Glauce Guimarães Pereira

**REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *MICROCYSTIS SP* POR PRÉ-
CLORAÇÃO, COAGULAÇÃO, FILTRAÇÃO DIRETA E PÓS-
CLORAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**

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 Engenharia (Hidráulica e
Saneamento).

Orientador: Prof. Dr. Luiz Di Bernardo

São Carlos
2005

Não basta estar escrito, é necessário vontade de ler.

Não basta ler, é preciso inteligência para entender.

Não basta entender, é necessário oportunidade para fazer.

Não basta a oportunidade, é preciso bom senso, discernimento e ética para pesquisar. E isso eu devo aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo, pelo apoio técnico e financeiro, por minha formação acadêmica e, principalmente, por me permitir ser membro desta instituição.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pelo acolhimento, oportunidade de meu crescimento intelectual e por proporcionar a convivência com profissionais altamente qualificados.

Ao Professor Dr. Luiz Di Bernardo, pela confiança depositada, ensinamentos, participação durante todo o desenvolvimento da pesquisa e pela amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fornecimento da bolsa de mestrado pelo processo 130342/2003-3.

À FINEP pelo apoio financeiro através do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB – edital 04).

Às professoras Eny Vieira e Maria do Carmo Calijuri pelas contribuições nos exames de qualificação.

Aos funcionários da secretaria do departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial a Sá, Pavi e Rose, pelo excelente trabalho realizado e pela amizade.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento da EESC Juliana Gonçalves dos Santos, Julio César Trofino, Maria Aparecida Peres Viudes e Paulo Fragiácomo, pela realização de análises, fornecimento de reagentes e principalmente pela agradável convivência.

Ao técnico Francisco Carlos Bergamin, pela atenção, prestação de serviços e descontração nos momentos difíceis.

Ao departamento de Biologia da UFSCar, em especial à professora Dra Odete Rocha, pelo fornecimento de reagentes para o meio de cultura e por esclarecimentos prestados.

Ao Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LECT-UFRJ), em especial à Professora Sandra Azevedo, pelo fornecimento da cepa de *Microcystis sp.*

Ao SAAE – São Carlos, em especial ao professor Jurandyr Povinelli, por autorizar a coleta da água proveniente da ETA 2. E aos funcionários da ETA 1, em especial à Eliana Aiello, pelo fornecimento de sulfato de alumínio e hipoclorito de sódio.

À Emília Kuroda pelo empréstimo de reagentes e recipientes para preparação da água de estudo.

Ao departamento de Geotecnia da EESC, em especial a Antônio Carlos Gigante e a Paulo Toyama, por possibilitar a realização de ensaios granulométricos.

Ao Laboratório de Recursos Hídricos de UNAERP, em especial a Cristina F. P. R. Paschoalato e Márcio R. Trimailovas, pela análise de subprodutos da desinfecção.

Ao BIOTACE, em especial à professora Maria do Carmo Calijuri, por permitir o uso de microscópios que estão sob sua responsabilidade. A André Santos, Patrícia de Falco e Luci Sartori, pela ajuda na realização das contagens de células, determinação de clorofila e principalmente pela amizade, atenção e carinho.

Ao Laboratório de Resíduos do Campus São Carlos, em especial a Flávio Antônio Cortez, pelo fornecimento de frascos de coleta.

Aos colegas de laboratório do mestrado Alexandre Botari, André Luiz V. da Silva, Cristina Paschoalato, Daniela Harumi Togawa, Giovana Kátie Wiecheteck, Lyda Patrícia S. Paz e Marcelo de Julio pela amizade, descontração, apoio nas horas difíceis e por ensinamentos de grande valia para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos colegas de minha iniciação científica no departamento de Química da USP Campus Ribeirão Preto, com os quais aprendi muito sobre técnicas laboratoriais, ética na pesquisa e convivência em grupo: Prof. João Barros Valim, Cinara Peverari, Cleberson Cipriano de Paula, Eduardo Crepaldi, Fabiano Silvério, Fernando Rodrigues, Lucelena Patrício Cardoso e Márcio Reis.

Muitos foram os amigos que fiz neste dois anos em São Carlos e muitos são os nomes que eu poderia citar aqui. Provavelmente escreveria várias páginas e mesmo assim faltaria alguém.

Há algumas pessoas que foram fundamentais para a felicidade da minha vida pessoal e especiais neste dois anos de mestrado. Eu gostaria de agradecer....

Aos meus pais, Edna e Valter, por tudo. Porque **tudo** foi o que eles fizeram para eu chegar onde cheguei.

A minha irmã Glaucia, por me entender, apoiar e compartilhar cada momento de alegria ou tristeza.

A todos os meus avós, tios, primos e ao meu irmão Glauber. Pela torcida e amor, por terem sonhado por mim.

A Ana Maria Sper Simão, Mariza Alves Figueiredo e Rebeca Benedini Curi pela amizade sincera.

À família Bozias: ao Gabriel, pelo companheirismo, paciência, compreensão, carinho. Ao Pedro Henrique Carneiro por me mostrar como pessoas tão diferentes podem ser tão amigas. Ao Alexandre Colzi Lopes pelos momentos de descontração.

A Deus, pela vida e por colocar todas essas pessoas na minha vida.

SUMÁRIO

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Siglas.....	xi
Lista de Símbolos.....	xii
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	3
3 Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 Cianobactérias.....	4
3.2 Coagulação.....	8
3.3 Remoção de células de cianobactérias.....	9
4 Material e Métodos.....	20
4.1 Cultivo de <i>Microcystis sp</i>	20
4.2 Água de Diluição (AD).....	22
4.3 Água de Estudo (AE).....	22
4.4 Parâmetros de Controle.....	23
4.5 Reator Estático de Bancada – Jarteste.....	26
4.6 Potencial de Formação de Trialometanos (PFTHMs).....	29
4.7 Ensaio de Demanda e Tempo de Contato de Cloro Livre.....	33
4.8 Diagramas de Coagulação.....	35
4.9 Ensaio Final de Remoção de <i>Microcystis sp</i>	36
4.10 Fluxograma do Desenvolvimento da Pesquisa.....	38
5 Resultados e Discussão.....	40
5.1 Potencial de Formação de Trialometanos.....	40
5.2 Ensaio de Demanda e Tempo de Contato de Cloro Livre.....	44
5.3 Diagramas de Coagulação.....	51
5.4 Ensaio Final de Remoção de <i>Microcystis sp</i>	56
6 Conclusões e Recomendações.....	67
7 Apêndice A.....	70
8 Referências Bibliográficas.....	78

RESUMO

PEREIRA, G. G.(2005) **Remoção de células de *Microcystis sp* por pré-cloração, coagulação, filtração direta e pós-cloração em escala de bancada.** Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Por suas características fisiológicas, cianobactérias se adaptam rapidamente em sistemas eutrofizados e geralmente predominam na comunidade fitoplanctônica. O crescimento excessivo desses microrganismos resulta em dificuldades e acréscimo nos custos do tratamento de água para consumo humano. Além da rápida colmatção dos filtros devido à grande massa orgânica, atribuição de cor e sabor, cianobactérias podem se apresentar tóxicas, liberar na água metabólitos nocivos e também serem precursoras na formação de subprodutos. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção da cianobactéria *Microcystis sp* por pré-oxidação com cloro, coagulação com sulfato de alumínio, filtração direta e pós-cloração em escala de bancada, baseando-se nos parâmetros de turbidez, contagem celular, distribuição de tamanho e contagem de partículas, carbono orgânico dissolvido e subprodutos organoalogenados. Para atingir tal objetivo foi necessária a realização de experimentos para determinação da dosagem e do tempo de contato de cloro livre e a construção de diagramas de coagulação-filtração. Paralelamente foi determinado o Potencial de Formação de Trihalometanos. A presença de cianobactérias não pareceu favorecer a formação de subprodutos indesejados da cloração. O Ensaio Final foi realizado com pré-cloração, coagulação, filtração e pós-cloração. Para a água pré-clorada com $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, coagulada com 4 mg L^{-1} de sulfato de alumínio comercial, filtrada em areia com tamanho de grãos entre 0,3 a 0,59 mm e pós-clorada com $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, a turbidez reduziu de 2,89 para 0,36 uT, redução de 88%. A contagem celular mostrou decréscimo de 99,98% e a contagem de partículas reduziu 96,3 % na faixa de tamanho de 3 a 20 μm . Também foi observado aumento do carbono orgânico dissolvido com o aumento da dosagem de cloro livre.

Palavras-chave: Cianobactérias; *Microcystis*; pré-oxidação; filtração direta, tratamento de água

ABSTRACT

PEREIRA, G. G. (2005) **Removal of cells of *Microcystis sp* by prechlorination, coagulation, direct filtration and poschlorination in jar-test experiment**. M.Sc Dissertation - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Because of their physiological characteristics, cyanobacteria are able to adapt themselves quickly in eutrophic systems and are usually predominant in water bodies. The excessive growth of these organisms results in an increase in water treatment costs and other problems. Beside faster filter clogging due to the large amounts of cyanobacteria, these organisms may be toxic, release toxic metabolites and act as nuisance subproducts precursors. The aim of this work is to evaluate *Microcystis sp* cyanobacteria removal efficiency by chlorine preoxidation, aluminum sulfate coagulation, direct filtration and post-chlorination in bench-scale experiments. The removal efficiency was evaluated based on turbidity, cell counts, particle size distribution, dissolved organic carbon and halogenated organic subproducts. To reach the objectives it was first necessary to do experiments to determine free chlorine dose and contact time and also prepare coagulation-filtration diagrams. The trihalomethane formation potential was also determined, showing the presence of cyanobacteria did not contribute to subproduct formation. The final test, involving prechlorination, coagulation, filtration and post-chlorination, showed excellent *Microcystis sp* removal results. For prechlorinated water with 2,5 mg L⁻¹ of free chlorine, coagulated with 4 mg L⁻¹ of aluminum sulfate, filtered in a sand bed with grain size between 0,3 and 0,59 mm and post-chlorinated with 3,0 mg L⁻¹ of free chlorine, turbidity was reduced from 2,89 to 0,36 uT, a 88% decrease. Cell count showed a 99,98% decrease and the particle count was reduced in 96,3% in the size range of 3 to 20 µm. An increase in dissolved organic carbon related to the increase in the free chlorine dose was also noted.

Keywords: Cyanobacteria; *Microcystis*; preoxidation; direct filtration, water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Comparação de contagem celular antes e depois das modificações no ano de 1994. Linha pontilhada – água tratada; Linha cheia – água bruta.....	11
Figura 3.2 – Remoção média de algas após cada etapa do tratamento.	12
Figura 3.3 – Remoção de fitoplâncton com e sem pré-oxidação.	14
Figura 3.4 – Esquema da planta de ozoflotação.....	17
Figura 3.5 – Emissão de fluorescência em função do tempo para diferentes doses de ozônio.	17
Figura 3.6 – Ozoflotação: a) redução percentual dos parâmetros; b) remoção algal	18
Figura 4.1 – Cultivo de <i>Microcystis sp.</i>	21
Figura 4.2 – Curva padrão de alumínio.....	25
Figura 4.3 – Equipamento jarteste LDB-04 com kit de filtros de laboratório.....	27
Figura 4.4 – Filtro de Laboratório de Areia (FLA).....	28
Figura 4.5 – Banho termostático contendo frascos âmbar.	31
■ Figura 4.6.– Cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons (CG-DCE) instalado na UNAERP.	32
Figura 4.7 – Nomenclatura para identificação das amostras no Ensaio Final.	38
Figura 4.8 – Fluxograma da realização do Ensaio Final.....	38
Figura 4.9 – Fluxograma das etapas da pesquisa.	39
Figura 5.1 – Valores do PFTHM para AD e AE.....	43
Figura 5.2 – Ensaio 1: Residual de cloro em função da dosagem de cloro.....	45
Figura 5.3 – Ensaio 1: Demanda de cloro em função da dosagem de cloro.	46
Figura 5.4 – Ensaio 1: Variação da densidade fitoplanctônica em função do tempo.	46
Figura 5.5 – Ensaio 1: Variação da densidade fitoplanctônica em função da dosagem de cloro.....	47
Figura 5.6 – Densidade fitoplanctônica antes (AE) e após (AO) adição de cloro.	48
Figura 5.7 – Ensaio 2: Cloro livre residual (mg L^{-1}) em função do tempo.....	49
Figura 5.8 – Ensaio 3: Cloro livre residual (mg L^{-1}) em função do tempo.....	50
Figura 5.9 – Turbidez em função da concentração de células em escala linear.....	51
Figura 5.10 – Turbidez em função da concentração de células em escala logarítmica. .	52
Figura 5.11 – Diagrama 1: coagulação com sulfato de alumínio comercial –filtração em areia 0,3 a 0,59 mm.	53
Figura 5.12 – Diagrama 2: coagulação com sulfato de alumínio comercial –filtração em areia 0,59 a 1,41 mm.	54
Figura 5.13 – Ensaio Final: Valores de turbidez.....	57
Figura 5.14 – Ensaio Final: Contagem celular.....	58
Figura 5.15 – Ensaio Final: Turbidez e contagem celular.	58
Figura 5.16 – Ensaio Final: Turbidez medida e turbidez calculada a partir de valores de contagem celular.	59
Figura 5.17 – Ensaio Final: Distribuição da contagem e do tamanho das partículas.....	60
Figura 5.18 – Ensaio Final: Comportamento semelhante para turbidez e contagem de partículas.	62
Figura 5.19 – Ensaio Final: Carbono orgânico dissolvido.....	63
Figura 5.20 – Ensaio Final: Relação entre COD e turbidez.....	64
Figura 5.21 – Ensaio Final: Subprodutos organoalogenados.....	65
Figura 5.22 – Estrutura química dos compostos formados.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 Florações de cianobactérias potencialmente nocivas registradas em mananciais brasileiros até abril de 2001.	6
Tabela 3-2 Valores médios dos principais parâmetros analisados após tratamento completo.	13
Tabela 4-1 Composição do meio de cultura ASM-1.	21
Tabela 4-2 Composição dos meios filtrantes – (%) em massa.	28
Tabela 5-1 Valores de cloro dosado, cloro residual e demanda de cloro no pré-teste.	40
Tabela 5-2 Condições do experimento de PFTHMs.	41
Tabela 5-3 Concentração dos subprodutos ($\mu\text{g L}^{-1}$) para o tempo zero.	41
Tabela 5-4 Concentração dos subprodutos ($\mu\text{g L}^{-1}$) para o tempo de 7 dias.	42
Tabela 5-5 Concentrações médias de TTHM ($\mu\text{g L}^{-1}$).	42
Tabela 5-6 Valores obtidos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em curva de calibração com 9 compostos halogenados.	44
Tabela 5-7 Número de colônias e biovolume.	48
Tabela 5-8 Porcentagem (%) remanescente da concentração de indivíduos.	50
Tabela 7-1 Características da AD e AE.	71
Tabela 7-2 Ensaio 1: Características da AD e AE.	71
Tabela 7-3 Ensaio 1 : Valores de pH e dosagem, residual e demanda de cloro livre (mg L^{-1}) para diferentes tempos de contato.	71
Tabela 7-4 Ensaio 1: Densidade fitoplanctônica (células mL^{-1}) em função da dosagem de cloro e do tempo de contato.	72
Tabela 7-5 Ensaios 2 e 3: Características da AD e AE.	72
Tabela 7-6 Ensaios 2 e 3: Residual de cloro livre das diferentes dosagens para cada tempo de contato.	72
Tabela 7-7 Ensaio 3: Densidade fitoplanctônica (células mL^{-1}) em função da dosagem de cloro e do tempo de contato.	73
Tabela 7-8 Características da AD e AE.	73
Tabela 7-9 – Densidade fitoplanctônica (células mL^{-1}) para AE e AO com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre por 30 min.	73
Tabela 7-10 Diagrama 1: Características da AD e AE.	74
Tabela 7-11 Valores de dosagem de coagulante, pH de coagulação e turbidez da água filtrada em areia 1.	74
Tabela 7-12 Diagrama 2: Características da AD e AE.	75
Tabela 7-13 Valores de dosagem de coagulante, pH de coagulação e turbidez da água filtrada em areia 2.	75
Tabela 7-14 Ensaio Final: Características da AD e AE.	76
Tabela 7-15 Turbidez, contagem celular, COD e subprodutos totais para amostras do Ensaio Final.	76
Tabela 7-16 Distribuição do tamanho e contagem de partículas para as amostras do Ensaio Final.	77

LISTA DE SIGLAS

AC	água coagulada
AD	água de diluição
AE	água de estudo
AF	água filtrada
AO	Água oxidada
ACF	Água coagulada e filtrada
COD	carbono orgânico dissolvido
EDTA	ácido etilenodiaminotetraacético
ETA	estação de tratamento de água
FLA	filtro de laboratório de areia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
THM	trialometano
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNAERP	Universidade de Ribeirão Preto

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
pH	potencial hidrogeniônico
mg L ⁻¹	miligrama por litro
uT	unidade de turbidez
uC	unidade de cor
min	minuto (s)
G	gradiente médio de velocidade
Gmr	gradiente médio de velocidade na mistura rápida
Tmr	tempo de mistura rápida
µg L ⁻¹	micrograma por litro
cel mL ⁻¹	células por mililitro
m ³ m ⁻² d ⁻¹	metro cúbico por metro quadrado por dia
µm	micrometro
m ³ h ⁻¹	metro cúbico por hora
cm	centímetro
mm	milímetro
mg O ₃ L ⁻¹	miligrama de ozônio por litro
mg Cl ₂ L ⁻¹	miligrama de cloro por litro
mm ³ L ⁻¹	milímetros cúbicos por litro
h	hora
t d ⁻¹	toneladas por dia
m	metro
mg I ₂ g ⁻¹	miligrama de iodo por grama de carvão

m d^{-1}	metro por dia
L h^{-1}	litros por hora
g	grama
mL	mililitro
L	litro
s^{-1}	por segundo
rpm	rotações por minuto
$\text{mm}^3 \text{L}^{-1}$	milímetros cúbicos por litro
N	normal
R^2	coeficiente de correlação

1 Introdução

No Brasil, segundo o IBGE (2002), 32 % da população não usufrui de abastecimento de água. Na região nordeste apenas 38 % dos municípios recebem água tratada e na região norte a situação é ainda mais grave, onde este valor é de apenas 20 %. Sabe-se ainda que a má operação nas estações de tratamento de água existentes é comum, principalmente em municípios com falta de recursos financeiros e de pessoal capacitado para a operação, o que piora ainda mais o quadro brasileiro.

