, SP. 119-172. 2002.

DI BERNARDO, L. **Algas e Suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento**. ABES. 1995.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; VOLTAN, P. L. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. LdiBe, 2011. 454p.

DI BERNARDO, L., BRANDÃO, C.C.S. E HELLER, L. **Tratamento de Águas de Abastecimento por Filtração em Múltiplas Etapas**. PROSAB, Rio de Janeiro, Brasil, 114p. 1999.

DI BERNARDO, L. & SABOGAL PAZ, L.P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. v. 1 e 2. São Carlos: LDiBe. 1560 p. 2008.

DORNFELD, C.B. **Utilização de Chironomus sp. (Diptera, Chironomidae) para a avaliação da qualidade de sedimentos e contaminação por metais**. 2006. 172p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL. p. 475–502, fev. 2003.

ELLIOTT, M. et al. Investigation of E. Coli and virus reductions using replicate, bench-scale biosand filter columns and two filter media. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 9, p. 10276–10299, 2015.

ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. **Adsorption**. Disponível em <<https://www.britannica.com/science/adsorption>>. Acessado em 22 de maio de 2017.

EPA. **Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems**. 2014.

EPA. **Point-of-Use or Point-of- Entry Treatment Options for Small Drinking Water Systems**. 2006.

FARIAS, N. J. V. DE. **Desempenho de filtros lentos, com diferentes períodos de amadurecimento, precedidos de pré- filtração em pedregulho no tratamento de água contendo células tóxicas de Microcystis aeruginosa**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado). Departamento De Engenharia Civil E Ambiental Da Faculdade De Tecnologia Da Universidade De Brasília. 2011.

FASTNER, J. et al. An international intercomparison exercise for the determination of purified microcystin-LR and microcystins in cyanobacterial field material. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 3, p. 437–444, 1 out. 2002.

FEDALA, N. et al. Physical parameters affecting coagulation of turbid water with Opuntia ficus-indica cactus. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 33–36, abr. 2015.

FOGG, G. E. & THAKE, 1987. **Algae cultures and phytoplankton ecology**, 3rd edition. The Univessity of Wisconsin Press, Ltd., London, 269p.

FONSECA, A.L. **Avaliação da qualidade da água na bacia do rio Piracicaba/SP através de testes de toxicidade com invertebrados**. 1997. 217p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.

FUENTES, L. et al. Potencial coagulante de la tuna *Opuntia* coagulant potential of the *Opuntia cochinellifera* (L .) Mill . (cactaceae) cactus in waters for human. **Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas**, v. 46, n. 2, p. 173–187, 2012.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. – Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003. p. 56.

FUNASA, **Panorama do Saneamento Rural no Brasil**. 2016. Disponível em: <<http://www.funasa.gov.br/site/engenharia-de-saude-publica-2/saneamento-rural/panorama-do-saneamento-rural-no-brasil/>>. Acessado em 10 de maio de 2017.

FUNASA. **Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano**. 2003

GHERNAOUT, B.; GHERNAOUT, D.; SAIBA, A. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 20, n. 1–3, p. 133–143, 3 ago. 2010.

GKELIS, S.; PANOU, M. Capturing biodiversity: linking a cyanobacteria culture collection to the “scratchpads” virtual research environment enhances biodiversity knowledge. **Biodiversity Data Journal**, v. 4, p. e7965-1, 6 abr. 2016.

GONZALEZ-TORRES, A. et al. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. **Water Research**, v. 60, p. 197–209, set. 2014.

GRUTZMACHER, G. et al. Removal of microcystins by slow sand filtration. **Environmental Toxicology**, v. 17, n. 4, p. 386–394, 2002.

GUILLARD, R. R. L.; LORENZEN, C. J. YELLOW-GREEN ALGAE WITH CHLOROPHYLLIDE C 2. **Journal of Phycology**, v. 8, n. 1, p. 10–14, mar. 1972.

HE, X. et al. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, v. 54, p. 174–193, abr. 2016.

HENINI, G. et al. Study of Static Adsorption System Phenol / *Luffa Cylindrica* Fiber for Industrial Treatment of Wastewater. **Energy Procedia**, v. 18, p. 395–403, 2012.

HIGASHI, E. S. **Bioensaios de toxicidade da água do efluente de Biofiltros em areia como ferramenta de avaliação da qualidade da água**. 2016. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. 79 f. 2016.

HO, L. et al. Degradation of Microcystin-LR through Biological Sand Filters. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 11, n. 3, p. 191–196, jul. 2007.

