UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JAQUELINE ALMEIDA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUAS PROVENIENTES DE RESERVATÓRIO
EUTROFIZADO ASSOCIANDO TÉCNICAS DE CLARIFICAÇÃO, PRÉ-OXIDAÇÃO
COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO, ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E PÓS-
CLORAÇÃO.

São Carlos – SP

2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JAQUELINE ALMEIDA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUAS PROVENIENTES DE RESERVATÓRIO
EUTROFIZADO ASSOCIANDO TÉCNICAS DE CLARIFICAÇÃO, PRÉ-OXIDAÇÃO
COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO, ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E PÓS-
CLORAÇÃO.

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali

São Carlos – SP
2009

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

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

048r	<p>Oliveira, Jaqueline Almeida de</p> <p>Remoção de microcistina em águas provenientes de reservatório eutrofizado associando técnicas de clarificação, pré-oxidação com permanganato de potássio, adsorção em carvão ativado e pós-cloração / Jaqueline Almeida de Oliveira ; orientador Marco Antônio Penalva Reali. -- São Carlos, 2009.</p> <p>Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2009.</p> <p>1. Microcistina. 2. Flotação. 3. Oxidação com permanganato de potássio. 4. Adsorção em carvão ativado. 5. Oxidação em cloro. 6. Trihalometanos - remoção. 7. Substâncias húmicas. I. Título.</p>
------	---

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **JAQUELINE ALMEIDA DE OLIVEIRA.**

Dissertação defendida e julgada em 03/07/2009 perante a Comissão Julgadora:

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

APROVADO

Prof. Dr. **CARLOS GOMES DA NAVE MENDES**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Dr. **RODRIGO BRAGA MORUZZI**
(Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho"/UNESP/Campus de Rio Claro)

Aprovado

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

980023
Serviço de Registro e Arquivo
03/07/2009
JULGADO

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus pais, Toninho e Graça, por todo carinho, preocupação, apoio, incentivo, ensinamentos e dedicação. Obrigada por me ajudarem a realizar todos os meus sonhos. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali pela confiança, orientação, ensinamentos e compreensão durante a realização do trabalho.

Aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento, por serem exemplo como professores e profissionais, Luis Antônio Daniel, Jurandyr Povinelli, José Roberto Campos e Marcelo Zaiat.

Aos colegas do LATAR, Eduardo Migliati, Rafael Ceribelli, André Pioltine, Kisner Maia, Leila Patrizzi, Eduardo Rocha, Gabriel Souto, Gustavo Silva, Beatriz Gonzalez, Glaucio de Souza, pela troca de experiência e conhecimento.

Aos queridos amigos fundamentais na realização da pesquisa, Andrey Alexsandro Rosa e Glauce Guimarães Pereira, pelo companheirismo, apoio, ajuda, incentivo e confiança.

À AES Tietê S/A, por autorizar a coleta de água no reservatório de Barra Bonita, em especial, ao responsável técnico pela piscicultura, José Luiz Gonçalves, pela ajuda nos procedimentos de coleta.

Aos técnicos dos laboratórios do SHS, Juliana, Bete, Luci e Wagner.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, André, Rose, Sá e Pavi, por toda paciência, gentileza e presteza.

À Patrícia de Falco e Paulo dos Santos, pela grande colaboração na identificação e contagem de microrganismos.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro a esta pesquisa.

Aos presentes que encontrei: Ju, amiga querida, companheira, ombro amigo e conselheira, obrigada por cada momento. À Fer, companheira de longas conversas, dúvidas, choros e conquistas. Aos novos amigos Zangado e Cacá, pelas longas partidas de truco e War.

Às amigas Renata e Alyne, companheiras de longos anos, meus pilares nessa jornada.

Às super fantásticas, Lili, Nati, Ju e Nani, as melhores amigas que uma pessoa pode querer. Elas são a prova de que amizades podem ser eternas, obrigada por todo carinho, companheirismo, alegrias e conquistas.

Aos amigos do Colegial, meus conselheiros e confidentes de longa data, em especial à Kika e Wellington, amigos queridos presentes em todas as conquistas.

A Sergio Jungers, por todo carinho, cumplicidade e amor. Meu maior pilar nessa jornada, sempre disposto a ajudar, entender e me apoiar. Obrigada por ser tão especial e importante na minha vida.

À toda a minha família, pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos. Aos meus avós por terem criado uma família tão incrível. Aos meus tios e primos, por todo carinho e dedicação, em especial à minha tia Ana, que sempre me inspirou a buscar grandes desafios e sempre foi a primeira a comemorar as grandes conquistas.

A todos que direta ou indiretamente, me apoiaram e ajudaram nesta jornada, o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Eutrofização e florações fitoplanctônicas.....	4
3.2. Características das cianobactérias	6
3.3. Cianotoxinas.....	8
3.4. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas	12
3.5. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por flotação.....	17
3.6. Adsorção em carvão ativado.....	23
3.7. Processos Oxidativos.....	28
3.8. Substâncias húmicas.....	34
3.9. Pesquisas realizadas pelo grupo de trabalho.....	36
3.9.1. <i>Dissertação de Mestrado intitulada - “Remoção da biomassa algal e determinação da concentração de microcistina pelo método ELISA em ensaios de coagulação, sedimentação, filtração e adsorção realizados com água proveniente de reservatório eutrofizado”</i>	37
3.9.2. <i>Dissertação de Mestrado intitulada - “Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa unidades de adsorção por carvão ativado em pó, flotação por ar dissolvido e filtração em escala de laboratório”</i>	39
3.9.3. <i>Dissertação de Mestrado intitulada - “Tratamento de água para abastecimento contendo cianobactérias e microcistina em sistema constituído por etapas de pré-cloração, coagulação/floculação, flotação e adsorção em carvão ativado.”</i>	40
3.9.4. <i>Dissertação de Mestrado intitulada - “Pré-cloração associada á adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado”</i>	41
3.9.5. <i>Tese de Doutorado intitulada - “Remoção de fitoplâncton e microcistina em águas de abastecimento, pela associação das técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio”</i>	44
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
4.1. Considerações Iniciais.....	48
4.2. Água de Estudo.....	51
4.2.1. Preparo e Conservação.....	51
4.2.2. Reservatório de Barra Bonita.....	53