A ocupação inadequada do solo associada às atividades agrícolas e industriais é responsável pelo aumento de lançamentos de águas residuárias e fertilizantes nos corpos d'água. Esse aumento de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, nos corpos d'água acelera a atividade biológica e, conseqüentemente, o processo de eutrofização. Devido ao aumento da produtividade primária há acúmulo de matéria orgânica e a decomposição desta massa leva à escassez de oxigênio dissolvido. Podem ser observadas diminuição da biodiversidade, morte extensiva de peixes e, por conseqüência, a depreciação do potencial do corpo d'água para lazer.

Por suas características fisiológicas, as cianobactérias adaptam-se rapidamente a sistemas eutrofizados e geralmente apresentam dominância. O crescimento excessivo desses microrganismos, também conhecido como floração ou “bloom”, resulta em grandes complicações e acréscimo nos custos do tratamento de água para consumo humano. Além da rápida colmatção dos filtros devido à grande massa de cianobactérias, estas podem se apresentar tóxicas e exigir outras etapas de tratamento, como a filtração em carvão ativado para a remoção destas toxinas.

Sabe-se que a adição de oxidante antes da etapa de filtração favorece o prolongamento das carreiras de filtração, porém, também é sabido que a oxidação desses microrganismos leva à lise celular e conseqüentemente a um aumento da concentração de metabólitos dissolvidos.

As cianotoxinas, toxinas produzidas por cianobactérias, podem afetar a saúde humana tanto pela ingestão de água como por contato em atividades de recreação ou

ainda pelo consumo de pescado contaminado. Ainda não estão bem esclarecidas as causas da produção de cianotoxinas, mas acredita-se que estas têm função protetora contra herbivoria. Esta inibição à predação também contribui para a dominância das cianobactérias.

As cianotoxinas formam um grupo de substâncias químicas bastante diverso, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Algumas cianotoxinas são neurotoxinas bastante potentes, outras são principalmente tóxicas ao fígado (hepatotoxinas) e outras ainda podem ser irritantes ao contato (endotoxinas pirogênicas).

Considerando a possibilidade do rápido processo de colmatção dos filtros pelas células de cianobactérias e a maior concentração de substâncias dissolvidas se estas células forem lisadas, o grande desafio é encontrar sistemas de tratamento de água que sejam operacionalmente exequíveis a custos viáveis para sua remoção de células e toxinas

No Brasil, a grande maioria das estações de tratamento de água possui as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, técnica conhecida como ciclo completo ou convencional. A escolha da tecnologia de tratamento deve ser baseada em ensaios de tratabilidade e em condições ambientais, culturais, sociais, técnicas e econômicas locais, porém nem sempre isto é observado, o que leva a uma escolha inadequada.

A filtração direta, processo em que a água coagulada é enviada diretamente aos filtros, tem se apresentado eficiente na remoção de algas e é uma alternativa mais barata que as tecnologias que envolvem as etapas de floculação e sedimentação ou flotação. Além da ausência de gastos com construção e operação das unidades citadas, a filtração direta geralmente utiliza quantidade inferior de coagulante. Esta atenuação na dosagem de produto químico também pode diminuir a probabilidade de lise celular e conseqüentemente a liberação de toxinas.

Tendo em vista os problemas descritos anteriormente, este trabalho teve como objetivo investigar a remoção de células da cianobactéria *Myrocistis sp* por pré-oxidação com cloro, coagulação, filtração direta e desinfecção com cloro em escala de bancada. O trabalho foi realizado com água filtrada coletada na ETA 2 – São Carlos com adição de células de *Microcystis sp*.

2 Objetivos

Este trabalho foi desenvolvido com o **objetivo geral** de avaliar a eficiência de remoção de células de *Microcystis sp* por pré-oxidação com cloro livre, coagulação com sulfato de alumínio, filtração direta em areia e pós-cloração em escala de bancada.

Antes de executar os experimentos para atingir tal objetivo geral foram realizados experimentos com os objetivos específicos de:

- Determinar o Potencial de Formação de Trialometanos para a água de estudo contendo cerca de 10^5 células mL^{-1} de *Microcystis sp*.
- Avaliar o efeito da dosagem e do tempo de contato do pré-oxidante hipoclorito de sódio e na remoção de células;
- Construir diagrama de coagulação com sulfato de alumínio e escolher o par de valores “dosagem de coagulante – pH” para remoção de células por filtração direta.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Cianobactérias

O aumento da carga de matéria orgânica ou inorgânica lançada direta ou indiretamente nos mananciais produz mudanças na qualidade da água. Observa-se a redução de oxigênio dissolvido, a morte extensiva de peixes e alterações estéticas, o que diminui o potencial para lazer. A concentração elevada de nutrientes, especialmente formas inorgânicas de nitrogênio e fósforo, aliada às condições ambientais de temperatura em torno de 25°C, pH de 6 a 9 e estabilidade da coluna d'água favorecem o crescimento de cianobactérias. (CORDEIRO-MARINO *et al.*, 1992)

Cianobactérias são microrganismos procariontes fotossintetizantes. Antigamente eram chamadas de algas cianofíceas ou algas azuis por terem um sistema fotossintetizante semelhante ao das algas (eucariontes), porém com características morfológicas de bactérias (procariontes). Atualmente, pela classificação de Carl Woese de 1977, são incluídas no grupo das eubactérias. (PELCZAR JR *et al.*, 1996)

O tratamento da água com cianobactérias requer maior atenção, pois dependendo da quantidade de células, sua presença pode conferir cor, turbidez, sabor e odor à água. As duas últimas características podem estar associadas à toxicidade, um problema já relatado no século XIX (YOO *et al.*, 1995).

Azevedo e Brandão (2003) mostram que estudos realizados no Brasil têm confirmado a ocorrência de cepas tóxicas de cianobactérias em corpos d'água (reservatórios de abastecimento público, lagos artificiais, lagoas salobras e rios) dos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Pará, Paraná, Bahia, Pernambuco e do Distrito Federal. Entretanto, é certo que a ocorrência de cepas tóxicas de cianobactérias não se dá exclusivamente nesses estados. A Tabela 3-1, apresentada em duas partes e retirada do livro citado, relata as florações de cianobactérias potencialmente nocivas registradas em mananciais brasileiros até abril de 2001.

O primeiro caso confirmado mundialmente de mortes humanas causadas por cianotoxinas ocorreu na cidade de Caruaru (PE) – Brasil, em fevereiro de 1996, com

pacientes submetidos a tratamento de hemodiálise. Até dezembro do mesmo ano, 52 pessoas morreram devido à intoxicação com cianotoxinas, apresentando um quadro clínico compatível com uma grave hepatotoxicose. As análises confirmaram a presença de microcistinas e cilindrospermopsina no carvão ativado utilizado no sistema de purificação de água da clínica, e de microcistinas em amostras de sangue e fígado dos pacientes intoxicados. (AZEVEDO *et. al*, 2002)

Outra característica importante para o tratamento de águas com cianobactérias é a quantidade de matéria orgânica presente, pois cianobactérias apresentam grande potencial para a formação de subprodutos indesejados (GRAHAM *et al.*, 1998) quando se faz uso de pré ou pós cloração.

Tabela 3-1 Florações de cianobactérias potencialmente nocivas registradas em mananciais brasileiros até abril de 2001.

LOCAL	ANO	CIANOACTÉRIA PREDOMINANTE	TOXICIDADE			TOXINAS DETECTADAS	MÉTODOS	FONTE
			SIM	NÃO	ND*			
Lagoa da Barra Maricá - R.J.	1991	<i>Synechocystis aquatilis</i>	X			Microcistinas	Imunoensaio	Nascimento e Azevedo (1999).
Res. Funil - R.J.	1991/ 1992	<i>Microcystis aeruginosa</i>	X			Microcistina	HPLC-DAD	Bobeda (1993)
Lagoa de Jacarepaguá	1996	<i>Microcystis aeruginosa</i>	X		X	Microcistina	HPLC-DAD	Magalhães e Azevedo (1998)
Itaipu, Parque do Iguacú, Pr.	1996	<i>Microcystis</i>	X			Microcistinas	Imunoensaio monoclonal	Hirooka <i>et al.</i> (1999)
Represa de Itaipú Represa Capivara	1999 2000	<i>Anabaena</i> sp <i>Microcystis</i> sp.			X	Microcistinas	Imunoensaio monoclonal	Kamogae <i>et al.</i> (2000)
Amparo e Itaquacetuba, SP	1993/ 1995	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	X		X	SXT, neoSXT, GTX.	HPLC-FLD LC-MS	Lagos <i>et al.</i> (1999)
Lagoa dos Patos, RS	1994 1995	<i>Microcystis aeruginosa</i>	X			Mcyst-LR, -FR, Leu1-Mcyst	HPLC-DAD HPLC-MS	Matthiensen <i>et al.</i> (2000); Yunes <i>et al.</i> (1996)
Rio Grande, RS	1995	<i>Anabaena spiroides</i>	X			Anatoxina-a(S)	Inib. AChE	Monserat <i>et al.</i> (2001)
Rio dos Sinos, RS	1999	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	X			Saxitoxinas equiv.	HPLC-FLD	Conte <i>et al.</i> (2000)
Camaquã, RS	2000	<i>C. raciborskii</i> , <i>Microcystis</i> <i>PseudoAnabaena</i> sp.,	X			MCYST; NeoSXT GTX1; GTX2	Imunoensaio HPLC-FLD	Yunes <i>et al.</i> (2000)
Itapeva, RS	2000	<i>Anabaena circinalis</i> , <i>A. spiroides</i>	X			MCYST ANTX-a ANTX-a (S)	Imunoensaio HPLC-FLD; Inib.AChE	Yunes <i>et al.</i> (2000).
Farroupilha, Erechim, RS	2000	<i>Microcystis</i>	X			MCYST	Imunoensaio	Yunes <i>et al.</i> (2000)
Lagoa do Peri, Florianópolis SC	2000/ 2001	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>			X		-	Rel:Casan/CNPq / Florian/ UFSC
Reservatório Tapacurá (Pe)	1998/ 1999	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	X			SXT equivalentes	Bioensaios	Nascimento <i>et al.</i> (2000)
Reservatório de Ingazeira (Pe)	1998	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	X			SXT equivalentes	Bioensaios	Bouvy <i>et al.</i> (1999).

LOCAL	ANO	CIANOBACTÉRIA PREDOMINANTE	TOXICIDADE			TOXINAS DETECTADAS	MÉTODO	FONTE
			SIM	NÃO	ND*			
Itaúba (RS)	2000	<i>Anabaena circinalis</i>	X			MCYST	Imunoensaio	Werner <i>et al.</i> (2000)
Lagoa das Garças, SP	1996/ 1997	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Planktothrix agardhii</i>		X X			HPLC	Sant'Anna e Azevedo (2000)
Reservatório Sta. Rita, SP	1997	<i>Microcystis wesenbergii</i>		X			HPLC	Sant'Anna e Azevedo (2000)
Represa Juramento (Montes Claros, MG)	2000	<i>Radiocystis fernandoi</i> e <i>Microcystis</i> spp. ©	X			MCYST	Imunoensaio e HPLC-DAD	Jardim <i>et al.</i> (2000) ^b
Lagoas urbanas, Confin, MG	1998	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ©	X			GTX	HPLC-FLD	Jardim <i>et al.</i> (1999).
Represa Três Marias, MG.	1997	<i>Microcystis wesenbergii</i>		X		MCYST	Imunoensaio e HPLC-DAD	Jardim <i>et al.</i> (1999), (2000) ^b
Represa de Furnas, Alfenas e Carmo do Rio Claro, MG	1998	<i>M. viridis</i> (<i>Radiocystis fernandoi</i>). <i>Microcystis</i> ©	X X			MCYST		Jardim (1999); Jardim <i>et al.</i> (2000) ^a
"	1998	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	X			CYN	HPLC-DAD	Jardim <i>et al.</i> (1999, 2000) ^a
Represa Vargem das Flores, MG	1999	Floração de <i>Microcystis</i> spp. e (<i>Radiocystis fernandoi</i>)	X			MCYST	HPLC-DAD	Jardim (1999). Jardim <i>et al.</i> (2000) ^b
Rio das Velhas, Belo Horizonte	1999 1999	<i>Aphanizomenon manguinii</i> © <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ©		X	X		HPLC-DAD	Jardim <i>et al.</i> (2000) ^b
Conselheiro Lafaiete, M.G.	1998	<i>Oscillatoria splendida</i> (syn: <i>Geitlerinema splendidum</i>)		X				Jardim <i>et al.</i> (2000) ^b
Pedra Azul, Medina, Ninheira, M.G.	1999 2000	Florações de <i>Cylindrospermopsis</i> <i>raciborskii</i>	X			Negativo p/ CYN SXT	HPLC-DAD HPLC-FLD	Relatório Interno da Copasa.
Represa São Simão	2001	<i>Anabaena circinalis</i>		X		Negativo p/MCYST	Imunoensaio	Rel. Int. Copasa
Ribeirão Ubá, MG	2000	<i>M. viridis</i> , <i>M. aeruginosa</i> , <i>Anabaena</i> spp. e <i>Oscillatoria</i> sp.			X		"	Jardim <i>et al.</i> (2000) ^b

Abreviaturas Utilizadas: ETE: Estação de Tratamento de Efluentes, por lagoas de estabilização facultativas. MCYST: microcistinas; CYN: cilindrospermopsinas; SXT: saxitoxinas; ANT-X-a (S): anatoxina-a (S); © cultivos; HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência; DAD: fotodetector de diodo; FLD: detector de fluorescência; MS: espectroscopia de massa.

FONTE: AZEVEDO E BRANDÃO, 2003.

3.2 Coagulação

A maior parte das partículas presentes na água possuem carga superficial negativa e se mantêm estáveis por repulsão eletrostática. Para que ocorra a aproximação e agregação (floculação) faz-se necessária a coagulação, isto é, a desestabilização dessas partículas que é conseguida pela adição de produtos químicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico e hidróxi-cloreto de alumínio.

A coagulação de partículas coloidais é resultante da ação de quatro mecanismos: i) compressão da camada difusa; ii) adsorção e neutralização de cargas; iii) varredura e iv) adsorção e formação de pontes. A dosagem de coagulante depende das características da água (cor, turbidez, alcalinidade, pH, temperatura, força iônica, tamanho e distribuição do tamanho das partículas) e de qual mecanismo se deseja a predominância.

Baseados no diagrama de solubilidade do alumínio, Amirtharajah e Mills (1982) desenvolveram o diagrama de coagulação para remoção de turbidez com sulfato de alumínio e concluíram que a coagulação ocorre principalmente pela combinação dos mecanismos ii e iii citados.

O mecanismo da varredura requer a formação de precipitado (hidróxido do cátion coagulante) e para isso é necessária a adição de altas dosagens do sal coagulante (20 a 100 mg L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃·14,3 H₂O). Este mecanismo é recomendado para estações de tratamento de água com unidades de decantação ou flotação. O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é adequado às tecnologias de tratamento que empregam a filtração direta. Neste mecanismo as dosagens de Al₂(SO₄)₃·14,3 H₂O são menores (0,2 a 20 mg L⁻¹), pois não é necessária a formação de flocos grandes, basta que as partículas sejam desestabilizadas para serem retidas nos filtros. (DI BERNARDO, 2003).

O diagrama de coagulação de Amirtharajah e Mills (1982) corresponde a uma situação particular, sendo necessária a construção de diagramas específicos para cada água a ser estudada. Centurione Filho (2002) pesquisou o desenvolvimento e a operação de uma instalação de flotação em escala de bancada. Para avaliar o sistema, foram utilizadas águas com elevado número de células de algas (~ 10⁸ células mL⁻¹) com predominância do gênero *Chlorella*, turbidez entre 40 e 58 uT e cor aparente entre 510 e 866 uH. Para construção do diagrama de coagulação foram variados a dosagem de

sulfato de alumínio e o pH de coagulação, e fixados parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação. Para a remoção simultânea do número de células, turbidez e cor verdadeira ser considerada satisfatória foi necessária a dosagem de 50 mg L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃·14,3 H₂O e pH de coagulação igual a 6,8.

Bernhard e Clasen (1994) estudaram o mecanismo de floculação da cianobactéria *Synechocystis minuscula*. Os resultados indicaram que a estrutura da parede celular não apresenta efeito sobre a floculação, porém, sabe-se que os grupos funcionais associados à parede celular são importantes pois conferem carga negativa à superfície.