HOLT, J. et al. **Oxygenic phototrophic bacteria**. In: WR, H. (Org.) *Bergey's manual of determinative bacteriology*. 9a ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1994. p. 377–425.

IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios - 2014**. 2014. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/trabalhoerendimento/pnad2014/>>. Acessado em 10 de maio de 2017.

JADHAV, D. et al. Biosand Water Filter: A Boon. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 2, n. 3, p. 1674–1676, 26 set. 2015.

- JASIM, S. Y.; SATHTHASIVAM, J. Advanced oxidation processes to remove cyanotoxins in water. **Desalination**, v. 406, p. 83–87, mar. 2017.
- JENKINS, M. W.; TIWARI, S. K.; DARBY, J. Bacterial, viral and turbidity removal by intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling. **Water Research**, v. 45, n. 18, p. 6227–6239, nov. 2011.
- JIGAR, E. et al. Study on renewable biogas energy production from cladodes of *Opuntia ficus indica*. **ISABB Journal of Food and Agriculture Science**, v. 1, n. 3, p. 44–48, 2011.
- JOHNSON, P. N.; AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. **American Water Works Association**, v. 75, n. 5, p. 232–239, 1983.
- KENNEDY, T. J. et al. Hydraulic loading rate effect on removal rates in a BioSand filter: A pilot study of three conditions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4527–4537, 2012.
- KINOSHITA, K. **Efeito da pré-cloração sobre a integridade celular e remoção de toxinas de *Microcystis aeruginosa***. 2015. 104p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo. 2015.
- KUBARE, M.; HAARHOFF, J. Rational design of domestic biosand filters. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, v. 59, n. 1, p. 1, fev. 2010.
- KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de *microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. 2006. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. 217 f. 2006.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda. 2000.
- LIMA, V. F. DE M. **Dinâmica do fitoplâncton e assimilação de nitrato, amônio e ureia em reservatórios subtropicais com diferentes graus de trofia**. 2015. Tese (Mestrado). 138 f. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.
- LUKAČ, M. & AEGERTER, R. Influence of trace metals on growth and toxin production of *Microcystis aeruginosa*. **Toxicon**, 31: 293-305. 1993.
- MAGHSOUDI, E. et al. Adsorption characteristics of multiple microcystins and cylindrospermopsin on sediment: Implications for toxin monitoring and drinking water treatment. **Toxicon**, v. 103, p. 48–54, set. 2015.
- MANZ, D. H. **BioSand Water Filter Technology Household Concrete Design**. p. 1–38, 2007.
- MANZ, D. H. **New Horizons for Slow Sand Filtration** Dr. David H. Manz, P. Eng.. p. 682–692. 2004.
- MCELHINEY, J.; LAWTON, L. A. Detection of the cyanobacterial hepatotoxins microcystins. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, n. 3, p. 219–230, mar. 2005.
- MILLER, S. M. et al. Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 12, p. 4274–4279, jun. 2008.

MIRANDA, M. A. C. N. **Efeitos de diferentes intensidades luminosas no crescimento e ecofisiologia de duas cianobactérias formadoras de florações**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

MOLICA, R., AZEVEDO, S. M. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecologia Brasiliensis**. 13(2): 229-246. 2009.

MORRIS, R. J. et al. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles. **Toxicon**, v. 38, n. 2, p. 303–308, fev. 2000.

NAKAMURA, T.; ADACHI, Y.; SUZUKI, M. Flotation and sedimentation of a single microcystis floc collected from surface bloom. **Water Research**, v. 27, n. 6, p. 979–983, jun. 1993.

MIRANDA, M. A. C. N. **Efeitos de diferentes intensidades luminosas no crescimento e ecofisiologia de duas cianobactérias formadoras de florações**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. Dissertação (Mestrado). 65 f. Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, 2012.

NOUGBODÉ, Y. A. E. I. et al. Evaluation of the Opuntia dillenii as Natural Coagulant in Water Clarification: Case of Treatment of Highly Turbid Surface Water. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 12, p. 1242–1246, 2013.

OLIVEIRA, S. N. **Remoção de Microcystis Aeruginosa e Microcistina-LR por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado). 82 f. Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

PARK, J.-A. et al. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. **Chemosphere**, v. 177, p. 15–23, 2017..

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 216f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PEREZ, M. F. **Remoção de Fitoplankton e Microcistina em Águas de Abastecimento, pela Associação das Técnicas de Flotação por Ar Dissolvido e Oxidação Química com Cloro e Permanganato de Potássio**. Tese (Doutorado) 2008. 254 f. Universidade de São Paulo, 2008.