4.2.3. Coleta e caracterização da água de Barra Bonita.....	54
4.2.4. Cultura de Cianobactérias e Extrato de Cianotoxinas.....	55
4.3. Monitoramento dos Ensaios.....	59
4.3.1. Análise de Microcistina.....	60
4.4. Soluções Utilizadas.....	64
4.5. Equipamentos utilizados.....	67
4.6. Etapas da Pesquisa.....	70
4.6.1. ETAPA A – Ensaios de Oxidação.....	71
4.6.2. ETAPA B – Ensaios de Coagulação.....	73
4.6.3. ETAPA C: Ensaios de tratabilidade.....	76
5. RESULTADOS.....	79
5.1. RESULTADOS DA FASE 1.....	79
5.1.1. Caracterização.....	79
5.1.2. ETAPA A – FASE 1: Ensaios Oxidação.....	80
5.1.3. ETAPA B – FASE 1: Ensaios de Coagulação.....	84
5.1.3.1. Ensaios de Coagulação: Água I – FASE 1.....	84
5.1.3.2. Ensaios Coagulação: Água II – FASE 1.....	86
5.1.4. ETAPA C-FASE 1: Ensaios de Tratabilidade	89
5.1.4.1. Ensaios de Tratabilidade: Água I – FASE 1.....	89
5.1.4.2. Ensaios de Tratabilidade: Água II – FASE 1.....	95
5.2. RESULTADOS DA FASE 2.....	101
5.2.1. Caracterização.....	101
5.2.2. ETAPA A-FASE 2: Ensaios de Oxidação	102
5.2.3. ETAPA B-FASE 2: Ensaios de Coagulação	104
5.2.3.1. Ensaios de Coagulação: Água I-FASE 2.....	105
5.2.3.2. Ensaios de Coagulação: Água II-FASE 2.....	107
5.2.4. ETAPA C-FASE 2: Ensaios de Tratabilidade.....	109
5.2.4.1. Ensaios de Tratabilidade: Água I-FASE 2.....	109
5.2.4.2 Ensaios de Tratabilidade: Água II-FASE 2.....	116
5.3. RESULTADOS DA FASE 3.....	123
5.3.1. Caracterização.....	123
5.3.2. ETAPA A-FASE 3: Ensaios de Oxidação.....	125
5.3.3. ETAPA B-FASE 3: Ensaios de Coagulação	127
5.3.3.1. Ensaios de Escolha da Dosagem Ótima de Coagulante:Água I-FASE 3.....	127
5.3.3.2.Ensaios de Coagulação: Água II-FASE 3.....	129
5.3.4. ETAPA C-FASE 3: Ensaios de Tratabilidade.....	131
5.3.4.1. Ensaios de Tratabilidade:Água I-FASE 3.....	131
5.3.4.2. Ensaios de Tratabilidade: Água II-FASE 3.....	137

5.4. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	144
5.4.1. Principais Resultados dos Ensaios de Oxidação (ETAPA A).....	144
5.4.2. Principais Resultados dos Ensaios de Coagulação (ETAPA B).....	147
5.4.3. Principais Resultados dos Ensaios de Tratabilidade (ETAPA C).....	147
6. CONCLUSÕES	154
7. RECOMENDAÇÕES.....	156
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158
APÊNDICE 1.....	166
ANEXO A	167
ANEXO B	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais resultados obtidos por HIMBERG et al. (1989).....	14
Tabela 3.2 – Principais resultados obtidos por OLIVEIRA (2005).....	20
Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais adotados durante o estudos de TEIXEIRA e ROSA (2006a).....	21
Tabela 3.4 – Principais resultados obtidos no estudo de TEIXEIRA e ROSA (2006b).....	22
Tabela 3.5 – Principais resultados obtidos dos estudos realizados por DONATI et al.,1994.....	25
Tabela 3.6 – Principais resultados obtidos do estudo realizado por HUANG et al.(2006).....	26
Tabela 3.7 – Resultados dos ensaios de demanda de permanganato de potássio e cloro.....	36
Tabela 3.8 – Subprodutos gerados após os ensaios de pré-oxidação com cloro e permanganato de potássio e pós-cloração.....	36
Tabela 3.9 - Principais resultados obtidos por FERREIRA (2004).....	37
Tabela 3.10 – Resultados obtidos da pesquisa desenvolvida por SILVA (2005).....	39
Tabela 3.11 – Principais resultados obtidos por BUENO (2005).....	40
Tabela 3.12 – Principais resultados obtidos por ROSA (2008).....	42
Tabela 3.13 – Principais resultados do primeiro fluxograma estudado por PEREZ (2008).....	44
Tabela 3.14 – Principais resultados do segundo fluxograma estudado por PEREZ (2008).....	45
Tabela 3.15 - Principais resultados do terceiro fluxograma estudado por PEREZ (2008).....	46
Tabela 3.16 – Principais resultados do quarto fluxograma estudado por PEREZ (2008).....	47
Tabela 4.1 – Quadro resumo das águas estudadas durante a pesquisa.....	49
Tabela 4.2 – Composição do meio ASM-1.....	58
Tabela 4.3 – Principais características do carvão ativado utilizado no presente estudo.....	66
Tabela 4.4 – Dosagens de carvão ativado em pó aplicadas.....	67
Tabela 4.5: Resumo das combinações estudadas na ETAPA C – Ensaio de Tratabilidade.....	76
Tabela 5.1 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Água I e II da FASE 1.....	80
Tabela 5.2 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 1, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$) floculação ($T_{\text{MIST}}=15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).....	90
Tabela 5.3– Resultados da ETAPA C para a Água II-FASE 1, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).....	96