Em um experimento realizado com polieletrólito catiônico como coagulante, fotografias mostraram que as células de microalgas formam agregados na região de neutralização de cargas. A agregação era atingida por adição de quantidade exata do polieletrólito. Dosagens excessivas de cargas positivas e uma completa cobertura da superfície da célula levam a uma reversão da carga elétrica dentro da faixa positiva, e, conseqüentemente, à reestabilização da suspensão de microalgas. (BERNHARD E CLASEN, 1994)

Em outros experimentos (Bernhard e Clasen, 1994)) foi testada a coagulação dessas algas com espécies hidrolisadas de alumínio. Os resultados mostraram que as microalgas não são neutralizadas com um pH de 4, sendo esse valor inadequado para o início da formação das espécies hidrolisadas de alumínio, que são carregadas positivamente. Em pH 5, os autores não verificaram a formação de flocos e os complexos hidrolisados de alumínio eram adsorvidos pela superfície das células e neutralizavam a carga negativa das células de microalgas. Nesse caso, um excessivo uso de alumínio levou à reversão das cargas, entretanto a reestabilização da suspensão de microalgas não foi observada. Com o ajuste do pH para 6, a transição da coagulação por adsorção-neutralização de cargas para a coagulação por varredura tornou-se mais aparente. Com o aumento do pH da solução, o mecanismo de varredura progressivamente predominava sobre o de adsorção-neutralização de cargas.

3.3 Remoção de células de cianobactérias

As tecnologias de tratamento de água podem ser divididas entre aquelas em que é utilizada a coagulação química (filtração rápida) e as que não necessitam deste processo (filtração lenta). Os sistemas também podem necessitar de pré-tratamentos

como micropeneiramento, oxidação e adsorção. A seguir são apresentados alguns trabalhos sobre remoção de células de cianobactérias por diversas tecnologias de tratamento.

Chow *et al.* (1999) estudaram o impacto do tratamento completo em células de *Microcystis aeruginosa*. O trabalho teve por objetivo identificar quais as influências do gradiente médio de velocidade e tempo de mistura rápida, da adição de coagulante e algicida, da floculação, da sedimentação e da filtração na densidade fitoplanctônica e na estrutura da parede celular. Também foi determinada a liberação de microcistina nestas diversas etapas.

Os resultados em escala de bancada mostraram que, ao contrário do sulfato de cobre ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$) usado como algicida, o coagulante sulfato de alumínio ($0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$) não induziu a lise celular no tempo total do experimento (24 horas), pois as variações de microcistina, clorofila *a* e ficocianina foram similares às da amostra controle (sem adição de produtos químicos). (CHOW *et al.*, 1999)

O efeito da agitação realizada em jarreste sobre as células foi medido pela concentração de microcistina extracelular (dissolvida na água) e pela viabilidade celular (porcentagem de células que não têm a parede celular danificada). Este último parâmetro resultou entre 97-100 % para todos os gradientes médios de velocidade ($G = 0, 14, 175 \text{ e } 480 \text{ s}^{-1}$) e tempos (0, 5, 30 e 240 min) estudados, o que indica efeito não significativo. Já os resultados de liberação de microcistina não apresentaram tendência tão clara, e não se pode afirmar que as condições de agitação testadas induziram a lise celular. (CHOW *et al.*, 1999)

Em outro experimento em escala de bancada foi testada a influência da coagulação-floculação e da sedimentação. Também não ocorreram variações significativas na densidade fitoplanctônica e na viabilidade celular, assim como não ocorreu liberação de microcistina em nenhuma das etapas. (CHOW *et al.*, 1999)

Em instalação piloto, os autores obtiveram resultados similares nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação e verificaram que a filtração também não modificou a parede celular, nem induziu a liberação de microcistina durante as seis horas de experimento. (CHOW *et al.*, 1999)

Drikas *et al.* (2001) acompanharam as variações da densidade e viabilidade celular e concentração de microcistina no lodo da câmara de sedimentação em instalação piloto de ciclo completo. A densidade celular reduziu 50% em dois dias e chegou a zero no oitavo dia. A concentração de microcistina extracelular foi de zero

para $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em dois dias e do 5º ao 13º dias a concentração reduziu até zero, indicando degradação do metabólito.

Estes resultados apontam outro problema de saúde pública. Não apenas a água destinada ao consumo humano deve atender aos padrões de potabilidade quanto à concentração de microcistina como é necessária a disposição adequada do lodo da ETA. É preciso também avaliar se a água de lavagem dos filtros é comprometida pela liberação de microcistina e quais as consequências do retorno dessa água com metabólitos dissolvidos para o início do tratamento na ETA. (DRIKAS *et al.*, 2001)

Daldorph (1998) apresenta as modificações feitas no tratamento da água proveniente do reservatório Grafham, localizado no leste da Inglaterra. Estas modificações foram realizadas em 1994 com o intuito de diminuir a quantidade de células de algas e halofórmios na água tratada. Anteriormente a água era pré-clorada, coagulada com sal de ferro, filtrada em carvão ativado granular e clorada novamente. Com as modificações realizadas, a água é pré-ozonizada, coagulada com sal de ferro, filtrada em antracito e areia, ozonizada, filtrada em carvão ativado granular e finalmente clorada.

Na Figura 3.1 a seguir (adaptada de Daldorph (1998)), a linha pontilhada refere-se à água tratada e a linha cheia à água bruta. Após a implementação do novo sistema de tratamento, a contagem de algas só excedeu $1000 \text{ células mL}^{-1}$ na água tratada no final do ano de 1995 durante um *bloom* de *Anabaena*.

FONTE: DALDORPH, 1998.

Figura 3.1 – Comparação de contagem celular antes e depois das modificações no ano de 1994. Linha pontilhada – água tratada; Linha cheia – água bruta

O gráfico (Figura 3.2) foi adaptado do trabalho de Daldorph (1998) e indica a remoção de algas comparada à água bruta após cada etapa do novo tratamento. Com a substituição da pré-cloração pela pré-ozonização, a formação de halofórmios reduziu 50%.

FONTE: DALDORPH, 1998.

Figura 3.2 – Remoção média de algas após cada etapa do tratamento.

Vlaski *et al.* (1996), avaliaram a eficiência da sedimentação e da flotação por ar dissolvido por meio de experimentos em escala de bancada com cultura de *Microcystis aeruginosa*. Como já esperado, os experimentos realizados sem coagulação, floculação e filtração mostram que estas etapas são fundamentais para a remoção algal. Após a otimização das condições de coagulação com sal de ferro e pH de coagulação de 8, os resultados mostram que a sedimentação foi superior à flotação, com eficiências de remoção de, respectivamente, 87 % e 71 %. Apesar deste resultado, vale lembrar que as cianobactérias apresentam grande capacidade de flotação, sendo esta considerada uma estratégia de sobrevivência. No mesmo trabalho, o uso combinado de coagulante metálico com polieletrólito catiônico como auxiliar de floculação, resultou em aumento significativo da eficiência de remoção dessa cianobactéria pelos dois processos, atingindo, em ambos os casos, remoções da ordem de 99%.

Trabalho realizado com água na lagoa do Peri (Santa Catarina-Brasil) com dominância das cianobactérias *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Pseudoanabena* avaliou a remoção do fitoplâncton em instalação piloto de filtração direta descendente com taxa de filtração constante de $200 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ com ensaios de até 25 horas de duração. A remoção de fitoplâncton variou de 80 a 98 %, com resultados ligeiramente

melhores com o coagulante hidroxiclreto de alumínio do que com sulfato de alumínio. Em alguns ensaios foram realizadas descargas de fundo intermediárias (DFI) com duração média de 1 min e taxa média de $850 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Os resultados demonstraram que a realização de DFIs com introdução de água na interface pedregulho/areia provocou prolongamento de carreira de filtração de aproximadamente 5 horas, com incremento médio de 2,3 horas por descarga executada em relação às carreiras sem DFIs. Este prolongamento não foi considerado expressivo, pois, segundo os autores, outros trabalhos com elevada concentração de algas relatam incrementos de até 100% na duração das carreiras de filtração. O baixo incremento na duração da carreira é atribuído à forma filamentosa das cianobactérias estudadas, assim como à capacidade da produção de mucilagem, o que aumenta a aderência aos grãos da areia. (DI BERNARDO, 2003)

Sens *et al.* (2004) investigaram o desempenho da ozonização e da cloração de água com elevada concentração de microalgas e cianobactérias como pré tratamento para a Filtração Direta Descendente. Em seguida foi realizada a desinfecção por cloro e avaliada a qualidade da água produzida, sobretudo no que se refere à formação de trialometanos e a testes toxicológicos. As investigações experimentais foram conduzidas no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (L.A.L.P. /UFSC/CASAN), e utilizando água proveniente da lagoa com elevada concentração de fitoplâncton. Na Tabela 3-2, extraída da publicação, é possível verificar que os melhores resultados foram obtidos com o emprego de ozônio como pré-oxidante.

Tabela 3-2 Valores médios dos principais parâmetros analisados após tratamento completo.

Condições de Coagulação	Pré- Tratamento: OZONIZAÇÃO				Pré- Tratamento: CLORAÇÃO			
	Dosagem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 20\text{mg/L}$ pH de Coagulação = 5,5 a 5,80				Dosagem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 30\text{mg/L}$ pH de Coagulação = 5,5 a 5,84			
Parâmetros	Água Bruta	Água com $1,5\text{mgO}_3/\text{L}$	Água com $2,0\text{mgO}_3/\text{L}$	Água com $2,5\text{mgO}_3/\text{L}$	Água Bruta	Água com $2,5\text{mgCl}_2/\text{L}$	Água com $3,0\text{mgCl}_2/\text{L}$	Água com $3,5\text{mgCl}_2/\text{L}$
Cor Aparente (uH)	80	2	0	0	70	12	11	10
Turbidez (NTU)	6,0	0,44	0,26	0,40	4,93	0,86	0,78	0,68
TTHMs ($\mu\text{g/L}$)	39	43	38	40	37	52	83	98
Clorofila a ($\mu\text{g/L}$)	40,88	2,94	ND	ND	36,77	4,04	3,73	3,30
COT (mg/L)	6,3	1,37	ND	ND	6,25	3,65	3,15	2,2
Fitoplâncton (Ind/mL)	208134	4321	572	645	229577	96865	83963	44628

ND : Não Detectado

FONTE: SENS *et al.*, 2004

A Figura 3.3 mostra que com ozônio se atingiu até 99,7% de remoção celular, enquanto 68% foi o melhor resultado obtido com o cloro.

FONTE: SENS *et al*, 2004

Figura 3.3 – Remoção de fitoplâncton com e sem pré-oxidação.

Na formação de trialometanos a aplicação da pré-ozonização com 2 $\text{mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ reduziu em até 50% a formação destes compostos quando comparado ao emprego da pré-cloração. (SENS *et al*, 2004)

Em teste de toxicidade em peixes os resultados mostraram que não houve formação de micronúcleos em células dos peixes expostos à água bruta, à água após tratamento completo sem pré-oxidação (branco) e à água após tratamento completo com pré-ozonização. No entanto, os peixes mantidos nas amostras de água após tratamento completo com pré-cloração apresentaram formação de micronúcleos, principalmente nos ensaios que utilizaram a dosagem de 3,5 mg cloro L^{-1} . (SENS *et al*, 2004)

Petrushevsky *et al*. (1996) estudaram a pré-oxidação com permanganato de potássio e a coagulação com sulfato férrico e com um polímero catiônico na remoção de algas. O reservatório estudado apresenta mudanças sazonais na dominância de algas, sendo que as cianobactérias predominam no final do verão. Os experimentos foram realizados em jarreste e em escala piloto e os resultados apontam vantagem no uso do polímero e do pré-oxidante. Sem pré-oxidação a remoção foi da ordem de 90 %, enquanto que o tratamento com pré-oxidação apresentou eficiência de 99 %. Outra

vantagem é que o polímero reduziu consideravelmente a concentração final de manganês.

Sales *et al.* (2004) realizaram um estudo de tratabilidade para a definição de parâmetros de dimensionamento de uma futura ETA para a região metropolitana de Fortaleza. O manancial de abastecimento tem histórico de florações de cianobactérias e já era sabido da dificuldade em adotar tecnologias que utilizam a sedimentação. Baseado nestas e em outras informações cedidas pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará, foi decidido que o estudo se resumiria na comparação entre a dupla filtração e a flotação por ar dissolvido.

Após realização de ensaios em bancada para a determinação do tipo e dosagem de coagulante, foram realizados ensaios em instalação piloto. A turbidez remanescente na dupla filtração com intercloração (entre os filtros ascendente e descendente) e na floto-filtração foi a mesma, entre 0,3 e 0,4 uT. Já a cor da água filtrada foi menor na dupla filtração com intercloração (1 uH) que na floto-filtração (4 a 7 uH). (SALES *et al.*, 2004).

O levantamento dos custos das tecnologias e a estimativa do lodo produzido também indicaram a dupla filtração ($11,2 \text{ t d}^{-1}$) como melhor alternativa quando comparada com a floto-filtração ($33,3 \text{ t d}^{-1}$) para o tratamento da água do manancial estudado. (SALES *et al.*, 2004)

Arantes *et al.* (2004) avaliaram a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* pela filtração lenta em escala piloto. Na filtração lenta a coagulação química não é necessária e portanto teoricamente a indução da lise celular e liberação de cianotoxinas é menor. Para o amadurecimento, os filtros foram alimentados exclusivamente com água coletada no lago Paranoá - Brasília-DF. Posteriormente foi simulada a floração com água do mesmo lago inoculada com cepa tóxica das cianofíceas estudadas, com concentração da ordem de 10^5 cel mL^{-1} . Após esta etapa, foi feito o monitoramento novamente apenas com água do lago com o intuito de observar a ocorrência de traspasse de células viáveis.

Para *Microcystis aeruginosa* observou-se um pequeno aumento da clorofila-*a* durante a simulação da floração, mesmo assim a remoção foi de 98,1 %.. Na etapa seguinte, sem simulação de floração, ocorreu a diminuição da clorofila-*a*, indicando o restabelecimento do padrão de comportamento do filtro verificado na primeira fase do experimento. (ARANTES *et al.*, (2004)

No que se refere ao experimento com *C. raciborskii* foi observada uma remoção média de clorofila-*a* de 99,9 % e uma concentração máxima de clorofila-*a* na água filtrada de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ durante a segunda etapa (floração). Por sua vez, na fase de monitoramento com água do lago, verificou-se um pequeno aumento na concentração de clorofila-*a* no efluente do filtro lento, atingindo $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ no penúltimo dia dessa fase. Esse comportamento pode ter ocorrido devido ao carregamento de células, que não são necessariamente de *C. raciborskii*, tendo em vista que a água do lago Paranoá (água base) apresenta uma diversidade de algas. (ARANTES *et al.*, (2004))

Segundo os autores, a diferença na remoção das duas espécies pode ser atribuída à morfologia celular. As células da espécie *Microcystis aeruginosa* são esféricas com diâmetro variando entre 4,0 e 6,5 μm e geralmente se organizam na forma de colônias micro ou macroscópicas. Entretanto, quando esta espécie é cultivada em laboratório, há uma predominância de células solitárias e pequenas colônias. Por outro lado, as células de *Cylindrospermopsis raciborskii* organizam-se na forma de tricomas solitários, em que cada célula tem formato retangular, com 7 a 11 μm de comprimento e 2 a 3 μm de largura. (SANT'ANNA E AZEVEDO (2000) *apud* ARANTES *et al.* (2004)). Dessa forma, devido às menores dimensões das células de *M. aeruginosa*, o transpasse dessa espécie pode ocorrer mais facilmente.

Jardim e Viana (2003), em estudo realizado em seis cidades do interior de Minas Gerais - Brasil relatam medidas técnicas e sociais tomadas para amenizar os efeitos de florações de cianobactérias. Na cidade de Ninheira foi construído um flotador entre as unidades de floculação e sedimentação na ETA de ciclo completo. Os operadores passaram a ter a opção entre flotação e decantação. Em épocas de floração a remoção de células de cianobactérias passou de 45 % para 99 % em todo processo.

Na cidade de Vargem das Flores a tecnologia usada era de filtração direta e durante a ocorrência das florações, o tempo médio da carreira dos filtros passava de 14 horas para 9 horas. Para minimizar os problemas, iniciaram-se pesquisas com flotação e se obteve, segundo os autores, excelentes resultados.

Benoufella *et al.* (1994) estudaram a remoção de *Microcystis* pela combinação da pré-filtração e da flotação em uma única etapa. Neste processo denominado ozoflotação, o gás usado para formar as bolhas é o próprio ozônio. A Figura 3.4, adaptada do trabalho, ilustra a operação.

FONTE: BENOUFELLA *et al.*, 1994

Figura 3.4 – Esquema da planta de ozoflotação.

Foram feitos ensaios de bancada com diferentes dosagens de O_3 e tempos de contato. A Figura 3.5, adaptada do artigo, mostra o efeito do ozônio sobre a célula. Com o aumento da concentração de oxidante, diminui a quantidade de células intactas, indicadas pela medida de fluorescência. Neste experimento não houve correlação entre o número de algas e os valores de clorofila-*a*. Isto pode ser explicado pela persistência dos pigmentos liberados na lise celular.

FONTE: BENOUFELLA *et al.*, 1994

Figura 3.5 – Emissão de fluorescência em função do tempo para diferentes doses de ozônio.

Em instalação piloto, foi feita a investigação sobre o parâmetro C.t (concentração versus tempo) e a remoção algal. Para as menores taxas (30 e 50 L h⁻¹) houve boa correlação (85 %), isto é, para maiores valores de C.t, maior foi a remoção. Já para taxas maiores (80 e 150 L h⁻¹), a correlação fica entre 20 e 30 % apenas, o que pode ser explicado por curto-circuitos e pouco contato da água com o ozônio.

Também na instalação piloto foi realizada a coagulação, floculação e ozoflotação seguida de filtração em carvão e areia. Nas figuras abaixo (adaptadas) são mostrados os resultados de remoção e a comparação com outros ensaios. Nos gráficos (Figura 3.6), TR é a taxa de tratamento em mg de ozônio por litro de água tratada.