PRINTES, L. B.; FERNANDES, M. N.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Laboratory measurements of biomarkers and individual performances in Chironomus xanthus to evaluate pesticide contamination of sediments in a river of southeastern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 424–430, mar. 2011.

RASTOGI, R. P.; SINHA, R. P.; INCHAROENSAKDI, A. The cyanotoxin-microcystins: current overview. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, p. 1–35, 2014.

REYNOLDS, T. D. **Unit Operations and Processes in Enviromental Enegineering**. PWS Publishing, 1982.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Coagulation and Flocculation. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering**. 2nd ed. ed. Boston, Mass: PWS Publishing, 1996. p. 798.

SÁ, J. C. **Influência das características da camada filtrante e da Taxa de filtração na eficiência de remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina na filtração lenta em areia**. 2006. 173 f. Dissertação (Doutorado) – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia, 2006.

SACCHI, G. **Remoção de microcistina em sistema constituído de pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, flotação e microfiltração seguido por membranas de ultrafiltração e pós-cloração**. 2010. 1-123 f. Universidade de São Paulo, 2010.

SALATI, D. S. **Desempenho da filtração lenta com diferentes períodos de amadurecimento no tratamento de águas contendo elevadas densidades de células tóxicas de *Microcystis aeruginosa***. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Tecnologia - Universidade de Brasília, 2010.

SANO, D. et al. Identification and characterization of coagulation inhibitor proteins derived from cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Chemosphere**, v. 82, p. 1096–1102, 2011.

SANT'ANNA, C. L. et al. Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. **Algological Studies**, v. 126, n. 1, p. 251–265, 1 abr. 2008.

SANT'ANNA, C. L. et al. Lista de Cyanobacteria do Estado de São Paulo. **Biota Neotrop**, v. 11, n. 1, 2012.

SANTOS, A. **Argilas Montmorilonitas Naturais E Modificadas Com Surfactante Aplicadas Na Adsorção Do Azul De Metileno E P-Nitrofenol Em Solução Aquosa**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2010.

SARAVANAN, S. P.; GOBINATH, R. Drinking Water Safety through Bio Sand Filter - A Case Study of Kovilambakkam Village, Chennai. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 10, n. 53, 2015.

SEKI, Y. et al. Characterization of Luffa cylindrica fibers and the effect of water aging on the mechanical properties of its composite with polyester. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 4, p. 2330–2337, 15 fev. 2012.

SHILPA, B. S. et al. Evaluation of Cactus and Hyacinth Bean Peels as Natural Coagulants. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 3, n. 3, p. 187–191, 2012.

SILVEIRA, A. L. de. **Avaliação do efeito inibitório de extratos hidroalcoólicos de macrófitas aquáticas sobre o crescimento de *Microcystis aeruginosa* Kützinger**. Dissertação (Mestrado). 113 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2012.

SIQUEIRA-CASTRO, I. C. V. et al. First report of predation of *Giardia* sp. cysts by ciliated protozoa and confirmation of predation of *Cryptosporidium* spp. oocysts by ciliate species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, p. 11357–11362, 20 jun. 2016.

SOBSEY, M. D. et al. Point of Use Household Drinking Water Filtration: A Practical, Effective Solution for Providing Sustained Access to Safe Drinking Water in the Developing World. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 12, p. 4261–4267, jun. 2008.

STAUBER, C. E. et al. Characterisation of the biosand filter for *E. coli* reductions from household drinking water under controlled laboratory and field use conditions. **Water Science & Technology**, v. 54, n. 3, p. 1, ago. 2006.

STAUBER, C. E. et al. Cluster Randomized Controlled Trial of the Plastic BioSand Water Filter in Cambodia. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 722–728, 17 jan. 2012.

STRIXINO, G.; TRIVINHO-STRIXINO, S. **Insetos aquáticos: guia de identificação**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Ciências Biológicas, 1982

TAKAARA, T. et al. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1653–1658, abr. 2007.

TAKAARA, T. et al. Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3781–3786, jul. 2011.

TANOBE, V. O. A. et al. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 474–482, jun. 2005.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais : potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, v. 4, n. 19, p. 25–31, 2003.

TEIXEIRA, M. G. L. C. et al. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. **Bulletin of Pan American Health Organization**, v. 27, n. 3, p. 9, 1993.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 84–94, 2006.