Tabela 5.4 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Águas I e II.....	101
Tabela 5.5 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 2, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{ min}$).....	110
Tabela 5.6 – Resultados da Etapa C para Água II-FASE 2, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{ min}$).....	117
Tabela 5.7 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Água I e II.....	124
Tabela 5.8 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 3 , após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).....	132
Tabela 5.9 – Resultados da ETAPA C para Água II-FASE 3, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós- cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{ min}$).....	139
Tabela 5.10 – Consumo total de oxidante para as 3 fases estudadas.....	145
Tabela 5.11 – Residual de microcistina extracelular nos ensaios de oxidação realizados com diferentes dosagens de permanganato de potássio e diferentes tempos de contato	146
Tabela 5.12 Principais resultados dos ensaios de coagulação/floculação/flotação/centrifugação.....	147
Tabela 5.13 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 1.....	149
Tabela 5.14 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 2.....	150
Tabela 5.15 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 3.....	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura química da hepatotoxina microcistina-LR.....	11
Figura 3.2 – Remoção microcistina-LR utilizando tratamento convencional.....	16
Figura 3.3 – Remoção de microcistina-LR utilizando permanganato de potássio.....	32
Figura 3.4 – Residuais de microcistinas após tratamento com diferentes concentrações de permanganato de potássio.....	33
Figura 3.5 – Estrutura química dos ácidos húmicos.....	34
Figura 4.1 – Fluxograma geral mostrando as três fases da pesquisa e respectivas etapas de desenvolvimento.....	50
Figura 4.2 – Sistema em cascata do Médio e Baixo Tietê.....	54
Figura 4.3 - A) Barragem de Barra Bonita com destaque para o sistema de bombeamento de água; B) Canaletas de distribuição e tanques de piscicultura com destaque para o ponto de coleta.....	55
Figura 4.4 - A) Sala de cultivo; B) Cultura de <i>Microcystis sp.</i>	56
Figura 4.5 – Representação esquemática do método ELISA.....	61
Figura 4.6 – A) Placa com 96 cavidades; B) Soluções utilizadas durante o ensaio.....	62
Figura 4.7 – A) Lavadora de placas; B) Leitora de placas.....	63
Figura 4.8 – Misturadores, tipo Jar Test, utilizados durante a pesquisa.....	68
Figura 4.9 – Flotatestes A) Visão geral; B) Câmara de saturação.....	69
Figura 4.10 Centrífuga.....	68
Figura 4.11 – Curva de Centrifugação (ROSA, 2008) - Tempo de centrifugação: 15 min.....	70
Figura 4.12 – Representação esquemática da ETAPA A das FASES 1, 2 e 3.....	72
Figura 4.13 – Fluxograma da ETAPA B das FASES 1, 2 e 3.....	75
Figura 4.14 – Fluxograma da ETAPA C das FASES 1, 2 e 3.....	78
Figura 5.1 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo: Água I- FASE.....	81
Figura 5.2 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo :Água II-FASE 1.....	81
Figura 5.3 – Oxidação microcistina ao longo do tempo: Água I-FASE 1.....	82
Figura 5.4 – Oxidação microcistina ao longo do tempo: Água I-FASE 1.....	83
Figura 5.5 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 1.....	84
Figura 5.6 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 1.....	85
Figura 5.7 – Residuais de absorbância 254 das amostras flotadas e centrifugadas: Água I-FASE 1.....	86
Figura 5.8 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II-FASE 1.....	87
Figura 5.9 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II- FASE 1.....	87
Figura 5.10 – Residuais de absorbância das amostras flotadas e centrifugadas: Água II-FASE 1.....	88
Figura 5.11 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 1.....	91
Figura 5.12 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 1.....	91

Figura 5.13 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 1.....	92
Figura 5.14 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 1.....	93
Figura 5.15 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade: : Água I - FASE 1.....	93
Figura 5.16 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 1.....	94
Figura 5.17 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	97
Figura 5.18 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	97
Figura 5.19 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	98
Figura 5.20 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	98
Figura 5.21 – Residuais manganês dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	99
Figura 5.22 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 1.....	100
Figura 5.23 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo.....	103
Figura 5.24 – Oxidação de microcistina ao longo do tempo.....	104
Figura 5.25 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 2.....	105
Figura 5.26 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 2.....	105
Figura 5.27 – Residuais de absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas: Água I-FASE 2.....	106
Figura 5.28 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II-FASE 2.....	107
Figura 5.29 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II-FASE 2.....	107
Figura 5.30 – Residuais de absorbância 254 das amostras flotadas e centrifugadas: Água II-FASE 2.....	108
Figura 5.31 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	111
Figura 5.32 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	111
Figura 5.33 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	112
Figura 5.34 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	113
Figura 5.35 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	114
Figura 5.36 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 2.....	115
Figura 5.37 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	118
Figura 5.38 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	118
Figura 5.39 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	119
Figura 5.40 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	120
Figura 5.41 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	121
Figura 5.42 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 2.....	122
Figura 5.43 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo.....	125
Figura 5.44 – Oxidação de microcistina ao longo do tempo.....	126
Figura 5.45 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 3.....	127

Figura 5.46 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água I-FASE 3.....	128
Figura 5.47 – Residuais de absorbância 254 das amostras flotadas e centrifugadas: Água I-FASE 3.....	128
Figura 5.48 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II-FASE 3.....	129
Figura 5.49 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação: Água II-FASE 3.....	130
Figura 5.50 – Residuais de absorbância das amostras flotadas e centrifugadas: Água II-FASE 3.....	130
Figura 5.51 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	133
Figura 5.52 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	133
Figura 5.53 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	134
Figura 5.54 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	135
Figura 5.55 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	135
Figura 5.56 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água I-FASE 3.....	136
Figura 5.57 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	140
Figura 5.58 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	140
Figura 5.59 – Residuais de absorbância 254 dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	141
Figura 5.60 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	142
Figura 5.61 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	142
Figura 5.62 – Residuais de microcistina dos ensaios de tratabilidade: Água II-FASE 3.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
µg.L-1	Micrograma por Litro
mg.L-1	Miligrama por Litro
CRL	Cloro Residual Livre
Cl ₂	Cloro
HCl	Ácido Clorídrico
FeCl ₃	Cloreto Férrico
Mn	Manganês
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
uC	Unidade de Cor
uT	Unidade de Turbidez
A.H.	Ácido Húmico
ABS 254	Absorbância em 254nm
BIOTACE	Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes
CAP	Carvão Ativado em Pó
CRL	Cloro Residual Livre
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ELISA	Ensaio do Imunoabsorvente ligado à Enzima
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
MC	Microcistina
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas
MOE	Matéria Orgânica Extracelular
MON	Matéria Orgânica Natural
SPOs	Subprodutos da Oxidação
SST	Sólidos Suspensos Totais
THMs	Trihalometanos