Redução percentual depois da ozoflotação com vazão de 50 L h⁻¹.

1 Comparação do desempenho da ozoflotação e da ozonização simples.

FONTE: BENOUELLA *et al.*, 1994

Figura 3.6 – Ozoflotação: a) redução percentual dos parâmetros; b) remoção algal

Mouchet e Bonnelye (1998) revisaram diversos trabalhos sobre a remoção de algas por micropeneiramento, filtração direta, sedimentação e flotação. Também verificaram o efeito da pré-oxidação e do uso de carvão ativo granular na eficiência dos processos. Os autores concluíram que a filtração direta pode ser recomendada em casos particulares, e que a maioria dos trabalhos recomenda pré-oxidação, coagulação, sedimentação ou flotação seguida de filtração.

Em relação à pré-oxidação, sempre que possível o ozônio deve ser escolhido, e não o cloro. Nos tratamentos com flotação e filtração a eficiência desses dois oxidantes é similar, porém, quando se usa sedimentação seguida por filtração a eficiência do ozônio é inferior. A eficiência da clarificação da água pode ser aumentada de 3-4 log quando é utilizado ozônio e carvão ativado. Para a obtenção de água livre de microalgas é necessário o uso de micro ou ultrafiltração.

Azevedo e Brandão (2003) também apresentam trabalhos sobre a remoção de cianobactérias em diferentes processos de tratamento. Pode-se concluir que a coagulação é bastante influenciada pela espécie de cianobactéria, sendo muito importante que a etapa seja otimizada. Assim como na coagulação, a espécie também influencia na eficiência da separação sólido-líquido e a escolha entre sedimentação e flotação deve ser analisada a cada caso. A filtração direta de águas sujeitas a florações apresenta-se eficiente, porém, a curta duração das carreiras de filtração pode inviabilizar o tratamento. Quanto à pré-oxidação, são reconhecidos seus efeitos benéficos, porém sempre deve-se considerar o risco de liberação de cianotoxinas e, no caso da pré-cloração, a formação de subprodutos potencialmente cancerígenos.

4 Material e Métodos

A parte experimental desta pesquisa foi realizada em escala de bancada e teve por principal objetivo avaliar a remoção de células de *Microcystis sp* em um sistema de filtração direta. Neste capítulo é detalhado o preparo da água de estudo, os parâmetros utilizados para medir tal remoção, os equipamentos empregados e as descrições dos experimentos realizados. No final, a figura 4.9 resume as etapas da pesquisa.

4.1 Cultivo de *Microcystis sp*

A vidraria utilizada no cultivo da cepa foi tratada com solução de hipoclorito de sódio 2,5 % por 2 horas, solução de hidróxido de sódio 5 % por duas horas, solução de ácido clorídrico 5 % por duas horas, enxaguada 7 vezes com água da torneira e 3 vezes com água destilada. Depois de secos, erlenmeyers e tubos de ensaio receberam o meio de cultivo, foram fechados com tampões de algodão e gaze e submetidos à autoclave para a esterilização.

A cepa comprovadamente tóxica, cedida pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LECT-UFRJ), foi mantida em pH ~ 8 em meio preparado com 13 sais orgânicos e inorgânicos (ASM-1), que fornecem os nutrientes necessários para o crescimento microbiano. Os recipientes que contiveram o meio eram transparentes aos comprimentos de onda do visível e receberam luz branca artificial durante 12 horas por dia. A temperatura da sala foi controlada entre 20 a 25 °C e os recipientes eram agitados diariamente para homogeneização dos nutrientes.

Durante o andamento do projeto foi observada a necessidade de aeração constante da cepa para diminuição do número de colônias formadas e também do número médio de células por colônia.

Cerca de 18 dias após a inoculação da cepa a solução começava a adquirir coloração amarelada, sendo necessário renovar o meio. O repique era feito em presença de chama para diminuição da probabilidade de contaminação. Geralmente utilizou-se, em volume, 90 % de meio de cultura e 10 % da amostra anterior.

A Figura 4.1 mostra o cultivo e a Tabela 4-1 a composição do meio de cultura.

Figura 4.1 – Cultivo de *Microcystis sp.*

A Tabela 4-1 apresenta a composição do meio ASM-1.

Tabela 4-1 Composição do meio de cultura ASM-1.

Solução Estoque	Substância	Massa (g)	Diluição Aquosa
A	NaNO ₃	1,70	200 mL de solução
	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,41	
	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,49	
	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,29	
B	KH ₂ PO ₄ ou	0,87	100 mL de solução
	KH ₂ PO ₄ · 3 H ₂ O	1,14	
	Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O ou	1,78	
	Na ₂ HPO ₄ · 7 H ₂ O	1,33	
C	H ₃ BO ₃	2,48	100 mL de solução
	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	1,39	
	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	1,08	
	ZnCl ₂	0,335	
	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	0,019	
	CuCl ou	0,0014	
	CuCl · 2 H ₂ O	0,0013	
D	EDTA · Na ₂	1,86	100 mL de solução

Para preparação de um litro de meio ASM-1 misturava-se 20,0 mL de estoque A, 2,0 mL de estoque B, 0,1 mL de estoque C e 0,4 mL de estoque D, ajustava-se o pH para 8 e completava-se o volume para 1000 mL com água destilada.

4.2 Água de Diluição (AD)

Para a preparação da água de estudo foi usada água tratada, ainda sem desinfecção, proveniente da ETA 2- São Carlos localizada no distrito industrial da cidade. Esta estação possui um sistema de dupla filtração e pode utilizar a pré-cloração dependendo da qualidade da água bruta.

Para diminuir a influência das variações das características da água nos resultados do trabalho, foi feita estimativa do consumo, decidindo-se coletar aproximadamente 900 L de água e armazená-los em uma caixa d'água. Para isso, os recipientes de coleta e a caixa d'água foram limpos com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico e enxaguados exaustivamente com água sem cloro proveniente de poço.

No dia da coleta (17/09/2004) estava sendo feito uso de pré-cloração. Após colocar os 900 L na caixa e homogeneizar, foi feita amostragem para medição de cloro. O valor obtido foi 0,01 mg L⁻¹ de cloro livre e optou-se pela não descloração da água armazenada. Antes da realização dos ensaios, o cloro da AD foi medido e sempre resultou igual a zero, não sendo necessária a descloração prévia.

4.3 Água de Estudo (AE)

A água de estudo foi preparada pela diluição da cultura de *Microcystis sp* com AD com o objetivo de se obter concentração final na ordem de 10⁵ células mL⁻¹. Este valor foi arbitrado com base na Portaria 518/2004 que estabelece que o monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer frequência mensal, quando o número de cianobactérias não exceder 10 000 células mL⁻¹, e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor.

Após a preparação da AE, uma amostra era coletada e fixada com lugol para posterior contagem do número de células de *Microcystis sp*.

A temperatura de 20 °C foi controlada com o auxílio de recipientes fechados contendo gelo ou água quente. O exterior desses recipientes foi limpo com água

sanitária, enxaguado com água corrente e água destilada. Antes de serem colocados em contato com a AE, os recipientes foram enxaguados com AD.

4.4 Parâmetros de Controle

A seguir são listados os parâmetros utilizados para a caracterização da água de diluição (AD), água de estudo (AE), da água oxidada (AO), da água coagulada (AC) e da água filtrada (AF).

Temperatura – (AE)

A temperatura foi medida com termômetro de mercúrio da INCOTEPM de faixa 10 °C a 60 °C $\pm$ 0,5 °C submerso no recipiente da água de estudo.

pH – (AD, AE, AO, AC e AF)

O potencial hidrogênioônico foi medido com potenciômetro da Orion modelo 210A e eletrodo da HACH modelo 50205.

Condutividade Elétrica – (AD)

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Saneamento no equipamento DS-15 da Horiba.

Alcalinidade – (AD)

A alcalinidade foi medida pela titulação da amostra com ácido sulfúrico utilizando potenciômetro para indicar os pontos de viragem.

Turbidez – (AD, AE e AF)

Foi utilizado turbidímetro de bancada modelo 2100P da HACH com leitura de 0 a 1000 uT.

Carbono Orgânico Dissolvido -COD- (AD, AE e AF)

As medidas de COD foram realizadas no Laboratório de Saneamento com o equipamento TOC 5000A da Shimadzu. As amostras foram acidificadas com HCl 2N.

Trihalometanos (THMs) e Outros Subprodutos Organoalogenados – (AD, AE, AO e AF)

Alguns subprodutos da desinfecção foram determinados por cromatografia gasosa no Laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP com metodologia 551.1 (1995) da EPA. As etapas para execução do método estão detalhadas no item 4.6.2 referente à extração e análise dos subprodutos.

Nesta pesquisa foram medidos os seguintes compostos organoalogenados: triclorometano (clorofórmio), tricloroacetoneitrila, dicloroacetoneitrila, bromodiclorometano, 2,2,2 - tricloro - 1,1 - etanodiol (cloral hidratado), 1,1-dicloropropanona, cloropicrina, dibromoclorometano, 1,1,1- tricloropropanona, bromocloroacetoneitrila, dibromoacetoneitrila e tribromometano (bromofórmio).

Cloro Livre - AD, AO e AF

O cloro livre proveniente da solução de hipoclorito de sódio foi medido por método colorimétrico equivalente ao 4500-Cl G. da APHA (1999). Foi usado o programa 1450 do equipamento DR-4000 – HACH e *kit* de reagente DPD da Hexis para 10 mL de amostra.

Alumínio - AD, AC e AF

Os valores de alumínio foram determinados a partir de curva padrão com abrangência de 0,000 a 0,500 mg L⁻¹ de Al. A curva e as determinações das amostras foram feitas de acordo com o método 3500 B da APHA (1999) utilizando-se 150 mg de eriocromo cianina-R como reagente colorimétrico e o equipamento DR-4000 – HACH para a leitura em 535 nm. Na Figura 4.2 está apresentada a curva utilizada neste trabalho, a melhor (maior valor de R²) dentre três curvas construídas.

Figura 4.2 – Curva padrão de alumínio.

Contagem de Células – (AD, AE, AO e AF)

A contagem de células de *Microcystis sp* foi realizada por método de sedimentação em câmaras de 2, 5 e 10 mL. Após os tempos de sedimentação determinados para cada volume, a amostra foi analisada por contagem aleatória em microscópio invertido com o aumento de 40 vezes. As contagens foram realizadas nas dependências do laboratório BIOTACE, executadas pela mestranda e por técnicos do laboratório. Para diminuição do erro experimental, uma única pessoa realizava a contagem das amostras.

Em alguns casos foi necessário realizar também a medição do biovolume. Os cálculos do biovolume (V) foram feitos segundo a fórmula de Wetzel e Likens (1991) (Equação 1) considerando esféricas as colônias e células de *Microcystis sp*, com diâmetro D .

$$V = \frac{\pi D^3}{6} \quad (1)$$

Clorofila *a*

Para a análise do pigmento clorofila *a* foi seguido o procedimento descrito em Nusch (1980). Foram filtrados 500 mL da AE a vácuo sobre microfibras de vidro de porosidade 1,2 μm . O filtro foi colocado no freezer por 24 horas, retirado e colocado à temperatura ambiente por 6 horas antes da extração.

A extração foi feita com adição de 10 mL de etanol 80% aos filtros dobrados ao meio que estavam em tubo de ensaio com tampa, encapado com papel alumínio. Este tubo foi submetido a banho-maria de água a 75 °C por 5 min, seguido de choque térmico em béquer que continha água e gelo, e armazenado na geladeira por 18 horas em caixa escura.

As leituras espectrofotométricas foram feitas em 665 nm e 750 nm utilizando cubeta de 1 cm no equipamento DR- 4000 – HACH. Foram adicionadas 7 gotas de HCl 0,1 N para o decréscimo do pH e em seguida foram feitas leituras nos mesmos comprimentos de onda citados.

Para o cálculo da concentração de clorofila *a* foi utilizada a equação (2) :

$$Clo\ a(\mu g\ L^{-1}) = 27,9 * (EB - EA) * V \quad (2)$$

Considerando que,

EB – diferença dos valores de absorbância obtidos nas leituras em 665 nm e 750 nm (665-750) na amostra não acidificada;

EA – diferença dos valores de absorbância obtidos nas leituras em 665 nm e 750 nm (665-750) na amostra acidificada;

$$V - \frac{\text{Volume do solvente (10mL)}}{\text{Volume do filtrado (500mL)} * \text{Diâmetro da cubeta(1cm)}}$$

A determinação de clorofila-*a* foi realizada apenas na caracterização da AE do Ensaio Final. Não foi possível realizar a análise do pigmento nas amostras coletadas devido ao pequeno volume destas.

Distribuição do tamanho e contagens de partículas – (AD, AE, AO e AF)

O equipamento 3000A da Hiac/Royco foi utilizado para a obtenção da distribuição do tamanho e da contagem de partículas no intervalo de 1 a 20 µm. A escolha das subfaixas de tamanho foi feita baseada no tamanho das células observadas em microscópio.

4.5 Reator Estático de Bancada – Jarteste

Os ensaios de demanda de cloro, coagulação e filtração direta foram realizados em reator estático também conhecido por jarteste. Este equipamento de modelo LDB-04

da Nova Ética é constituído de seis jarros e fornece gradiente de velocidade entre 10 e 2000 s^{-1} e a intensidade e o tempo de agitação podem ser controlados por programa interno. O equipamento também possui suporte para filtros de laboratório de areia (FLA). A altura das hastes de agitação foi ajustada segundo Mendes (1989) em 6,75 cm entre o fundo do jarro e a extremidade inferior da haste. Após igualar a velocidade de saída de água dos seis jarros, marcadores foram colados nos canos de saída para não ser necessário fazer o ajuste a cada experimento.

A Figura 4.3 a seguir mostra o equipamento descrito.

Figura 4.3 – Equipamento jarteste LDB-04 com *kit* de filtros de laboratório.

Filtro de Laboratório de Areia– FLA

Para a etapa de filtração foram utilizados filtros de acrílico transparente de 45 cm de altura e 19 mm de diâmetro interno acoplados ao jarteste.

A areia utilizada foi limpa de acordo com procedimento descrito em Gusmão (2001). Após a agitação da areia submersa em água e repouso do sistema por 5 min, a turbidez do sobrenadante era lida. Se o valor de turbidez resultasse maior que 5 uT, este sobrenadante era descartado cuidadosamente para não ocorrer perda de areia e a lavagem era recomeçada.

No departamento de Geotecnia da EESC, a areia limpa foi classificada em 5 faixas granulométricas através de ensaios com agitação manual de peneiras. Após a separação das faixas de tamanho, os meios filtrantes utilizados no trabalho foram preparados através da mistura de porções definidas de cada faixa granulométrica. A composição da Areia 1 e da Areia 2 estão apresentadas na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Composição dos meios filtrantes – (%) em massa.

Tamanho dos grãos (mm)	Areia 1	Areia 2
0,3 a 0,42	15 %	-----
0,42 a 0,59	85 %	-----
0,59 a 0,71	-----	15 %
0,71 a 0,84	-----	25 %
0,84 a 1,41	-----	60 %

Para se evitar a formação de caminhos preferenciais na interface acrílico-areia foi feita a colagem de areia no interior do tubo de acrílico. O enchimento dos filtros foi feito com areia. Foram padronizados o enchimento dos filtros e o adensamento para resultar 15 cm de camada filtrante. A cota de saída de água filtrada foi posicionada 5 cm acima da cota do topo do meio filtrante, como pode ser visto na Figura 4.4, a fim de se evitar pressão negativa durante a filtração.

Figura 4.4 – Filtro de Laboratório de Areia (FLA).

4.6 Potencial de Formação de Trialometanos (PFTHMs)

O ensaio PFTHMs teve por objetivo verificar a quantidade de THMs formados a partir da AE com concentração de aproximadamente 10^5 células mL^{-1} de *Microcystis sp.*

Para se obter reprodutibilidade e resultados significativos é necessário o controle de temperatura, tempo de reação, dosagem e residual de cloro e pH. A formação de THMs aumenta com a elevação da temperatura em meio básico e com maior residual de cloro livre, apesar da formação de THM em altas concentrações de cloro ($> 3 \text{ mg L}^{-1}$) tender a um patamar e tornar-se relativamente independente das variações de cloro residual.

O Potencial de Formação de THM foi determinado pelo método 5710 da APHA (1999). Para validação do método, o residual de cloro deve estar entre 3 e 5 mg L^{-1} no final de 7 dias. A temperatura de incubação deve ser de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, o pH controlado em $7,0 \pm 0,2$ com solução tampão de fosfato e o ambiente deve ser escuro para não ocorrer decomposição ou outras reações com os compostos formados.

Foi necessário realizar um **pré-teste** para a determinação da dosagem de cloro para obtenção de residual entre 3 e 5 mg L^{-1} de cloro após 7 dias de incubação, como exige o método.

4.6.1 Pré-teste

Para se determinar a quantidade de hipoclorito de sódio a ser dosado foram usados 10 frascos de vidro transparente de 70 mL com diferentes dosagens de cloro livre nas condições padrão de experimento.

Com pequenas parcelas da água estudo, descartadas posteriormente, foi testado o efeito de tamponamento. Verificou-se a necessidade de aumentar o pH com adição de solução de NaOH e, em seguida, adicionar tampão fosfato.