THEODORO, J. D. P. et al. Coagulants and Natural Polymers : Perspectives for the Treatment of Water. **Plastic and Polymer Technology**, v. 2, n. 3, p. 55–62, 2013.

TIWARI, S.-S. K. et al. Intermittent slow sand filtration for preventing diarrhoea among children in Kenyan households using unimproved water sources: randomized controlled trial. **Tropical Medicine & International Health**, v. 14, n. 11, p. 1374–1382, nov. 2009.

TORRES, L. G.; CARPINTEYRO-URBAN, S. L.; VACA, M. Use of *Prosopis laevigata* Seed Gum and *Opuntia ficus-indica* Mucilage for the Treatment of Municipal Wastewaters by Coagulation-Flocculation. **Natural Resources**, v. 3, n. 2, p. 35–41, 2012.

TRIVINHO-STRIXINO, S. Chironomidae (Insecta, Diptera, Nematocera) do Estado de São Paulo, Sudeste do Brasil. **Biota Neotropica**, v. 11, n. suppl 1, p. 675–684, dez. 2011.

UDOM, I. et al. Harvesting microalgae grown on wastewater. **Bioresource Technology**, v. 139. p. 101–106 Contents2013.

US Environmental Protection Agency - USEPA. **Design manual, municipal wastewater disinfection**. EPA/625/ 1-86/0211986. Cincinnati, 1986.

VALENCIA, J. A. Teoría de la Coagulación del Agua. Teoría y práctica de la Purificación del Agua. **Colômbia. Acodal**, 1992.

- VANDERZWAAG, J. C. et al. Field evaluation of long-term performance and use of biosand filters in Posoltega, Nicaragua. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 44, n. 2, p. 111–121, 2009.
- VERANIO, M. et al. **Toxinas de cianobactérias e microalgas marinhas : um desafio para a ecotoxicologia aquática**. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 4 n. 1, p. 57-80. 2010.
- WALKER, C. H. (COLIN H. **Principles of ecotoxicology**. CRC Press, 2012.
- WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2006.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 2011.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Management of cyanobacteria in drinking-water supplies: Information for regulators and water suppliers**. 2015.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality: fourth edition incorporating the first addendum**. Genebra. 2017a.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **WATER QUALITY AND HEALTH - REVIEW OF TURBIDITY: Information for regulators and water suppliers**. Technical Brief. Genebra. 2017b.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for safe recreational water environments**. Volume 1, Coastal and fresh waters. Genebra. 2003.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. Genebra. 1999.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO & THE UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND – UNICEF. **Progress on sanitation and drinking water 2015 update and MDG assessment**. 2015.
- WU, X. et al. Mechanisms and Factors Affecting Sorption of Microcystins onto Natural Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 7, p. 2641–2647, abr. 2011.
- YE, C.; HU, N.; WANG, Z. Experimental investigation of *Luffa cylindrica* as a natural sorbent material for the removal of a cationic surfactant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 74–80, jan. 2013.
- YOUNG-ROJANSCHI, C.; MADRAMOOTOO, C. Intermittent versus continuous operation of biosand filters. **Water Research**, v. 49, p. 1–10, fev. 2014.
- ZHANG, J. et al. A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 730–733, mar. 200

APÊNDICE I

Gastos de água na lavagem dos materiais de preenchimento dos FLDs.

Tabela I - Gasto de água por quilograma de material filtrante e turbidez da primeira e última lavagens

Material	Consumo de água por kg de material (L/kg)	Turbidez (uT)	
		Água da primeira lavagem	Água da última lavagem
Areia fina	50	2012	17
Areia grossa	20	988	10
Pedregulho fino*	8	25	6
Pedregulho grosso	14	54	7

* pedregulho fino foi comprado em loja de aquário por isso estava mais limpo

Por filtro foram utilizados, em massa seca, aproximadamente 40 kg de areia fina, 4 kg de areia grossa, 4 kg de pedregulho fino e 5 kg de pedregulho grosso, o que gerou um gasto de aproximadamente 2182 L de água limpa.

ANEXO I

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas
Laboratório de Toxinas e Produtos Naturais de Algas

São Paulo, 06 de setembro de 2016.

Análise de microcistinas em amostra de água

VARIANTE	MC-RR	MC-LR	MC-LA	MC-YR
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
Amostra de água	ND	178	ND	ND

ND: não detectado

Técnica de detecção: LC-ESI-MS/MS

Equipamento: 6460 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies)

Requerente: Larissa Sene

Prof. Dr. Ernani Pinto
Responsável pelo Laboratório