RESUMO

OLIVEIRA, J. A. (2009). **Remoção de microcistina em águas provenientes de reservatório eutrofizado associando técnicas de clarificação, pré-oxidação com permanganato de potássio, adsorção em carvão ativado e pós-cloração.** São Carlos, 2009. 171p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de três concentrações diferentes de microcistina extracelular em diferentes combinações de tratamento de águas para abastecimento, em escala de bancada, que tiveram como sequência básica a clarificação associada ou não aos processos de pré-oxidação com KMnO_4 , adsorção em CAP e pós-cloração. Os resultados mostraram que para todas as águas estudadas o permanganato de potássio não interferiu nos mecanismos de coagulação/floculação e ainda mostrou-se uma alternativa segura para realização da pré-oxidação no que tange à formação de THMs. Na FASE 1, com concentração inicial de microcistina extracelular em torno de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, a clarificação (coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e clarificação final) atendeu ao padrão de potabilidade que determina concentrações de microcistina menores que $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já na FASE 2, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, para o atendimento à legislação foi necessário associar a clarificação à pré-oxidação, dosando-se $1,0$ ou $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$, e à pós-cloração com $3,0 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$. Na FASE 3, com concentração inicial de microcistina extracelular em torno de $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, a associação da clarificação com a adsorção com $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CAP e com a pós-cloração com $3,0 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ proporcionou residuais de microcistina extracelular inferiores à $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. Observou-se ainda, que nas FASES 1 e 3 a presença de matéria orgânica dissolvida interferiu negativamente nas sequências de tratamento ao consumir parte do permanganato de potássio destinado à oxidação da microcistina extracelular. Entretanto, na FASE 2 a demanda do pré-oxidante pelas substâncias húmicas parece ter impedido a lise de parte das células de *Microcystis sp.*

Palavras-chaves: Microcistina, pré-oxidação, permanganato de potássio, adsorção, carvão ativado em pó, pós-cloração, tratamento de água, trihalometanos, substâncias húmicas

ABSTRACT

OLIVEIRA, J. A. (2009). **Removal of microcystins in water from eutrophic reservoir involving technical of clarification, pre-oxidation with potassium permanangate, adsorption with powdered activated carbon and post-chlorination.**171p. Dissertation (Master) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2009.

The present work had as objective to evaluate the removal of three different concentrations of extracellular microcystins in different combinations of water treatment for supplying, in bench scale, that had as basic sequence the clarification associated or not with the processes of pre-oxidation with KMnO_4 , adsorption on PAC and post-chlorination. The results showed that for all waters studied the potassium permanganate did not interfere in the mechanisms of coagulation/flocculation and also proved to be a safe alternative for achieving the pre-oxidation with regard to the formation of THMs. In PHASE 1, with initial concentration of extracellular microcystin around $1.4 \mu\text{g.L}^{-1}$, the clarification (coagulation, flocculation, dissolved air flotation and clarification final) met the World Health Organization drinking water guideline value of $1.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ of microcystin. Already, in PHASE 2, with initial concentration extracellular microcystin around $21.7 \mu\text{g.L}^{-1}$, to meet the legislation was necessary to involved the clarification with the pre-oxidation, dosing 1.0 or $2.0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$, and with the post-chlorination with $3.0 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$. In PHASE 3, with initial concentration of extracellular microcystin around $64.1 \mu\text{g.L}^{-1}$, the association of clarification with the adsorption with 60.0 mg.L^{-1} of PAC and the post-chlorination with $3.0 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ provided residual extracellular microcystin below $1.0 \mu\text{g.L}^{-1}$. It was also observed that in PHASES 1 and 3 the presence of dissolved organic matter intervened negatively in the sequence of treatment when consuming part of the potassium permanganate destined to the oxidation of extracellular microcystin. However, in PHASE 2 the demand for pre-oxidizing by the humic substances seems to have prevented the lysis of some cells of *Microcystis sp.*

Keywords: Microcystin, preoxidation, potassium permanganate, adsorption, powdered activated carbon , post-chlorination, water treatment, trihalomethanes, humic substances.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O crescimento populacional, a urbanização, a industrialização e a intensificação da produção agrícola ocorridos ao longo dos últimos anos têm alterado a qualidade dos corpos d'água. A disposição, o manejo e o tratamento inadequado de esgotos sanitários e efluentes industriais associados à poluição difusa levam a um aumento da concentração de nutrientes, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, em águas superficiais.

O enriquecimento nutricional de um sistema aquático resulta no aumento da produtividade primária, levando ao crescimento excessivo de fitoplâncton. Tal evento, denominado floração, pode implicar na redução da concentração de oxigênio dissolvido com consequente redução da biodiversidade aquática, elevar os custos de tratamento de água e causar efeitos nocivos à saúde humana (FUNASA, 2003). O aumento do número de reservatórios e lagos eutrofizados ao redor do mundo tem-se tornado uma preocupação de pesquisadores e dos órgãos responsáveis pelo tratamento e fornecimento de água.

Dentre as comunidades fitoplanctônicas, as cianobactérias destacam-se devido aos danos à saúde humana. Tais organismos produzem e liberam toxinas denominadas cianotoxinas, divididas de acordo com a sua ação tóxica em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas.

As cianotoxinas são metabólitos secundários produzidos pelas cianobactérias, sendo que algumas espécies produzem e liberam toxinas durante todo seu ciclo de vida (cianotoxinas extracelulares) e outras espécies sintetizam e armazenam tais toxinas no citoplasma celular (cianotoxinas intracelulares).

Se durante o tratamento convencional – composto por coagulação, floculação, sedimentação ou flotação por ar dissolvido e filtração – as células das cianobactérias não forem lisadas a grande maioria de metabólitos intracelulares será removida. Entretanto, o tratamento convencional promove uma remoção limitada de metabólitos extracelulares, sendo normalmente empregadas técnicas de adsorção e uso de oxidantes para remoção destes.

Visando prevenir e controlar a presença de cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano, o Ministério da Saúde estabeleceu na Portaria MS 518/2004 o limite máximo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para microcistinas. Tal Portaria ainda recomenda que sejam realizadas análises de saxitoxinas e cilindrospermopsinas cujas concentrações limites devem ser de $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $15,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção de diferentes concentrações de microcistina extracelular em diferentes combinações de tratamento de água para abastecimento tendo como sequência básica a clarificação associada ou não à pré-oxidação com permanganato de potássio, à adsorção em carvão ativado e à pós-oxidação com cloro. O presente estudo ainda teve como proposta avaliar a influência da matéria orgânica dissolvida na remoção de microcistina extracelular nas diferentes combinações estudadas.