Para a realização do experimento foi colocada em cada frasco a quantidade de hipoclorito referente a cada dosagem (calculada para os 70 mL) e 1,4 mL de tampão (1 mL tampão para cada 50 mL de amostra, segundo item 5710 da APHA (1999)). Completou-se com a água de estudo com pH já elevado para 7,0 com adição de NaOH. Desconsiderou-se o efeito de diluição causado pela adição das soluções de hidróxido e de hipoclorito de sódio. Para manter a ausência de luz, os frascos foram colocados dentro de uma caixa de papelão encapada com plástico opaco. O controle de temperatura foi feito com auxílio de um banho termostático com recirculação. A água

com temperatura em torno de 25 °C era conduzida por mangueiras de silicone até a caixa escura. Dentro da caixa a água passava por tubos de inox, o que possibilita maior transmissão de calor, e retornava ao recipiente com termostato. Após sete dias foi medido o cloro residual por método colorimétrico.

4.6.2 Determinação do Potencial de Formação de THM

Após a definição da dosagem de 10 mg L⁻¹ de cloro livre para o residual resultar entre 3 e 5 mg L⁻¹ de cloro livre após 7 dias de incubação, a determinação do potencial de formação de THM foi feita no laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP utilizando banho termostático para o controle da temperatura e frascos de 1 litro para incubação. Este volume foi suficiente para determinar a demanda de cloro e realizar as análises de THM em duplicata.

Foi verificado que a dosagem de 10 mg L⁻¹ de cloro livre na forma de hipoclorito de sódio era suficiente para a elevação do pH e não foi feito o ajuste com NaOH como no pré-teste.

Em uma proveta de capacidade de 1 L foram colocados 20 mL de solução tampão fosfato e completou-se o volume com AE. Com uma pipeta retirou-se 3,2 mL desta mistura, volume referente à solução de hipoclorito de sódio para dosagem. A AE tamponada foi transferida para um frasco âmbar de 1 L onde já se encontravam 3,2 mL de solução de dosagem de concentração de 3,1 g L⁻¹ de cloro livre determinada no dia. Rapidamente frascos (duplicata) de 100 mL com um pouco de ácido ascórbico foram cheios com a mistura e levados para geladeira. Também se coletou amostras para medição de cloro residual e pH. O frasco de 1L foi colocado no banho com temperatura controlada em 25 °C. Este procedimento foi repetido para AD (branco).

O banho termostático do laboratório da UNAERP possui cavidade própria para a colocação dos frascos e não foi necessária a condução da água até uma caixa escura como no pré-teste. A condição de ausência de luz foi conseguida com o uso de frascos âmbar. Uma foto do experimento pode ser vista na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Banho termostático contendo frascos âmbar.

Procedeu-se a análise para as amostras coletadas no tempo zero. Após sete dias novas coletas foram feitas nas mesmas condições descritas.

Neste tipo de experimento todas as coletas devem ser feitas com o mínimo possível de turbulência e deve-se completar todo o frasco para que não ocorra perda do THM já formado. Para a análise cromatográfica é recomendado utilizar sempre amostras recentes e proceder sua realização imediatamente. Se isso não for possível, as amostras devem ser armazenadas a 4 °C e analisadas o quanto antes. A degradação significativa da amostra não preservada ocorre após 24 horas. No caso deste trabalho, a extração dos subprodutos foi feita em torno de 45 min após as coletas. Neste período as amostras coletadas foram colocadas na geladeira com o objetivo de se minimizar a perda por volatilização dos subprodutos formados.

Extração de subprodutos da amostra

A extração foi feita seguindo as recomendações da EPA (método 551.1, 1995) com metodologia testada e validada por Paschoalato (2005). Para minimizar a influência das variações do aparelho no resultado, foi feito uso do padrão interno, neste caso o diclorometano.

Em *vial* de capacidade de 25 mL foram colocados 10 mL de amostra, 10 µL de padrão interno, sulfito de sódio como agente secante e 5 mL de MTBE (éter metil terc-butil) como solvente da fase não aquosa. Após 15 min de agitação manual do *vial*, este

foi colocado no freezer até congelamento da fase aquosa. Após este procedimento foi feita a análise cromatográfica com 1 μL da fase orgânica (não congelada).

Cromatografia Gasosa

Foi utilizado cromatógrafo a gás com detecção por captura de elétrons (CG-DCE) da Varian modelo 3600cx (Figura 4.6) pertencente ao Laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP. Os parâmetros de operação foram definidos por Paschoalato (2005).

■ **Figura 4.6.**– Cromatógrafo gasoso com detetor de captura de elétrons (CG-DCE) instalado na UNAERP.

As curvas de calibração foram feitas com 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrão interno e com 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos triclorometano (também conhecido por clorofórmio), bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano (também conhecido por bromofórmio).

A seguir são definidos alguns termos usados neste trabalho:

Trihalometano Total (TTHM_T) – é a soma dos quatro compostos THMs produzidos no tempo T (usualmente em dias).

TTHM_0 – é a concentração total de THM no instante da amostragem .

TTHM_7 – é a soma dos quatro compostos THMs produzidos durante a reação da amostra com excesso de cloro livre por 7 dias (168 horas).

4.7 Ensaio de Demanda e Tempo de Contato de Cloro Livre

Esta etapa teve por objetivo determinar a dosagem de hipoclorito de sódio e o tempo de contato necessários para a pré-oxidação da AE. A escolha destes valores de dosagem e tempo de contato foi baseada em dados de cloro livre residual e remoção de células de *Microcystis sp* para cada tempo de contato estudado.

Os ensaios foram realizados em jarrete seguindo recomendações de Di Bernardo *et al.* (2002, cap.5) para operação:

Seqüência de operação seguida nos ensaios:

- Limpar os jarros com água corrente.
- Separar vidrarias necessárias.
- Preparar solução de hipoclorito de sódio.
- Ajustar temperatura da AE quando necessário.
- Encher os jarros com distribuição da AE para assegurar homogeneidade.
- Retirar porção AE referente ao volume de oxidante a ser adicionado.
- Abaixar hastes de agitação.
- Ligar o equipamento e ajustar agitação em 100 rpm.
- Colocar os recipientes de descarte e coleta nas posições apropriadas.
- Adicionar oxidante. – Neste ensaio a adição de cloro foi feita em diferentes tempos em cada jarro (variação de 1'30"). Este intervalo foi necessário para se efetuar a leitura de cloro residual o mais rápido possível após a coleta.
- Coletar amostras nos tempos preestabelecidos.
- Determinar cloro livre.

Após a última coleta foi medido o pH de oxidação.

Em todos os casos foi utilizada solução de hipoclorito de sódio de concentração determinada no dia do experimento, pois a decomposição do hipoclorito é bastante rápida.

O experimento para determinação da dosagem e tempo de contato de cloro teve que ser repetido algumas vezes devido a imprevistos que ocorreram no decorrer dos ensaios, como a contaminação da água destilada por cloro, o que influenciou os resultados, e a reação entre o desclorante utilizado (ácido ascórbico) e o fixador (lugol) das amostras para contagem de células. A literatura confirmou a reação entre o ácido

ascórbico e o iodo utilizado na preparação do reagente lugol. Para solucionar a questão o reagente formol passou a ser utilizado como fixador de células nas amostras.

A observação mais importante de todos os experimentos realizados foi, no denominado **Ensaio 1**, o aumento do número de células com a adição de hipoclorito de sódio. Após 4 horas de pré-oxidação com até $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre a AE apresentava menor número de células do que a água oxidada para todas dosagens de oxidante. Para investigar esse aumento inesperado no número de células foi realizado um experimento, descrito no item 4.7.1, com o intuito de se verificar a influência do cloro livre no número de colônias e no número de células.

Após as adaptações necessárias, foi realizado ensaio (**Ensaio 2**) com dosagens de 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre e tempos de contato de 60; 120; 180 e 240 minutos.

Foi necessária a realização de outro ensaio (**Ensaio 3**) com maiores dosagens de pré-oxidante. Desta vez também foi medido o residual após 30 minutos de contato e três dosagens foram investigadas: 1,5; 2,0 e $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre. Neste Ensaio 3 foram feitas contagens de células para amostras coletadas até 120 min. Baseado em resultados parciais, não se julgou necessário a realização de contagem em amostras colhidas nos tempos de 180 e 240 min.

4.7.1 Influência do cloro livre no número de colônias e células

Neste ensaio foi testado o efeito da dosagem de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre no número de colônias, no número de células e no biovolume de *Microcystis sp* utilizando tempo de contato de 30 min.

Como o método de contagem foi questionado devido aos resultados incoerentes nos quais a adição de oxidante aumentava o número de células ao invés de destruí-las, também foi comparado o uso das câmaras de sedimentação de 2 e 5 mL com o objetivo de verificar a influência do volume da câmara no resultado da contagem celular.

4.8 Diagramas de Coagulação

4.8.1 *Correlação entre Contagem Celular e Turbidez*

A elaboração do diagrama de coagulação a partir de resultados de contagem celular em todas as amostras de AF foi considerada inviável por requerer semanas para a sua execução. A demora deste procedimento se dava principalmente pelo tempo de sedimentação de 24 horas necessário para amostras com até 10^3 células mL^{-1} . Outro fato importante é que teria que se preparar várias vezes a AE e a intenção era realizar o maior número possível de ensaios com a mesma água preparada, a fim de se minimizar erros experimentais.

Para validar o uso do parâmetro de turbidez como indicativo do número de células foram feitas diluições a partir de uma amostra com cerca de 10^6 células mL^{-1} , com as quais realizaram-se contagens de células e leituras de turbidez. A curva de correlação destes dois parâmetros levou à decisão de se utilizar a turbidez como parâmetro de remoção no diagrama de coagulação.

4.8.2 *Construção do Diagrama de Coagulação*

Para a construção do diagrama de coagulação foi utilizado o equipamento jarteste (reator estático) com suporte para filtros de areia.

A AD foi caracterizada por condutividade, alcalinidade, pH, turbidez, carbono orgânico dissolvido e alumínio residual. Na AE foram medidos os parâmetros de turbidez, contagem celular, pH e carbono orgânico dissolvido. Após o ajuste de temperatura ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) a água era distribuída pouco a pouco entre os seis jarros para se garantir a homogeneidade entre estes.

Variando-se a dosagem de sulfato de alumínio, a AE foi coagulada com gradiente médio de mistura rápida (Gmr) 800 s^{-1} e tempo (Tmr) de 30 segundos. A solução de coagulante tinha concentração de 2 mg mL^{-1} do produto comercial, o que correspondeu a $41,5\text{ mg L}^{-1}$ de Al, valor obtido por determinação colorimétrica. As variações de pH na coagulação foram conseguidas pela adição de soluções de HCl e NaOH, ambas com concentrações de aproximadamente 0,01 N.

Imediatamente, após a adição do coagulante, eram retiradas amostras de cada jarro para a medição do pH de coagulação. Ao final da mistura rápida fazia-se um pequeno descarte, de aproximadamente 2 s, e iniciava-se a filtração.

A filtração foi realizada em filtros de areia e as coletas foram feitas em média 30 minutos (27 a 33 min) após o início da filtração, e na água coletada foi feita leitura de turbidez. Durante a filtração, água do jarro permaneceu sob agitação com gradiente de 100 s^{-1} com a finalidade de se evitar a sedimentação. Para as dosagens mais altas de sulfato de alumínio foi observada a formação de flocos no jarro. Acredita-se que a floculação provocada por esta agitação influenciou nos resultados de turbidez da água filtrada e esse efeito foi considerado na análise dos diagramas.

A taxa de filtração utilizada nos FLAs foi ajustada manualmente durante os ensaios de maneira a se obter a frequência de uma gota por segundo, aproximadamente. Este número foi adotado pois se tinha o objetivo de trabalhar com taxas de filtração entre 60 e $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Foi feita a observação do tempo necessário para se coletar 10 mL de água (38 segundos) e, considerando-se a área do meio filtrante utilizado ($2,8 \cdot 10^4 \text{ m}^2$), isto resulta em aproximadamente $80 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Para verificar a influência da granulometria da areia sobre os resultados, foram construídos dois diagramas de coagulação, um para a Areia 1 com o tamanho dos grãos variando de 0,3 a 0,59 mm (diagrama 1) e outro com a Areia 2 de granulometria na faixa de 0,59 a 1,41 mm (diagrama 2).

4.9 Ensaio Final de Remoção de *Microcystis sp*

Após a realização dos ensaios de demanda e tempo de contato de cloro livre e da construção dos diagramas de coagulação, foi possível determinar quais seriam as melhores condições para avaliar a remoção *Microcystis sp*. Neste ensaio, denominado Ensaio Final, simulou-se a operação de um sistema de tratamento com a tecnologia de filtração direta descendente incluindo pré e pós cloração.

Foi realizado um ensaio com três condições diferentes, isto é, 2 jarros do jarro teste foram operados sob as mesmas condições. Ao final da filtração juntaram-se os conteúdos teoricamente iguais. Isto teve que ser feito para se obter volume suficiente para a realização de todas as análises: turbidez, alumínio, carbono orgânico dissolvido, contagem celular, distribuição do tamanho e contagem das partículas e 12 subprodutos organoalogenados. A medição de clorofila-*a* foi realizada apenas para caracterização da AE pois o volume das amostras de água filtrada não seria suficiente para tal determinação.

A AE foi pré-oxidada com hipoclorito de sódio, o que acarretou o aumento do pH devido às características químicas do ânion, por isso, antes da etapa de coagulação teve que ser feito o ajuste de pH nos jarros que receberam hipoclorito de sódio (jarros 3, 4, 5 e 6) para o pH dos jarros 1 ou 2 que não receberam o pré-oxidante. Os jarros 3 e 4 receberam $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre e os jarros 5 e 6 receberam $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre e o tempo de contato foi de 2 horas para todos os jarros.

A coagulação foi feita com a dosagem de 4 mg L^{-1} de sulfato de alumínio comercial, com as mesmas condições de mistura rápida utilizadas na construção do diagrama de coagulação, $G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{mr} = 30 \text{ s}$.

Após a coleta de amostras para medição do pH de coagulação, a água foi encaminhada aos filtros para filtração em Areia 2. Durante toda a filtração se manteve a agitação com gradiente de 100 s^{-1} para evitar a decantação da água nos jarros.

As coletas de AF foram iniciadas 24 minutos após a adição do coagulante e duraram 21 minutos. A homogeneização da mistura dos efluentes dos jarros operados sob condições iguais foi feita de maneira suave em frasco já tapado para se minimizar a perda dos subprodutos formados. Após esta homogeneização, as agora 3 amostras foram novamente divididas em duas partes; uma destas partes foi desclorada e a outra foi submetida à pós-cloração com $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre por 30 minutos seguida de descloração.

Para a dosagem da pós-cloração foram feitos a leitura do cloro livre residual proveniente da pré-cloração e o cálculo da quantidade de hipoclorito de sódio que deveria ser adicionado à amostra para se atingir a dosagem de cloro desejada. A descloração foi feita com ácido ascórbico nas porções para análise de turbidez, distribuição do tamanho e contagem de partículas, contagem celular e subprodutos. As amostras para análise de carbono orgânico dissolvido foram descloradas com tiosulfato de sódio.

As amostras para análise de contagem de partículas, COD e subprodutos não foram fixadas com nenhum reagente e, para se evitar o crescimento das cianobactérias, o armazenamento foi feito em caixa escura dentro da geladeira. Estas amostras foram processadas em 2 dias para COD, 3 dias para contagem de partículas e 4 dias para subprodutos. A leitura de turbidez foi realizada logo após o término do ensaio e as amostras para contagem celular foram fixadas com formol.

A seguir, na Figura 4.7, é apresentada a forma de nomenclatura das amostras neste Ensaio Final.

Figura 4.7 – Nomenclatura para identificação das amostras no Ensaio Final.

O esquema (Figura 4.8) a seguir ilustra a realização do Ensaio Final e as amostras obtidas já identificadas.

Figura 4.8 – Fluxograma da realização do Ensaio Final.

4.10 Fluxograma do Desenvolvimento da Pesquisa

O fluxograma da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** resume as etapas de todo o projeto e os principais fatos sobre os quais foram tomadas as decisões para o desenvolvimento da pesquisa.

Fluxograma do Desenvolvimento da Pesquisa

Figura 4.9 – Fluxograma das etapas da pesquisa

5 Resultados e Discussão

5.1 Potencial de Formação de Trialometanos

5.1.1 Pré-teste

Este pré-teste teve por objetivo encontrar a dosagem de hipoclorito de sódio que proporcionasse um residual entre 3 e 5 mg L⁻¹ de cloro livre após 7 dias de incubação, como exige o método.

A água de diluição apresentava turbidez de 1,62 uT e pH igual a 5,73. Após a adição de *Microcystis sp*, a turbidez elevou-se para 2,85 uT e o pH mostrou pouca variação, resultando em 5,62. Uma amostra da AE foi fixada com lugol para posterior contagem de células, e o resultado foi de 1,1 10⁵ células mL⁻¹.

Na Tabela 5-1 estão apresentadas as concentrações de cloro livre dosado e residual, assim como a demanda após 7 dias. Baseado nestes valores, a dosagem de 10 mg L⁻¹ foi utilizada na determinação do Potencial de Formação de THM.

Tabela 5-1 Valores de cloro dosado, cloro residual e demanda de cloro no pré-teste.

Frasco	Dosagem de Cloro (mg L ⁻¹)	Concentração de Cloro após 7 dias (mg L ⁻¹)	Demanda de Cloro após 7 dias (mg L ⁻¹)
1	3,54	0,36	3,18
2	4,07	0,84	3,23
3	4,95	1,19	3,76
4	6,01	1,69	4,32
5	7,07	2,25	4,82
6	7,96	2,80	5,16
7	9,02	3,40	5,62
8	9,90	4,05	5,85
9	15,03	7,50	7,53
10	19,98	11,40	8,58

5.1.2 Determinação do Potencial de Formação de Trihalometanos

As características da AD e da AE são apresentadas na Tabela 7-1 do Apêndice A. Na Tabela 5-2 são mostradas as condições do experimento.

Tabela 5-2 Condições do experimento de PFTHMs.

Amostras	pH após adição de tampão	Cloro livre (mg L ⁻¹) t=0	Cloro livre (mg L ⁻¹) t= 7 dias
AD	7,05	8,4	3,5
AE	7,09	9,2	2,7

Apesar do residual de cloro livre após 7 dias ter ficado abaixo de 3 mg L⁻¹, considerou-se o valor obtido de 2,7 mg L⁻¹ satisfatório para o prosseguimento do experimento.

Para cada amostra (AD e AE) foram feitas duas extrações e cada extrato foi analisado em duplicata. Nas Tabela 5-3 (tempo zero) e Tabela 5-4 (tempo 7 dias) são mostrados os valores obtidos na determinação de THM.

Tabela 5-3 Concentração dos subprodutos (µg L⁻¹) para o tempo zero.

		Clorofórmio	Bromodiclorometano	Dibromoclorometano	Bromofórmio	TTHM ₀
Extração 1						
Análise 1	AD	26,19	7,42	nd	nd	33,61
	AE	29,01	9,57	nd	nd	38,58
Duplicata	AD	27,19	9,18	nd	nd	36,37
	AE	27,48	8,61	nd	nd	36,09
Extração 2						
Análise 1	AD	26,17	8,57	nd	nd	34,74
	AE	31,01	10,4	nd	nd	41,41
Duplicata	AD	nr	nr	nr	nr	
	AE	27,99	8,88	nd	nd	36,87

nd – não detectado

nr- não realizado

Tabela 5-4 Concentração dos subprodutos ($\mu\text{g L}^{-1}$) para o tempo de 7 dias.

		Clorofórmio	Bromodiclorometano	Dibromoclorometano	Bromofórmio	TTHM ₇
Extração 1						
Análise 1	AD	68,32	13,21	1,01	nd	82,54
	AE	64,66	12,55	nd	nd	77,21
Duplicata	AD	63,28	11,6	1,46	nd	76,34
	AE	60,29	11,59	nd	nd	71,88
Extração 2						
Análise 1	AD	69,53	13,14	nd	nd	82,67
	AE	77,64	16,06	1,32	nd	95,02
Duplicata	AD	65,28	11,92	nd	nd	77,2
	AE	65,5	13,54	1,43	nd	80,47

nd – não detectado

A Tabela 5-5 mostra os valores médios e os desvios padrão das somas dos quatro trihalometanos para a AD e a AE no início do experimento (TTHM₀) e após sete dias (TTHM₇). A presença de THM na água de diluição pode ser devida ao uso da pré-cloração na ETA 2 – São Carlos.

Tabela 5-5 Concentrações médias de TTHM ($\mu\text{g L}^{-1}$).

TTHM₀	AD	34,91 ± 1,39
	AE	38,24 ± 2,36
TTHM₇	AD	79,69 ± 3,39
	AE	81,15 ± 9,90

Pela Tabela 5-5 e pelo gráfico (Figura 5.1) não se pode afirmar que a presença das cianobactérias na concentração utilizada na AE promova a formação de subprodutos analisados, pois a diferença entre as concentrações de sete dias e de zero dias é maior para a AD (44,78 $\mu\text{g L}^{-1}$) do que para a AE (42,91 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Esta observação vai de encontro às informações de Graham *et al* (1998) que mencionam que a formação de THM tem relação direta com o aumento da concentração

celular e aos dados de Sens *et al* (2004) que relatam o aumento da produção de THM com o aumento da dosagem de cloro para água com cianobactérias.

É possível verificar também que as concentrações após sete dias, se apresentadas com um algarismo significativo e em miligramas por litro, não ultrapassam o valor máximo permitido para consumo, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de TTHM, impostos pela Portaria 518 (BRASIL, 2004) para potabilidade de água.

Figura 5.1 – Valores do PFTHM para AD e AE.

Como houve demanda de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre para a AE, as corridas cromatográficas foram recalculadas pelo programa computacional do cromatógrafo baseadas em outra curva de calibração que possuía mais 5 subprodutos além dos THMs medidos. Os resultados mostraram que, após sete dias de incubação com residual de cloro, estavam presentes na AD na AE outros compostos halogenados além dos THMs. Na Tabela 5-6 pode ser verificado que o principal subproduto formado foi o cloral hidrato, com diferença de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ entre a AD e a AE. Infelizmente, não se pode usar esta curva de calibração com 9 subprodutos para calcular exatamente os resultados do presente ensaio, pois foram usadas quantidades diferentes de padrão interno.

Tabela 5-6 Valores obtidos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em curva de calibração com 9 compostos halogenados.

Subproduto	AD	AE
clorofórmio	86,15	97,91
tricloroacetoneitrila	nd	0,27
dicloroacetoneitrila	3,19	4,29
bromodiclorometano	16,4	19,73
cloral hidrato	59,33	102,92
cloropictina	0,56	0,60
dibromoclorometano	0,29	0,25
bromocloroacetoneitrila	18,74	28,49
1,1,1- tictloropropanona	1,51	2,06
nd – não detectado		

Estes resultados servem para alertar e afirmar que existe a necessidade de outras restrições para o consumo de água quando se refere a subprodutos organoalogenados. A água estudada poderia, pela portaria brasileira 518 de 2004 , ser distribuída para população mesmo com compostos halogenados encontrados. Reconhecendo a importância dos dados acima para saúde pública, nos ensaios de remoção de cianobactérias por pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração foram medidos 8 subprodutos além dos quatro trialometanos.

5.2 Ensaios de Demanda e Tempo de Contato de Cloro Livre

5.2.1 Ensaio 1

Neste ensaio variou-se a dosagem de 0 a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre para os tempos de contato de 30, 60, 120 e 240 min. A fixação das amostras coletadas foi feita com formol para não ocorrer a interação do fixador com o desclorante ácido ascórbico, como aconteceu em ensaios anteriores. Os dados do Ensaio 1 podem ser vistos na Tabela 7-2, Tabela 7-3 e Tabela 7-4 no Apêndice A.

Pelos gráficos apresentados nas Figura 5.2 e Figura 5.3 pode-se afirmar que houve consumo de cloro livre em todos os jarros, porém isso não acarretou em diminuição do número de organismos em comparação com a AE como pode ser

observado na Figura 5.4. Este gráfico mostra que o número de indivíduos tende a aumentar até 2 horas de duração do experimento. Após esse tempo houve queda da densidade de indivíduos em todos os jarros, com exceção do jarro 4, que recebeu dosagem inicial de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre. Essa queda, em média de 11 %, foi considerada baixa e pode ser devida ao erro da contagem celular. Pela Figura 5.5 é possível perceber que há um pico no valor de microrganismos no jarro 4 para todos os tempos analisados. Uma hipótese para o comportamento dos valores nesta figura é que para adições de até $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro, a liberação de células das colônias é maior, em número de organismos, que a destruição destes organismos pelo efeito do cloro. O gráfico sugere que a partir da dosagem de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre a destruição de células seja maior que a liberação destas.

Figura 5.2 – Ensaio 1: Residual de cloro em função da dosagem de cloro.

Figura 5.3 – Ensaio 1: Demanda de cloro em função da dosagem de cloro.

Figura 5.4 – Ensaio 1: Variação da densidade fitoplanctônica em função do tempo.

Figura 5.5 – Ensaio 1: Variação da densidade fitoplanctônica em função da dosagem de cloro.

Todas as amostras coletadas durante o ensaio apresentaram maior densidade de microrganismos que a AE. Como não se percebeu nenhum erro na metodologia das coletas e por ser pouco provável que o cloro estimule o crescimento de cianobactérias, concluiu-se ter ocorrido erro na contagem do número de células.

Levantou-se a hipótese de que a demanda de cloro observada tenha sido utilizada preferencialmente para a destruição da bainha de mucilagem que envolve os aglomerados de células. A contagem do número de células por colônias pode ter sido subestimada na AE e, ao adicionar o oxidante, houve liberação de células e acréscimo da quantidade vista ao microscópio. Para se testar esta hipótese foi realizado outro experimento com o intuito de verificar a influência do cloro livre no número de colônias e no número de células.

5.2.2 Influência do cloro livre no número de colônias e células

Neste ensaio foi testado o efeito da dosagem de 1,0 mg L⁻¹ de cloro livre no número de colônias, no número de células e no biovolume de *Microcystis sp* utilizando tempo de contato de 30 min. Também foi comparado o uso das câmaras de sedimentação de 2 e 5 mL. Os valores são apresentados na Tabela 7-8 e na Tabela 7-9

do Apêndice A. A Figura 5.6 apresenta a concentração de células da AE e da AO, sendo que esta última foi analisada nas câmaras de 2 e 5 mL.

Figura 5.6 – Densidade fitoplancônica antes (AE) e após (AO) adição de cloro.

A Tabela 5-7 apresenta a variação do biovolume e do número de colônias de *Microcystis sp.*

Tabela 5-7 Número de colônias e biovolume.

Amostra	AE	AO Câmara - 2mL	AO Câmara - 5mL
Colônias	1,2,E+04	no	no
Biovolume (mm ³ L ⁻¹)	14,2	18,2	15,8

no – não observado

O aumento na densidade de *Microcystis sp* e a não observação de colônias após a adição de cloro confirma a hipótese de liberação de células por causa da destruição da bainha de mucilagem. Porém, era esperado que algumas células fossem destruídas e que, portanto, o biovolume total (soma de células unitárias e colônias) sofresse decréscimo, pois este parâmetro leva em conta o formato e aglomeração das células. Isto leva a questionar também, além do método de contagem, a fórmula para o cálculo do biovolume de *Microcystis sp* que considera as colônias como se fossem esféricas. (WETZEL E LIKENS, 1991).

Para minimizar a formação de colônias foi introduzida aeração durante o cultivo da cepa. Observou-se a diminuição do número de células por colônia para, em média, 6 células e diminuição do número de colônias. Para diminuir a probabilidade de se encontrar colônias na AE, a partir deste momento do trabalho, a cepa foi filtrada em malha de 20 μm antes da preparação de cada AE.

Após estas adaptações, foi realizado novamente o ensaio de demanda e tempo de contato com hipoclorito de sódio.

5.2.3 Ensaio 2

Este ensaio foi realizado com dosagens de 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,25 mg L^{-1} de cloro livre e tempos de contato de 60; 120; 180 e 240 minutos. Os dados deste ensaio são apresentados nas Tabela 7-5 e Tabela 7-6 no Apêndice A.

A Figura 5.7 apresenta os valores de cloro residual com o passar do tempo. Após 60 minutos o residual de cloro livre já era nulo para as 3 primeiras dosagens. Após 2 horas, todo cloro dosado já tinha sido consumido nos jarros com dosagens de 0,75 e 1,0 mg L^{-1} de cloro livre. Após 4 horas, o cloro residual no jarro com dosagem inicial de 1,25 mg L^{-1} de cloro livre era de apenas 0,01 mg L^{-1} .

Figura 5.7 – Ensaio 2: Cloro livre residual (mg L^{-1}) em função do tempo.

Como o cloro residual foi próximo de zero para a maior dosagem no tempo de 2 horas, foi necessária a realização de outro ensaio (**Ensaio 3**) com maiores dosagens de pré-oxidante.

5.2.4 Ensaio 3

Neste ensaio, além dos tempos estudados no ensaio 2, também foi medido o cloro residual após 30 minutos de contato, tendo sido investigadas três dosagens : 1,5; 2,0 e 2,5 mg L⁻¹ de cloro livre. Foram feitas contagens de células para amostras coletadas até 120 min. Baseado em resultados parciais, não se julgou necessário a realização de contagem em amostras colhidas nos tempos de 180 e 240 min. Os dados deste ensaio são apresentados na Tabela 7-5, Tabela 7-6 e Tabela 7-7 no Apêndice A.

A Figura 5.8 mostra a variação de cloro residual em função do tempo e apresenta os valores de remoção celular em termos percentuais.

Figura 5.8 – Ensaio 3: Cloro livre residual (mg L⁻¹) em função do tempo.

Tabela 5-8 Porcentagem (%) remanescente da concentração de indivíduos.

Dosagem (mg L ⁻¹ de cloro livre)	Tempo (min)		
	30	60	120
1,5	112,5	99,5	94,4
2,0	99,6	99,1	97,2
2,5	117,6	104,1	95,4

Observou-se pequena variação da remoção de células com o aumento da dosagem apesar da diferença significativa nos valores de cloro residual. Como não se observou colônias na AE, os valores acima de cem por cento são atribuídos a erros da técnica de contagem e não à liberação de células de colônias. Para o prosseguimento do trabalho, o tempo de contato foi fixado em 2 horas e a dosagem em $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro.

5.3 Diagramas de Coagulação

5.3.1 Correlação entre Contagem Celular e Turbidez

Para validar o uso da turbidez como parâmetro indireto para avaliação da remoção de *Microcystis sp*, foi traçada a curva de turbidez *versus* contagem celular para cinco suspensões preparadas a partir de diluições de uma cepa com cerca de 10^6 células mL^{-1} . A Figura 5.9 apresenta o resultado em escala linear. Como a variação nos valores do eixo das abscissas é muito grande, a Figura 5.10 mostra os mesmos dados em escala logarítmica para que se possa visualizar com clareza os seis pontos da curva.

Figura 5.9 – Turbidez em função da concentração de células em escala linear.

Figura 5.10 – Turbidez em função da concentração de células em escala logarítmica.

Por se observar boa correlação entre os valores de turbidez e contagem celular, o parâmetro de turbidez da água filtrada foi utilizado para a construção dos diagramas de coagulação. É importante observar que a turbidez de 0,84 uT corresponde neste caso a 25 400 células mL⁻¹, o que leva a questionar o padrão de potabilidade brasileiro que aceita valores de turbidez até 1 uT para água de consumo porém estabelece monitoramento semanal caso o número de cianobactérias ultrapasse, no manancial, 10 000 células mL⁻¹.

Ferreira *et al.* (2003) investigaram a relação entre a turbidez e as densidades fitoplanctônicas para as águas do açude Gavião, município de Pacatuba/CE, e para a água tratada por meio de tecnologia de filtração direta descendente e chegaram a conclusões semelhantes à deste trabalho no que se refere à correlação entre número de células e turbidez.

No trabalho destes autores, a espécie fitoplanctônica dominante foi a *Planktothrix agardhii*. Como a espécie é filamentosa, deve-se considerar a forma e o tamanho do tricoma para o cálculo do biovolume e do número de células. Apesar da turbidez ser um parâmetro muito inespecífico, foi encontrada forte correlação entre os parâmetros. Segundo os autores “tal verificação deve-se: 1) à inexpressividade da contribuição de material sólido inorgânico em suspensão; 2) às elevadas densidades

fitoplanctônicas presentes mesmo na água tratada (3.500 a 223.000 células mL⁻¹) e 3) à fina dispersão mantida pela espécie fitoplanctônica dominante, *P. agardhii*.”

5.3.2 Construção do Diagrama de Coagulação

Os diagramas de coagulação foram construídos a partir dos valores de turbidez remanescente da água coagulada com sulfato de alumínio e filtrada em filtros de areia. Para a elaboração do diagrama 1 (Figura 5.11) utilizou-se areia com tamanho dos grãos de 0,3 a 0,59 mm e para o diagrama 2 (Figura 5.12) a areia apresentava granulometria de 0,59 a 1,41 mm. Os dados destes ensaios são apresentados nas Tabela 7-10, Tabela 7-11, Tabela 7-12 e Tabela 7-13 no Apêndice A. Os valores de mesma dosagem de coagulante e diferentes pHs foram obtidos com adição de soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH.

Figura 5.11 – Diagrama 1: coagulação com sulfato de alumínio comercial –filtração em areia 0,3 a 0,59 mm.

Para o diagrama 1 foi observado que no processo de coagulação-filtração é produzida água com turbidez menor que 1,0 uT para quase todos pares de valores {dosagem-pH}. A maioria dos pontos obtidos tem turbidez menor que 0,4 uT. Esta

pouca variação dos valores de turbidez numa ampla faixa de pH de coagulação (5,5 a 7,0) indica a grande influência do meio filtrante. Pode-se supor que este retém as impurezas principalmente pelo efeito de “coar”, e que as forças de aderência interferem pouco na filtração. Na prática isto acarreta em altas taxas de perda de carga e, conseqüentemente, em curtas carreiras de filtração.

Em estudo de Brandão *et al.* (2003) realizado com aparelho jarteste e filtração em papel (poros 8 μm) ou areia também se pode observar semelhante fenômeno. Partindo de água com turbidez máxima de 7 uT, a grande maioria dos pontos apresentou turbidez menor que 1,0 uT mas, neste caso, os autores concluíram que a dosagem ótima de alumínio não é só influenciada pelo pH de coagulação. Porém, na continuidade do trabalho em instalação piloto, foi percebido que a dosagem de 0,7 mg L^{-1} de alumínio apresentou menor perda de carga no sistema de filtros do que a dosagem de 1,1 mg L^{-1} de alumínio. Ressalta-se que na descrição da etapa em escala de bancada não ficou claro qual a granulometria foi utilizada nos filtros. Caso tenha sido utilizada a mesma areia do filtro descendente da instalação piloto, os grãos do filtro de laboratório têm tamanho de 0,42 a 1,2 mm.

Para melhor avaliação dos efeitos da dosagem do coagulante e do pH de coagulação na remoção de turbidez, o diagrama 2, apresentado na Figura 5.12, foi construído com areia de maior granulometria.

Figura 5.12 – Diagrama 2: coagulação com sulfato de alumínio comercial –filtração em areia 0,59 a 1,41 mm.

No diagrama 2 é possível identificar diferentes regiões de mesma turbidez remanescente e verificar a influência do pH e da dosagem do coagulante na turbidez da água filtrada. Pressupõe-se que com a areia de maior granulometria houve maior influência das forças de aderência do que no primeiro diagrama.