2. OBJETIVOS

Avaliar a remoção de diferentes concentrações de microcistina extracelular em diferentes combinações de tratamento de água para abastecimento tendo como sequência básica a clarificação associada ou não aos processos de pré-oxidação com permanganato de potássio, adsorção em carvão ativado e pós-oxidação com cloro.

Avaliar a influência da matéria orgânica dissolvida na remoção de microcistina extracelular nas diferentes combinações de tratamento estudadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Eutrofização e florações fitoplanctônicas

O uso múltiplo dos recursos hídricos pelas diversas atividades humanas – abastecimento público, irrigação, uso industrial, dessedentação de animais, navegação, recreação, aquicultura – causam impactos e deterioram a qualidade das águas dos mananciais superficiais e subterrâneos.

A degradação dos recursos hídricos vem aumentando ao longo dos anos devido ao desenvolvimento de atividades domésticas, industriais e agrícolas no entorno dos mananciais. Tais atividades trazem consigo um aporte de nutrientes, principalmente, compostos nitrogenados e fosfatados.

Ao enriquecimento nutricional de tais sistemas aquáticos dá-se o nome de eutrofização. O termo vem do grego "*eu*", que significa bom, verdadeiro e "*trophein*", que significa nutrir; assim eutrófico significa "*bem nutrido*". A eutrofização resulta em aumento da produtividade primária dos corpos d'água, implicando no crescimento excessivo de espécies fitoplanctônicas, tais como microalgas ou cianobactérias, comumente denominadas de florações ou "blooms".

Normalmente nas florações fitoplanctônicas ocorre a predominância de poucas ou até mesmo apenas uma espécie de cianobactéria, produtora de toxinas ou outros metabólitos responsáveis pela inibição da predação destas por consumidores primários, tais como microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, entre outros. Assim, tais consumidores acabam preferindo as microalgas não tóxicas, levando ao detrimento destas e ao crescimento acelerado das cianobactérias tóxicas. Tal fato pode alterar ou até mesmo destruir as cadeias e teias

alimentares que exercem o controle das populações fitoplanctônicas (CHORUS e BARTRAM, 1999; FUNASA, 2003).

Segundo YOO et al. (1995), os principais fatores que afetam as florações são presença de macro e micronutrientes, temperatura, intensidade luminosa, pH, alcalinidade, disponibilidade de carbono, predação, condições hidrológicas e meteorológicas, turbulência da água, capacidade de flutuação do fitoplâncton, entre outros.

O processo de eutrofização pode levar ao decaimento da concentração de oxigênio dissolvido na água, causando problemas secundários, tais como: morte excessiva de peixes, redução da biodiversidade aquática e liberação de substâncias tóxicas (BARTRAM et al., 1999).

O aumento do número de reservatórios e lagos eutrofizados ao redor do mundo tem-se tornado uma preocupação de pesquisadores e órgãos responsáveis pelo tratamento e fornecimento de água. Alguns lagos são naturalmente eutrofizados, mas a grande maioria tornou-se assim devido ao aporte nutricional de origem antropogênica.

Para as unidades de tratamento de água, a abundância de fitoplâncton pode trazer diversos problemas operacionais, tais como: dificuldade de coagulação e floculação, maior demanda por produtos químicos, baixa eficiência no processo de sedimentação, colmatação dos filtros com consequente diminuição das carreiras de filtração. Além disso, alguns grupos fitoplanctônicos, tais como as cianobactérias, podem produzir metabólitos secundários que podem ser precursores de compostos carcinogênicos, causar sabor e odor objetáveis e serem tóxicos (cianotoxinas), sendo que estas podem já estar presentes na água bruta ou serem liberadas durante o processo de tratamento devido à lise celular. (MOUCHET e BONNÉLYE, 1998).

3.2. Características das cianobactérias

A origem das cianobactérias foi estimada em cerca de 3,5 bilhões de anos pela descoberta de fósseis em rochas sedimentares encontradas no noroeste da Austrália. Portanto, elas estão entre os organismos pioneiros na Terra, sendo provavelmente os primeiros produtores primários a liberarem oxigênio elementar na atmosfera primitiva (AZEVEDO, 1998).

As cianobactérias são organismos microscópicos que possuem características tanto de bactérias quanto de algas. Entre as características associadas aos organismos procariontes estão a dispersão do material genético na célula e a ausência de estruturas organizadas, tais como plastos e mitocôndrias. Por outro lado, tais organismos são produtores primários, sendo que seus pigmentos e mecanismos fotossintéticos assemelham-se aos das algas verdadeiras.

A maioria das cianobactérias são organismos aeróbios fotoautotróficos que possuem as mais variadas formas e tamanhos. Podem formar estruturas unicelulares, coloniais ou filamentosas; sendo estas ramificadas ou não (AZEVEDO e SANTANA, 2006). Algumas espécies filamentosas possuem células especializadas chamadas de heterocistos responsáveis pela fixação de nitrogênio que normalmente são maiores e mais espessas que as demais células vegetativas.

Os principais pigmentos fotossintetizantes encontrados nas células das cianobactérias são: clorofila-a, β -caroteno, ficocianina e ficoeritrina. Algumas cianobactérias, tais como *Oscillatoria sp.*, possuem a capacidade de se adaptarem à luz, sendo que sua pigmentação predominante varia de acordo com a luz incidente. Dessa forma, tal adaptação cromática permite uma maior absorção de luz disponível posteriormente para a fotossíntese (PITOIS et al., 2000).

As cianobactérias também possuem vesículas, denominadas de vacúolos, que contêm em seu interior gases responsáveis pela regulação da flutuabilidade. A parede de tais vesículas é permeável aos gases atmosféricos e impermeável à água, permitindo assim que as células se tornem menos densas que a água e flutuem (PITOIS et al., 2000). A produção dos vacúolos é inversamente proporcional à intensidade luminosa, isso porque em condições de maior luminosidade ocorre uma maior produção de substâncias orgânicas levando ao aumento da pressão osmótica na célula o que provoca a ruptura dos vacúolos. Com a ruptura dos vacúolos, as células tornam-se mais densas que a água e afundam. Tal mecanismo de flutuabilidade confere uma maior adaptação ao meio, permitindo que as cianobactérias se adequem à camada de água mais propensa ao seu crescimento e à absorção de nutrientes.