É importante salientar que para alguns pares de valores {dosagem-pH}, principalmente acima de 6 mg L^{-1} de sulfato de alumínio comercial e pH 6,5, foi coletada água com turbidez menor que 0,40 uT mas também foi observada a formação de flocos no jarro durante a filtração, pois a água continuou sob agitação. Não se deve trabalhar nestas condições quando se faz uso da filtração direta, pois, apesar da turbidez destes pontos resultar menor que 1,0 uT, a colmatação dos filtros na estação de tratamento de água ocorreria rapidamente devido aos flocos. Para uma análise mais completa do funcionamento do filtro deve ser feito estudo em escala piloto.

Para o prosseguimento do trabalho foi escolhido o ponto de menor turbidez (0,32 uT) do diagrama 2. Este ponto foi conseguido com a dosagem de 4 mg L^{-1} do sulfato de alumínio comercial ($0,083 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio) e pH de coagulação de 6,61. Além de ter apresentado a menor turbidez, este ponto foi escolhido por não necessitar da adição de ácido ou base para ajuste de pH, o que na prática significa menores custos.

O valor de 4 mg L^{-1} do sulfato de alumínio comercial, que corresponde a $0,083 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio, é bastante inferior ao encontrado em outros trabalhos brasileiros para remoção de cianobactérias. Sens *et al.* (2004) trabalharam com o valor de 30 mg L^{-1} de sulfato de alumínio em solução 2 % para água com pré-cloração, o que equivale a $0,95 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio, valor mais de dez vezes superior ao encontrado no presente trabalho. Sales *et al.* (2004) apresentam o valor otimizado de 70 mg L^{-1} de sulfato de alumínio comercial com 18 moléculas de água e 14 % de Al_2O_3 , o que resulta em aproximadamente $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio, quantidade sessenta e duas vezes superior à selecionada para a continuidade deste trabalho.

Assim como nesta pesquisa, os dois estudos citados foram realizados com água contendo cerca de 10^5 células mL^{-1} . A grande discrepância entre os valores utilizados de coagulante pode ser atribuída ao fato de que, ao contrário da presente pesquisa, foi utilizada água natural, proveniente da Lagoa do Peri – Florianópolis – SC, no primeiro caso, e de sistema de açudes na região metropolitana de Fortaleza – CE.

5.4 Ensaio Final de Remoção de *Microcystis sp*

O Ensaio Final foi realizado com o objetivo de verificar o efeito da pré-cloração e da desinfecção sobre os parâmetros alumínio residual, turbidez, contagem celular, distribuição do número e tamanho das partículas, carbono orgânico dissolvido e subprodutos organoalogenados para a AE. As condições de coagulação e pré-cloração foram determinadas anteriormente. Os dados deste ensaio são apresentados na Tabela 7-14, Tabela 7-15 e Tabela 7-16 no Apêndice A.

A pré-cloração teve duração de 2 horas de contato e além da dosagem de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre determinada nos ensaios de demanda de cloro, também foi estudada a dosagem de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, ambas conseguidas com a adição de solução de hipoclorito de sódio. Antes da coagulação, realizada com dosagem de 4 mg L^{-1} do sulfato de alumínio comercial ($0,083 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$), foi necessário o ajuste do pH, como descrito no item 4.9. A filtração foi realizada em FLA com areia de granulometria entre 0,59 e 1,41 mm. Parte das amostras filtradas coletadas foi desinfetada com hipoclorito de sódio com dosagem de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre por 30 minutos.

A nomenclatura das amostras das águas coaguladas e filtradas (ACF) varia com as dosagens da pré e da pós-cloração. Por exemplo, a amostra pré-clorada com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e desinfetada com $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre recebeu denominação ACF 1;3.

O valor dosado de alumínio foi menor do que o exigido pela Portaria 518 (2004) para a água tratada ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) e todas as amostras apresentaram Al residual próximos de zero.

Na Figura 5.13 a comparação entre ACF 0;0 e ACF 1;0 sugere que a pré-cloração diminui significativamente ($\sim 40 \%$) o valor de turbidez, porém a amostra ACF 2,5;0 não seguiu a tendência da turbidez diminuir com o aumento de cloro e a redução no valor foi de apenas 14 % em relação à ACF 0;0.

A pós-cloração também apresenta melhoria de 14 % entre as amostras ACF 0;0 e ACF 0;3 e entre ACF 2,5;0 e ACF 2,5;3, mas para a amostra ACF 1;3 houve aumento de $\sim 25 \%$ no valor da turbidez em relação à ACF 1;0. É importante ressaltar que todas as variações observadas na Figura 5.13 entre as amostras ACF ocorrem, com exceção entre ACF 0;0 e ACF 1;0, com intervalo menor que 1 décimo ($0,1 \text{ uT}$) e em valores menores que $0,6 \text{ uT}$ e isto, na prática, tem importância diminuta.

Quanto às condições de coagulação e filtração, pôde-se perceber que a amostra ACF 0;0 apresentou valor de turbidez ligeiramente maior do que encontrado no diagrama de coagulação (0,32 uT). Esta pequena variação pode ser devido às diferenças entre AE e a erros intrínsecos do experimento.

Figura 5.13 – Ensaio Final: Valores de turbidez.

A Figura 5.14 apresenta apenas as concentrações de fitoplâncton nas amostras ACF. A análise da água de estudo resultou o valor de $1,99 \cdot 10^5$ células mL^{-1} e, por causa da diferenças de valores, se fosse colocada no mesmo gráfico dificultaria a visualização das outras informações.

Com os resultados da contagem celular foi possível observar tendência de diminuição do número de células com a adição de cloro livre entre o conjunto de amostras somente pré-cloradas (ACF 0;0 , ACF 1;0 e ACF 2,5;0) e entre as amostras pós-cloradas (ACF 0;3 , ACF 1;3 e ACF 2,5;3), porém o número de células aumentou após a cloração final. Isto não era esperado, pois nas amostras somente pré-cloradas não foram encontradas colônias de células. Após o descarte da hipótese de erro durante a coleta, as amostras foram analisadas novamente e apresentaram resultados semelhantes aos exibidos na Figura 5.14.

Devido às amostras pós-cloradas apresentarem maior quantidade de células e menores valores de turbidez em relação às amostras somente pré-cloradas, não foi

visualmente percebida relação direta entre os valores de turbidez e contagem celular, como mostra a Figura 5.15.

Figura 5.14 – Ensaio Final: Contagem celular.

Figura 5.15 – Ensaio Final: Turbidez e contagem celular.

Para se avaliar o uso da turbidez como parâmetro para a construção do diagrama de coagulação deste trabalho e como indicativo da presença de células de *Microcystis sp.* em ETAs, foi construído o gráfico apresentado na Figura 5.16. Foram utilizados os valores de turbidez medidos nas amostras ACF e turbidez calculada a partir de valores da contagem celular aplicados à curva construída no item 5.3.1.

Figura 5.16 – Ensaio Final: Turbidez medida e turbidez calculada a partir de valores de contagem celular.

Para a maioria das amostras, exceção para ACF 0;0, a diferença entre a turbidez medida e a turbidez calculada através do número de células é menor que 0,1 uT.

No caso dos diagramas de coagulação deste trabalho, a turbidez mostra-se eficiente como parâmetro de decisão, pois a curva de correlação obtida resulta em turbidez calculada abaixo dos valores medidos.

Por outro lado, mesmo não se observando relação direta entre turbidez e número de células após a desinfecção, as variações da contagem celular que impossibilitaram tal observação influenciam muito pouco nos valores de turbidez. Isto mostra que o uso de turbidez como parâmetro para potabilidade de água deve ser revisto, pois uma pequena

variação no valor de turbidez pode representar variação muito grande no número de células. O valor máximo de turbidez deve ser estipulado através de curvas de correlação com o número de organismos que apresentam risco à saúde. Baseado na curva traçada no item (5.3.1), $3,5 \cdot 10^4$ células mL^{-1} de *Microcystis sp.* seriam necessárias para a turbidez alcançar o valor de 1,0 uT, o que, neste caso, seria incoerente com a Portaria 518 de 2004 que estabelece 1,0 uT como máximo para água tratada e monitoramento semanal na água bruta caso número de células exceda $10\,000$ células mL^{-1} .

Na Figura 5.17 é apresentada a distribuição da contagem e do tamanho das partículas. Pela grande variação de valores, principalmente entre a AD e a AE, os valores são apresentados em escala logarítmica.

Figura 5.17 – Ensaio Final: Distribuição da contagem e do tamanho das partículas.

Pode-se perceber, comparando as amostras AE e ACF 0;0, que apenas a coagulação e a filtração sem pré ou pós-cloração diminuí o número de $\sim 4,5 \cdot 10^6$ para $\sim 3,2 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} .

A pré-cloração com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre reduz o número total de partículas na faixa de 1 a $20 \mu\text{m}$ de $3,2 \cdot 10^5$ (ACF 0;0) para $2,8 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} (ACF 1;0). Somente na faixa de 1 a $3 \mu\text{m}$ a diminuição foi de $0,3 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} e provavelmente ocorreu a formação de partículas menores que $1 \mu\text{m}$ não detectáveis. Já no caso da pré-cloração com $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre houve aumento de $3,2 \cdot 10^5$ para

$3,4 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} . O maior acréscimo foi na faixa de 1 a 3 μm , $0,7 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} a mais em ACF 2,5;0 do que em ACF 0;0, enquanto ocorreu decréscimo no número de partículas das faixas de 3 a 6 μm . O número de partículas com tamanho entre 6 e 20 μm permaneceu praticamente constante após a pré-cloração com $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre.

Comparando as amostras ACF 0;0 e ACF 0;3, pode-se perceber queda de $0,4 \cdot 10^5$ partículas mL^{-1} no número total de partículas após a pós-cloração. Há diminuição dos valores na ampla faixa de 1 a 10 μm , e pequeno aumento de 460 partículas mL^{-1} na faixa de 10 a 20 μm .

A pós-cloração na amostra pré-clorada com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre elevou o número total de partículas. Os dados sugerem que houve quebra de partículas nas faixas de 4,5 a 6 e de 10 a 20 μm , e observou-se aumento do número nas outras faixas. Já a amostra ACF 2,5;3 apresentou menor número de partículas total do que ACF 2,5;0. Como houve diminuição do número de partículas em todas as faixas, é provável que as partículas tenham se dividido em tamanhos menores que 1 μm .

Pôde-se perceber que os parâmetros de turbidez e contagem de partículas de tamanho entre 1 e 20 μm apresentaram comportamento semelhante, como pode ser visualizado na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Ensaio Final: Comportamento semelhante para turbidez e contagem de partículas.

A Figura 5.19 exibe gráfico com as concentrações de carbono orgânico dissolvido para o Ensaio Final. Verifica-se que apenas a coagulação e a filtração já foram suficientes para resultar o acréscimo de 32 % na concentração de COD em relação à AE, o que permite deduzir que houve lise celular acompanhada ou não de liberação de toxinas.

Figura 5.19 – Ensaio Final: Carbono orgânico dissolvido.

Chow *et al.* (1999) obtiveram conclusões diferentes das mostradas na Figura 5.19. Os autores estudaram, entre outros aspectos, o impacto da adição de sulfato de alumínio, da mistura rápida e da filtração sobre a densidade celular, parede celular (células viáveis), clorofila-*a*, ficocianina e a liberação de microcistina. Os resultados em escala de bancada mostraram que o coagulante sulfato de alumínio ($0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$) não induziu a lise celular no tempo total do experimento (24 horas), pois as variações de microcistina, clorofila *a* e ficocianina foram similares à amostra controle (sem adição de produtos químicos). Os efeitos da agitação na mistura rápida e da filtração também não foram considerados significativos para o aumento da concentração de microcistina extracelular (dissolvida na água).

Não foi possível verificar claramente o efeito da pré-cloração, pois a amostra ACF 1;0 apresentou menor valor de COD que ACF 0;0, enquanto que ACF 2,5;0 apresentou valor muito próximo ao da amostra que não recebeu pré-oxidante. Já a tendência do cloro livre propiciar a liberação de maior quantidade de matéria orgânica pôde ser observada nos resultados das amostras pós-cloradas. A concentração de COD aumentou com a quantidade de cloro recebida em todo tratamento.

Também é possível notar, através da Figura 5.20, que com a diminuição do valor da turbidez, isto é, menores número e tamanho de partículas, houve aumento na quantidade de matéria orgânica dissolvida.

Figura 5.20 – Ensaio Final: Relação entre COD e turbidez.

Foi realizada análise cromatográfica para detecção dos subprodutos organoalogenados: clorofórmio, tricloroacetona, dicloroacetona, bromodiclorometano, cloral hidratado, 1,1-dicloropropanona, cloropirrina, dibromodiclorometano, 1,1,1-tricloropropanona, bromocloroacetona, dibromoacetona e bromofórmio.

Em todas as amostras foram obtidos no máximo 3 compostos dos 12 analisados, sendo que os trihalometanos clorofórmio e bromodiclorometano estiveram presentes em todas as amostras, como pode ser visto na Figura 5.21. As estruturas dos compostos formados podem ser vistas na Figura 5.22. A observação é coerente com as condições do experimento realizado, pois os outros dois THMs necessitam de maiores quantidades de bromo para se formarem do que de cloro, oxidante utilizado no ensaio. Os dois THMs obtidos nesta etapa também estiveram em maiores concentrações nos resultados do potencial de formação de THM apresentados no item 5.1.2.

Figura 5.21 – Ensaio Final: Subprodutos organoalogenados.

Figura 5.22 – Estrutura química dos compostos formados.

A pré-cloração não revelou influência na formação de THM pois os valores de clorofórmio e bromodiclorometano nas amostras ACF 1;0 e ACF 2,5;0 são muito próximos das concentrações em ACF 0;0. O pré-oxidante favoreceu a formação de cloral hidrato e, por causa deste aumento, foi verificada tendência de acréscimo na soma

de todos os subprodutos com o aumento do cloro livre, porém a quantidade de cloral hidrato formada em ACF 2,5;0 foi apenas $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ maior que em ACF 1;0.

A presença de THM na amostra ACF 0;0 é atribuída à AD, coletada após tratamento com pré-cloração. Sendo assim, é importante observar que a concentração de THM na AD reduziu 20 % entre o experimento de Potencial de Formação de THM, realizado em 29 de novembro de 2004, e as análises do Ensaio Final realizadas em 01 de março de 2005. Esta redução pode ter sido obtida devido à volatilidade dos THMs associada a agitações para homogeneização da água.

Comparando as amostras ACF 2,5;0 e ACF 0;3 na Figura 5.21, pôde-se considerar que há necessidade de intervalo de tempo maior que 30 min para a formação de cloral hidrato. A amostra ACF 2,5;0, pré-clorada por duas horas com concentração inferior de cloro livre em relação à ACF 0;3, apresentou cloral hidrato, enquanto nesta última amostra este subproduto organoalogenado não foi detectado. Este resultado mostra a importância da análise de subprodutos também na rede de abastecimento, pois neste caso o cloral hidrato não teria sido identificado na análise da água efluente de uma ETA com tempo de desinfecção de 30 minutos.

As amostras ACF 0;3 e ACF 1;3 foram originadas através da pós-cloração de parte das amostras ACF 0;0 e ACF 1;0, porém apresentaram menores concentrações (~20%) de subprodutos que estas. Pode ter ocorrido perda durante a transferência da água para os frascos e devido à agitação, porém foi feito o mesmo procedimento para todas as amostras e ACF 2,5;3 apresentou maior concentração dentre todas as amostras, como era esperado devido às dosagens de cloro. Entretanto, essa perda de 20 % da concentração de subprodutos em consequência de uma pequena agitação seria excessiva perante a perda, também de 20 %, na AD, pois durante o intervalo entre as análises (3 meses) a AD foi agitada bruscamente por algumas vezes para a realização dos ensaios desta pesquisa. É mais provável que os resultados obtidos sejam decorrentes de variações durante a extração dos subprodutos ou de oscilações do aparelho cromatográfico.

Mesmo para a maior formação de subprodutos (ACF 2,5;3), cerca de $44 \mu\text{g L}^{-1}$, não se atingiu o valor máximo permitido para THM, de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, estipulado pelo Ministério da Saúde brasileiro.

6 Conclusões e Recomendações

- O potencial de formação de THM após sete dias apresentou-se baixo, cerca de $45 \mu\text{g L}^{-1}$, para a AE e para a AD, não excedendo o limite de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ fixado pela Portaria 518 (2004). Porém, devem ser analisados outros subprodutos da desinfecção além dos quatro THMs medidos, como halopirinas e ácidos haloacéticos.
- A adição de cloro degrada a bainha de mucilagem dos aglomerados de *Microcystis sp* e há liberação de células. É necessária revisão da metodologia de contagem celular para que não ocorra subestimação do número de células, já que a frequência do monitoramento do manancial e as consequências para a saúde pública dependem deste parâmetro.
- É importante observar que a turbidez de 0,84 uT correspondeu a 25 400 células mL^{-1} , o que leva a questionar o padrão de potabilidade brasileiro que aceita valores de turbidez até 1 uT para água de consumo. Porém estabelece monitoramento semanal caso o número de cianobactérias ultrapasse, no manancial, 10 000 células mL^{-1} .
- Apesar de ter sido observada demanda de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre após duas horas de contato quando se dosou $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, a redução no número de células de *Microcystis sp* foi de apenas 5 %. Este baixo valor ressalta a importância da investigação de outros oxidantes para remoção de células da cianobactéria.
- Foi observada alta correlação entre os parâmetros de turbidez e contagem de células. É provável que isto tenha ocorrido devido aos baixos valores de turbidez da água preparada para este estudo e pelo fato de se ter trabalhado com cultura

pura. É importante, para garantia do uso seguro da turbidez em termos de saúde pública, que a correlação entre estes dois parâmetros seja traçada para cada água natural a ser tratada.

- O Ensaio Final realizado com pré-cloração, coagulação, filtração e pós-cloração, simulando um tratamento com tecnologia de filtração direta descendente, apresentou excelentes resultados para a remoção de *Microcystis sp.* Para a água pré-clorada com $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, coagulada com 4 mg L^{-1} de sulfato de alumínio comercial, filtrada em areia de tamanho entre 0,3 a 0,59 mm e pós-clorada com $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre, a turbidez reduziu de 2,89 para 0,36 uT (redução de 88%). A contagem celular mostrou remoção de 99,98% e a contagem de partículas reduziu 96,3 % na faixa de tamanho de 3 a 20 μm .
- Também foi observado aumento do carbono orgânico dissolvido com o aumento da dosagem de cloro, e maior concentração de subprodutos organoalogenados para a amostra ACF 2,5;3. Isto mostra a importância de um acompanhamento mais detalhado quando se trata água com presença de cianobactérias, pois a redução do número de células e da turbidez pela ação de produtos oxidantes significa maior quantidade de matéria orgânica não retida na filtração e disponível para a formação de subprodutos organoalogenados.
- Para a escolha do meio filtrante utilizado no tratamento de águas com *Microcystis sp* é necessário o estudo em instalação piloto para, além da qualidade da água efluente, seja considerada a perda de carga nos filtros, pois foi observada grande influência da granulometria da areia nos valores de turbidez durante a construção do diagrama de coagulação.
- É recomendado um planejamento estatístico para os experimentos de bancada para que se possa validar as hipóteses levantadas nesse trabalho a partir de testes matemáticos.

- Sempre que possível, deve se medir além da concentração de células a concentração de toxinas de cianobactérias. E não apenas a água destinada ao consumo humano deve atender aos padrões de potabilidade quanto à concentração de microcistina como é necessária a disposição adequada do lodo da ETA. Para um caso real, é preciso também avaliar se a água de lavagem dos filtros é comprometida pela liberação de microcistina e quais as consequências do retorno dessa água com metabólitos dissolvidos para o início do tratamento na ETA.
- A fixação das amostras para contagem de células deve ser feita com formol quando for utilizado ácido ascórbico como desclorante, pois ocorre a reação entre o ácido ascórbico e o iodo utilizado na preparação do do fixador lugol.

7 Apêndice A

Dados Experimentais

Potencial de Formação de THM

Tabela 7-1 Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
pH	6,79	6,72
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	2,5 10 ⁵

nr – não realizado

Ensaio de Demanda e Tempo de Contato de Cloro

Ensaio 1

Tabela 7-2 Ensaio 1: Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,41	2,70
COD (mg C L ⁻¹)	1,2	2,44
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	6,0	nr
Condutividade (µS/cm)	23,1	nr
pH	6,79	6,72
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	2,5 10 ⁵

nr – não realizado

Tabela 7-3 Ensaio 1 : Valores de pH e dosagem, residual e demanda de cloro livre (mg L⁻¹) para diferentes tempos de contato

Jarro	Dosagem	30 min		60 min		120 min		240 min		pH final
		Residual	Demanda	Residual	Demanda	Residual	Demanda	Residual	Demanda	
1										7,06
2	0,50	0,24	0,26	0,18	0,32	0,09	0,41	0,04	0,46	6,93
3	1,00	0,72	0,28	0,64	0,36	0,55	0,45	0,43	0,57	7,04
4	1,49	1,16	0,33	1,09	0,40	0,98	0,51	0,86	0,63	7,01
5	1,99	1,67	0,32	1,56	0,43	1,45	0,54	1,34	0,65	7,05
6	2,49	2,16	0,33	2,04	0,45	1,92	0,57	1,77	0,72	7,08

Tabela 7-4 Ensaio 1: Densidade fitoplanctônica (células mL⁻¹) em função da dosagem de cloro e do tempo de contato

Dosagem de cloro livre(mg L ⁻¹)	Tempo (min)			
	30	60	120	240
0,00	4,9E+04	6,8E+04	6,3E+04	6,0E+04
0,50	1,8E+05	1,9E+05	2,7E+05	2,4E+05
1,00	1,5E+05	1,6E+05	2,0E+05	2,0E+05
1,49	3,1E+05	4,0E+05	3,6E+05	3,8E+05
1,99	8,3E+04	1,3E+05	2,2E+05	1,7E+05
2,49	1,7E+05	1,4E+05	1,6E+05	1,3E+05

Ensaio 2 e 3**Tabela 7-5** Ensaios 2 e 3: Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,52	2,97
pH	6,17	6,72
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	2,72 10 ⁵

nr – não realizado

Tabela 7-6 Ensaios 2 e 3: Residual de cloro livre das diferentes dosagens para cada tempo de contato.

temp(min)	Dosagens de cloro livre (mg L ⁻¹)								
	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5
30							0,27	0,52	0,93
60	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,24	0,1	0,26	0,53
120	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00	0,04	0,36
180	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,25
240	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,23

Tabela 7-7 Ensaio 3: Densidade fitoplanctônica (células mL⁻¹) em função da dosagem de cloro e do tempo de contato.

Dosagem (mg L ⁻¹ de cloro livre)	Tempo (min)		
	30	60	120
1,5	1,97E+05	1,74E+05	1,65E+05
2	1,74E+05	1,73E+05	1,70E+05
2,5	2,06E+05	1,82E+05	1,67E+05

Ensaio : Influência do cloro livre no número de colônias e células**Tabela 7-8** Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,45	3,17
pH	6,07	6,52
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	1,3 10 ⁶

nr – não realizado

Tabela 7-9 – Densidade fitoplanctônica (células mL⁻¹) para AE e AO com 1,0 mg L⁻¹ de cloro livre por 30 min.

Comparação entre o volume das câmaras.

Parâmetro	AE	AO	
		Câmara de 2 mL	Câmara de 5 mL
Células de <i>Microcystis</i>	1,2,E+06	4,1,E+06	3,8,E+06
Colônias de <i>Microcystis</i>	1,2,E+04	nd	nd
Número médio de células por colônia	14		
<i>Microcystis</i> sp (Cel. em Colônias + Cel. Livres)	1,3,E+06	4,1,E+06	3,8,E+06
Outras espécies	3,5,E+04	2,6,E+04	2,7,E+04
Total	1,4,E+06	4,1,E+06	3,8,E+06

nd – não detectado

Diagrama 1**Tabela 7-10** Diagrama 1: Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,47	2,49
pH	6,07	6,52
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	1,3 10 ⁵

nr – não realizado

Tabela 7-11 Valores de dosagem de coagulante, pH de coagulação e turbidez da água filtrada em areia 1.

Dosagem de sulfato de alumínio comercial (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (uT)
1	6,90	1,64
1	6,31	0,43
2	6,29	0,60
2	6,48	0,33
2	6,60	0,34
2	6,80	0,38
2	6,92	0,34
3	5,74	0,40
3	6,73	0,44
3	6,01	0,33
3	6,15	0,37
3	6,30	0,37
3	6,47	0,34
3	6,64	0,36
3	6,99	0,39
4	5,60	0,46
4	5,96	0,40
4	6,09	0,41
4	6,26	0,38
4	6,54	0,38
4	6,79	0,38
4	6,96	0,38
5	5,77	0,44
5	6,09	0,35
5	6,27	0,35
5	6,43	0,36
5	6,71	0,35
5	6,78	0,39
6	6,48	0,40
6	6,02	0,38
6	6,21	0,38
6	6,59	0,33
6	6,68	0,36
7	6,39	0,41

Diagrama 2**Tabela 7-12** Diagrama 2:Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,40	2,35 a 2,44
pH	6,05	6,90 a 6,93
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	1,53 10 ⁵ 1,7 10 ⁵

nr – não realizado

Tabela 7-13 Valores de dosagem de coagulante, pH de coagulação e turbidez da água filtrada em areia 2.

Dosagem de sulfato de		Turbidez (uT)
alumínio comercial (mg L ⁻¹)	pH	
0	6,94	2,31
1	6,91	2,31
1	5,89	1,57
1	6,26	1,82
2	6,64	1,73
2	5,81	1,44
2	6,82	1,38
2	6,20	0,52
2	6,40	0,54
2	5,98	0,47
3	5,50	1,00
3	6,90	1,02
3	6,80	0,78
3	6,61	0,41
3	5,80	0,36
3	5,96	0,35
3	6,20	0,38
3	6,32	0,34
4	5,42	1,45
4	6,05	0,40
4	6,82	0,44
4	6,96	0,40
4	5,73	0,36
4	5,97	0,39
4	6,30	0,35
4	6,41	0,39
4	6,61	0,32
4	6,64	0,37
5	5,60	0,62
5	5,79	0,72
5	6,01	0,57
5	5,30	0,44
5	6,26	0,41
5	6,78	0,45

Tabela 7-13- Continuação Valores de dosagem de coagulante, pH de coagulação e turbidez da água filtrada em areia 2.

Dosagem de sulfato de alumínio comercial (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (uT)
5	6,41	0,35
5	6,60	0,38
5	6,83	0,38
6	5,26	0,58
6	5,45	0,77
6	5,67	0,94
6	5,94	0,76
6	6,04	0,74
6	6,31	0,4
6	6,61	0,41
6	6,65	0,40
6	6,42	0,38
6	6,51	0,37
7	5,86	0,83
7	6,20	0,71
7	6,44	0,38
7	6,62	0,38
7	6,70	0,34
8	6,22	0,78
8	6,55	0,40

Ensaio Final**Tabela 7-14** Ensaio Final: Características da AD e AE.

Parâmetro	AD	AE
Turbidez (uT)	0,59	2,89
COD (mg C L ⁻¹)	1,063	2,068
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	5,0	nr
Condutividade (µS/cm)	21,9	nr
pH	6,66	6,88
Clorofila- <i>a</i>	nr	95,61 µg L ⁻¹
Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	nr	1,9910 ⁵

nr – não realizado

Tabela 7-15 Turbidez, contagem celular, COD e subprodutos totais para amostras do Ensaio Final.

Amostra	Turbidez (uT)	Fitoplâncton (células mL ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	Subprodutos (10 µ L ⁻¹)
AD	0,53	nr	1,063	nr
AE	2,89	199000	2,068	nr
ACF _{0;0}	0,49	45,4	2,732	28,275
ACF _{1;0}	0,3	25	2,139	29,425
ACF _{2,5;0}	0,42	19,3	2,751	29,63
ACF _{0;3}	0,42	594	3,356	21,68
ACF _{1;3}	0,38	51,9	3,433	23,635
ACF _{2,5;3}	0,36	39,8	3,46	43,945

Tabela 7-16 Distribuição do tamanho e contagem de partículas para as amostras do Ensaio Final.

Tamanho (μm)	AD	AE	ACF _{0,0}	ACF _{1,0}	ACF _{2,5;0}	ACF _{0,3}	ACF _{1,3}	ACF _{2,5;3}
1	3214,7	3977500	248080	161485	316015	234295	189125	231145
3	86,267	113832,5	18176,5	4580	8413,5	15046,5	5686,5	6020
3,5	56,533	82000	14083,5	3310	5166,5	10720	4073,35	3706,65
4	40,2	55167,5	10890	1866,65	3283,35	6866,5	2476,65	2066,65
4,5	68,267	92500	17996,5	3193,35	4623,35	8633,5	3346,65	2983,35
6	52,6	78832,5	8343,5	2330	3350	3113,35	2216,65	1880
10	24,267	48332,5	1740	1170	1776,65	1350	1073,35	1046,65
20	8,933	26500	523,35	306,65	623,35	986,65	373,35	450
TOTAL	3551,767	4474665	319833,4	178241,7	343251,7	281011,5	208371,5	249298,3

8 Referências Bibliográficas

- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. **Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation.** Journal American Water Works Association. v. 74, n. 4, 210-216, abr.1982.
- APHA; AWWA; WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20th, Washington, D. C., 1999.
- ARANTES, C.; SÁ, J. C.; BURNETT, R. C.; SCHWARTZ, C. A.; BRANDÃO, C. C. S. **Avaliação da remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* pela filtração lenta AIDIS, Porto Rico, 2004.**
- AZEVEDO, S. M. F. O. e BRANDÃO, C. C. S. **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.
- AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. **Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru* Brazil** Toxicology, v 181_182, 441-446, 2002.
- BENOUFELLA, F.; LAPLANCHE, A.; BOISDON, V.; BOURBIGOT, M. M. **Elimination of *Microcystis* cyanobacteria (blue-green algae) by an ozoflotation process: a pilot plant study** Wat. Sci. Tech, v. 30, n 8, 245-257, 1994.
- BERNHARDT, H.; CLASEN, J. **Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells** Jornal Water SRT – Aqua. v. 43, n. 5, 222-232 ,1994.

BRANDÃO, C. C. S.; ARANTES, C.; RAMOS, R. O.; MELO, A. E.; NOGUEIRA, J. F.; BORGES, E. L.; MARWELL, D. T. B. **Filtração direta ascendente em pedregulho seguida de filtração descendente em areia aplicada ao tratamento de águas com baixa turbidez e presença de algas : resultados preliminares** Em: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville, Brasil, 14 a 19 de setembro de 2003.

BRASIL. Portaria nº 518, de 26 de março de 2004. Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade.

CENTURIONE FILHO, P. L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento**. 2002. 313p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M.; HOUSE, J.; BURCH, M. D.; VELZEBOER, R. M. A. **The impact of conventional water treatment processes on cells of cyanobacterium microcystis aeruginosa** Water Research v. 33, n 15, 3253-3262, 1999.

CORDEIRO-MARINO, M.; AZEVEDO, M. T. P.; SANT'ANNA, C. L.; YAMAGUISHI-TOMITA, N.; PLASTINO, E. M. **Algae and Environment: a general approach**. 1 ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia, 1992. 131p.

DALDORPH, P. W. G. **Management and treatment of algae in lowland reservoirs in eastern England** Wat. Sci. Tech, v. 37, n 2, 57-63, 1998.

DI BERNARDO, L; DIBERNARDO, A. S.; CENTURIONE FILHO, P.L. (2002). **Ensaio de Tratabilidade de Águas e dos Resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos, RiMa, 2002. 237p.

DI BERNARDO, L. (coordenador) **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES-RiMa, 2003. 498p

DRIKAS, M; CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. **Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria** Journal American Water Works Association, v. 93, n 2, 100-111, fev. 2001.

FERREIRA, A. C. S.; MOTA FILHO, C. R.; PÁDUA, V. L. **Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton na avaliação da qualidade da água para consumo humano** Em: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville, Brasil, 14 a 19 de setembro de 2003.

GRANHAM, N. J. D.; WARDLAW, V. E.; PERRY, R.; JIANG, J.Q. **The significance of algae as trihalomethane precursors** Water Research v. 37, n 2, 88-89, 1998.

GUSMÃO, P. T. R. **Utilização da filtração direta ascendente como pré-tratamento à filtração rápida descendente para tratamento de água para abastecimento.** 2001. 335p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2001.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000.** Departamento de População e Indicadores Sociais. Rio de Janeiro: IBGE, 2002. 431p.

JARDIM, F. A.; VIANA, T. H. **Análise de algas- cianobactérias e cianotoxinas como parâmetros de controle do tratamento da água para abastecimento** Em: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville, Brasil, 14 a 19 de setembro de 2003.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis.** 1989. 244p. vol.1 Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1989.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. **Solving algae problems: French expertise and world-wide applications** Journal Water SRT-Aqua, v. 47, n. 3, 125-141, 1998.

PASCHOALATO, C. P. R. **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração no potencial de formação de subprodutos orgânicos halogenados em água contendo substâncias húmicas.** 2005. 154p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2005.

- PELCZAR Jr., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. Trad: Yamada, S. F.; Nakamura, T. U; Dias Filho, B. P; Revisão Técnica Nakamura, C. V. - 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1996.
- PETRUSEVSKI, A. N.; VAN BREEMEN, A. N.; ALAERTS G.J. **Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algal removal in direct filtration** Journal Water SRT – Aqua, v. 45, n. 5, 316-326, 1996.
- SÁ, J. C.; OLIVEIRA, A. C. P.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, C. C. S. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina com a utilização de filtro lento sanduíche** Em: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Joinville, Brasil, 14 a 19 de setembro de 2003.
- SALES, M. V.; DI BERNARDO, L.; AVELINO, F. F.; PÁDUA, V. L. **Estudo de tratabilidade para a definição de parâmetros de dimensionamento de uma futura estação de tratamento de água para região metropolitana de fortaleza AIDIS, Porto Rico, 2004.**
- SANT'ANNA, C. L. E AZEVEDO, M.T.P. **Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil** Nova Hedwigia. 71(3-4), 359-385, 2000.
- SENS, M.L.; MONDARDO, R. I.; MELO FILHO, L. C.; SILVA, R. L. **Estudo comparativo entre cloração e ozonização empregadas como pré-tratamento à filtração direta descendente na remoção de microalgas e cianobactérias AIDIS, Porto Rico, 2004.**
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. **Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatography with electron-capture detection**. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA, 1995.

VLASKI, A.; VAN BREEMAN, A. N.; ALAERTS, G. J. **Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation** Journal Water SRT-Aqua, v. 45, n. 5, 253-261,1996.

WETZEL, R. G.; LIKENS, G. E. **Limnological analyses**. 2 ed. New York : Springer-Verlag, 1991. 391p.

YOO, R. S.; CARMICHAEL, W. W.; HOEHN, R. C.; HRUDEY, S. E. **Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide**. AWWARF, 1995. 229p.