As cianobactérias ocorrem nos mais diversos ambientes desempenhando um importante papel nos processos funcionais do ecossistema e na ciclagem de nutrientes (AZEVEDO, 1998). Entretanto, ambientes de água doce são mais favoráveis ao seu crescimento. Isso porque a maioria das espécies apresenta um melhor crescimento em águas com pH entre 6 e 9, temperatura entre 15°C e 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (FUNASA, 2003).

O tempo e a duração das florações dependem profundamente das condições climáticas da região. Em zonas temperadas, as florações ocorrem principalmente entre o fim do verão e início do outono, sendo que o período de florações pode durar de dois a quatro meses. Já nos países tropicais onde muitos dos reservatórios são extremamente poluídos e expostos a altas temperaturas e luminosidade, as condições são ideais para o crescimento de tais organismos, podendo ocorrer florações durante todo o ano (APELDOORN et al., 2007).

3.3. Cianotoxinas

O primeiro relato de ingestão de água contaminada com cianotoxinas ocorreu no Lago Alexandrina, na Austrália em 1878. Segundo FRANCIS (1878 apud in PITOIS et al., 2000, p. 205) os animais que ingeriram água contaminada apresentaram sintomas como paralisia repentina, inconsciência, convulsões e morte súbita.

As cianotoxinas são substâncias naturais (metabólitos secundários) produzidas pelas cianobactérias. Acredita-se que algumas espécies de cianobactérias produzem e liberam toxinas durante todo seu ciclo de vida, como forma de defesa, principalmente contra herbivoria. Contudo, a maioria das espécies produzem endotoxinas, ou seja, toxinas que depois de sintetizadas permanecem no citoplasma celular. Todavia, caso ocorra a lise celular, seja por processos naturais ou por processos induzidos devido a fatores químicos ou físicos, a toxina intracelular é liberada para a coluna de água, podendo persistir no meio por semanas e até mesmo meses (YOO et al., 1995; DRIKAS et al., 2001; PÁDUA, 2006).

A exposição humana a cianotoxinas pode ocorrer por contato dermal, inalação, ingestão oral, intravenosa ou por bioacumulação na cadeia alimentar (CALIJURI et al., 2006), sendo que a exposição intravenosa apresenta ação mais rápida e potente, se comparada às demais. Um exemplo de intoxicação intravenosa ocorreu em 1996, em Caruaru, em uma clínica de hemodiálise. Dos 131 pacientes que faziam tratamento, 116 apresentaram sintomas de intoxicação, tais como distúrbios visuais, náusea, vômito e fraqueza muscular; 100 pacientes desenvolveram problemas hepáticos agudos e 52 mortes foram confirmadas devido à presença de microcistina na água utilizada para hemodiálise (AZEVEDO et al., 2002).

As cianotoxinas são classificadas quimicamente em três grupos: alcalóides, peptídeos cíclicos hepatotóxicos e lipossacarídeos. De acordo com a sua ação tóxica, elas são divididas em: neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas (irritantes ou alérgicas) (SIVONEN e JONES, 1999).

Os alcalóides são um grupo heterogêneo de substâncias orgânicas que possuem uma amina ou raramente uma amida em sua estrutura. Sua ação é rápida, podendo causar morte por parada respiratória após poucos minutos de sua ingestão.

Os peptídeos cíclicos hepatotóxicos são biomoléculas que podem conter de dois a dezenas de fragmentos de aminoácidos, unidos por ligações peptídicas. Sua ação é mais lenta se comparada aos alcalóides e afetam principalmente o fígado.

Os lipossacarídeos são compostos por polissacarídeos e por um glicofosfolípídeo, denominado lipídio A (endotoxina) (CALIJURI et al., 2006; PÁDUA, 2006).

As neurotoxinas são alcalóides que atuam especificamente no sistema nervoso, bloqueando canais de sódio e, conseqüentemente, inibindo a condução nervosa (SIVONEN e JONES, 1999). As neurotoxinas são produzidas principalmente pelos gêneros *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon*, *Trichosdemium*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*. Os três tipos de toxinas mais conhecidas são: anatoxina-a, anatoxina-a(S) e saxitoxinas (CALIJURI et al., 2006). De forma geral, seus sintomas por intoxicação são salivação, tremores musculares e paralisia dos músculos esqueléticos e respiratórios. Tais toxinas, ainda, podem causar convulsões e morte por parada respiratória (CARVALHO, 2006).

As dermatotoxinas - endotoxinas – são lipossacarídeos, integrantes da parede celular das cianobactérias capazes de causar irritação na pele e alergia. O contato direto com as dermatotoxinas pode ocorrer acidentalmente ou durante a prática de esportes aquáticos. Os

principais sintomas desse contato são: vermelhidão, lesões na pele, irritação nos olhos, conjuntivite, obstrução nasal e asma (CALIJURI et al., 2006).

As hepatotoxinas podem causar hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico (aumento excessivo do fígado). Entretanto, muitas hepatotoxinas não têm nenhuma atração especial pelo tecido hepático, mas como o fígado concentra tais toxinas na tentativa de degradá-las, estas se concentram neste (CALIJURI et al., 2006). As hepatotoxinas mais conhecidas são as microcistinas (heptapeptídeos cíclicos), as nodularinas (pentapeptídeos cíclicos) e as cilindropermopsinas (alcalóides). Os principais sintomas de intoxicação são: fraqueza, vômito, extremidades frias, diarreia, respiração pesada e em alguns casos morte causada por hemorragia intra-hepática (AZEVEDO e VASCONCELOS, 2006).

As microcistinas são hepatotoxinas produzidas por diversos representantes de cianobactérias, tais como: *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc* e *Cylindropermopsis*. Quanto à sua estrutura química, as microcistinas possuem sete anéis peptídicos constituídos por três D-aminoácidos: β -eritro- β -metil ácido aspártico, alanina e γ ácido glutâmico (D- β MeAsp, D-Alanina e D-Glutamato) na porção invariável da molécula nas posições 3, 1 e 6, respectivamente; dois L-aminoácidos variáveis (X e Z) nas posições 2 e 4; e dois aminoácidos raros, o Mdha (N-metildehidroalanina) e o Adda (3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8,trimetildeca-4,6-ácido dienólico), nas posições 7 e 5, respectivamente.

Existem cerca de 50 espécies diferentes de microcistinas as quais são diferenciadas pela constituição dos L-aminoácidos, nas posições “2” (ou “X”) e “4” (ou “Z”). O aminoácido incomum Adda é essencial para a expressão da atividade biológica e mudança na estequiometria podem, por exemplo, abolir sua toxicidade (DAWSON, 1998). Dentre os

análogos mais frequentes e mais tóxicos, destaca-se a microcistina-LR (Figura 3.1), constituída pelos aminoácidos leucina (L) e arginina (R).

Figura 3.1 – Estrutura química da hepatotoxina microcistina-LR
(Adaptado de SIVONEN e JONES, 1999)

A Portaria MS 518/2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece o monitoramento de cianobactérias e cianotoxinas nas águas bruta e tratada.

Tal portaria estabelece o monitoramento de cianobactérias nos mananciais superficiais no ponto de captação, sendo que tal monitoramento será mensal quando o número de cianobactérias não exceder 10.000 células.mL⁻¹ (1 mm³.L⁻¹ de biovolume), ou semanal, quando o número de cianobactérias exceder tal valor.

Em relação ao monitoramento de cianotoxinas, a portaria estabelece o monitoramento da água potável e determina o limite máximo de 1,0 µg.L⁻¹ para microcistinas, sendo aceitável

o limite de até $10,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ em três amostras consecutivas ou não, nas análises realizadas em período de doze meses. A supracitada portaria ainda recomenda que sejam realizadas análises de saxitoxinas(STX) e cilindrospermopsinas cujos valores limites são de $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $15,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ de equivalentes de STX.L⁻¹, respectivamente.

3.4. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas

A presença de cianobactérias nos mananciais de abastecimento é um dos problemas enfrentados pelos responsáveis pelos sistemas de abastecimento de água. Os processos e sequências de tratamento devem associar a remoção de células sem promover a lise celular e a remoção da toxina dissolvida (FUNASA, 2003).

Segundo DRIKAS et al. (2001), as principais etapas envolvidas no processo de tratamento, que visa a remoção de algas, são coagulação, floculação, sedimentação ou flotação.

A coagulação é a etapa mais rápida, responsável pela desestabilização das partículas em suspensão devido à neutralização de cargas na superfície das algas. Já a floculação é a etapa de mistura lenta cujo objetivo é acelerar a taxa de colisão das partículas. Associadas, tais etapas são fundamentais aos processos posteriores de separação sólido-líquido.

Devido à baixa densidade das algas, a sedimentação não se mostra tão eficiente na remoção destas. Já a flotação destaca-se como uma alternativa viável à sedimentação, pois durante o movimento ascensional das microbolhas produzidas, estas carregam com facilidade os flocos de baixa densidade.

Segundo BERNHARDT e CLASEN (1991 apud FERREIRA, 2004, p. 23) os mesmos mecanismos que atuam no processo de desestabilização e floculação de partículas orgânicas podem ser usados para as diatomáceas, clorofíceas e cianofíceas. As microalgas mais ou menos esféricas e com superfícies suaves podem ser desestabilizadas pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, ao passo que, as microalgas não esféricas, grandes ou filamentosas, necessitam de maiores dosagens de coagulante, predominando o mecanismo de varredura.

É importante frisar que se durante o tratamento convencional, as células de cianobactérias não forem lisadas, seja por processos mecânicos ou químicos, a grande maioria de metabólitos intracelulares será removida. Entretanto, tal processo promove uma remoção limitada de metabólitos extracelulares, tais como toxinas e substâncias que conferem sabor e odor à água.

As soluções normalmente adotadas para remoção de metabólitos extracelulares são: adsorção em carvão ativado; oxidação com ozônio, cloro, permanganato de potássio; entre outros.

HIMBERG et al. (1989) estudaram a remoção de hepatotoxinas em ensaios de bancada, utilizando sistema convencional composto por coagulação (utilizando cloreto férrico e sulfato de alumínio), floculação, filtração em areia e cloração com hipoclorito de sódio (0,5 mg CRL.L⁻¹). Eles simularam florações de cianobactérias, misturando água proveniente de manancial de abastecimento eutrofizado à um extrato liofilizado de *Microcystis sp.*, ou à um extrato liofilizado de *Oscillatoria sp.* As concentrações de toxina foram medidas antes e após cada tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Principais resultados obtidos por HIMBERG et al. (1989)

Ensaio com extrato de <i>Microcystis sp.</i>				
Dosagem Coagulante	Águas de Estudo	Concentração inicial de toxina (µg.L ⁻¹)	Concentração final de toxina (µg.L ⁻¹)	Redução (%)
36 mg Al ₂ (SO ₄) ₃ .L ⁻¹	A1	65	56	14
	A2	52	38	18
55 mg FeCl ₃ .L ⁻¹	A1	49	49	0
	A2	38	32	16
Ensaio com extrato de <i>Oscillatoria sp.</i>				
41 mg Al ₂ (SO ₄) ₃ .L ⁻¹	A1	31	22	29
	A2	44	30	32
55 mg FeCl ₃ .L ⁻¹	A1	28	28	0
	A2	44	48	-9

A1 e A2: Águas de estudo preparadas a partir da mistura de água de manancial eutrofizado com extrato de cianobactérias.

HIMBERG et al. (1989) concluíram que em ambos os tratamentos estudados a remoção de toxinas foi relativamente baixa, sendo que em alguns estudos a redução de toxina foi nula ou negativa, indicando um possível rompimento de células, com consequente aumento da concentração de toxinas no meio.

CHOW et al. (1999) investigaram a integridade de células de *Microcystis aeruginosa* em escala de laboratório e estação piloto realizando-se tratamento convencional – coagulação, floculação, sedimentação e dupla filtração. Os efeitos dos tratamentos foram avaliados através

dos dados de densidade e viabilidade de células, pigmentos fotossintetizantes (clorofila-a e ficocianina) e microcistina-LR.

Primeiramente, avaliou-se a integridade das células de cianobactérias, após um período de 24 horas, aplicando-se sulfato de alumínio (coagulante) e sulfato de cobre (algicida). Dosando-se 0,10 mg Al.L^{-1} observou-se que o coagulante não causou danos às células e que não ocorreram mudanças nas concentrações dos pigmentos fotossintetizantes. Entretanto, ao dosar 0,25 mg Cu.L^{-1} , percebeu-se que o algicida levou a uma redução das concentrações dos pigmentos fotossintetizantes (36% para clorofila-a e 45% para ficocianina) e em 77% das células viáveis. O algicida, ainda, levou à liberação de toxina no meio, que no início do experimento não foi detectada e após 24 horas de ensaio era de 6,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ microcistina-LR; alertando para o perigo do uso deste produto no controle de florações em reservatórios.

Ainda no mesmo estudo, avaliando os impactos mecânicos e químicos, os autores realizaram estudos de bancada utilizando sulfato de alumínio como coagulante e realizando as etapas de coagulação e floculação. Eles notaram que o coagulante não causou danos às células e que não ocorreram mudanças nas concentrações de pigmentos fotossintetizantes e microcistina dissolvida.

Finalmente, em um terceiro estudo, CHOW et al. (1999) avaliaram os efeitos do tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) em estação piloto. Eles notaram que as células de *Microcystis aeruginosa* foram removidas em boas condições e sem acréscimo de toxina dissolvida na água tratada. No entanto, os autores ressaltaram que o tratamento convencional, realizado em escala piloto, não removeu microcistina-LR

extracelular a menos de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor este recomendado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1998).

HALL et al. (2000) investigaram a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistina-LR pelo tratamento convencional – coagulação, floculação, sedimentação, filtração. Eles observaram que adotando condições de mistura e pH comumente utilizadas no tratamento de água não ocorreu lise celular e nem liberação de toxinas para o meio. Utilizando dosagens crescentes de sulfato de alumínio ($0 - 7 \text{ mg Al.L}^{-1}$) obteve-se remoções de toxina total (extracelular e intracelular) de até 81% e de toxina intracelular de até 92% (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Remoção microcistina-LR utilizando tratamento convencional (Adaptado de HALL et al., 2000)

HALL et al (2000) concluíram que o processo de clarificação apresentou uma boa eficiência de remoção de células e consequentemente de toxinas intracelulares. Ainda notaram que tal processo não lisou as células de *Microcystis*, mas que o meio ainda apresentou toxicidade devido à presença de toxinas extracelulares.

DRIKAS et al. (2001) estudaram a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR pelo tratamento convencional em estudo de bancada e em escala piloto. Nos ensaios de bancada e na estação piloto a água estudada foi preparada adicionando-se células

de cianobactérias, provenientes de cultura mantida em laboratório, à água do reservatório “South Para”.

Os resultados obtidos nos ensaios em bancada, compostos por coagulação e floculação, mostraram que para uma dosagem ótima de sulfato de alumínio de 65 mg.L^{-1} , conseguiu-se uma remoção média de células de 75%. Notou-se também que após o processo as células mantiveram-se intactas, mostrando que o processo de coagulação/floculação, não levou à liberação de toxina na água.

Na estação piloto – coagulação, floculação, sedimentação e filtração – com uma dosagem ótima de 70 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio, a remoção média de células foi de 80% após a sedimentação e de 99,9% após a filtração. Após a etapa de filtração também realizaram-se análises de microcistina intra e extracelular, obtendo-se remoções superiores a 99% e nulas, respectivamente.

Os autores concluíram que o tratamento convencional removeu toxinas intracelulares sem lisar as células de cianobactérias, todavia, tal processo foi ineficiente na remoção de toxinas extracelulares, sendo necessários tratamentos complementares tais como a adsorção associada ou não à oxidação.

3.5. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por flotação

O processo de flotação tem como objetivo a separação de partículas sólidas de uma fase líquida. A separação ocorre devido à introdução de bolhas de gás – geralmente o ar – na água. Tais bolhas se aderem à superfície das partículas, formando um aglomerado com

densidade menor que a densidade da água capaz de flutuar até a superfície e ser posteriormente removido (METCALF e EDDY, 1991).

Na flotação por ar dissolvido (FAD) por pressurização, técnica geralmente empregada no tratamento de águas de abastecimento, inicialmente a água é saturada com ar em condições de alta pressão e ao ser introduzida na câmara de flotação ocorre redução de pressão levando à formação de microbolhas de ar, com diâmetro entre 10 e 100 μm . As microbolhas aderem-se à superfície dos flocos ou partículas em suspensão, aumentando o empuxo atuante sobre as mesmas. Isso favorece o movimento ascensional até a superfície, de onde os flocos são removidos por dispositivos adequados, tais como raspadores (CAMPOS et al., 2000).

EDZWALD (1995) relata que o tamanho das microbolhas formadas interfere significativamente na eficiência do processo. Caso as bolhas formadas sejam muito grandes, ocorrerá uma rápida taxa de ascensão dos flocos, excedendo o regime laminar requerido e causando uma diminuição na qualidade da água. Entretanto, se as bolhas forem muito pequenas, pode haver a necessidade de mudanças nas dimensões da câmara de flotação devido à baixa taxa de ascensão dos flocos

Vale ressaltar também que devido à grande quantidade de microbolhas de ar misturadas na suspensão aquosa, ocorre um efeito adicional de “arraste” de substâncias voláteis pelas bolhas de ar. O oxigênio contido nas bolhas ainda é capaz de oxidar, até certo grau, metais presentes em solução (CAMPOS et al., 2000).

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido considerado mais efetivo que a sedimentação no tratamento de águas contendo elevadas concentrações de algas, (CHORUS e BARTRAM, 1999; TEIXEIRA e ROSA, 2006a; TEIXEIRA e ROSA, 2006b). Entretanto, ressalta-se que o tipo e a dosagem de coagulante, assim como os parâmetros operacionais dos

processos de coagulação, floculação e flotação são extremamente importantes para garantir a remoção de células de cianobactérias intactas.

Em relação à sedimentação, a flotação apresenta algumas vantagens, tais como: 1) Menores áreas para implantação por se tratar de um processo de alta taxa; 2) Menor consumo de produtos químicos; 3) Unidades de floculação com dimensões menores; 4) Efeito adicional de arraste de substâncias voláteis; 5) Pode apresentar maior eficiência de clarificação, favorecendo a subsequente operação dos filtros; 6) Produção de lodo espessado; 7) Alta eficiência de remoção de algas.

Entretanto o processo também apresenta algumas desvantagens, tais como: 1) Alto custo operacional; 2) Mão de obra mais especializada (CAMPOS et al.,2000; VLASKI et al.,1996).

OLIVEIRA (2005) estudou a remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* pelos processos de sedimentação e flotação em unidade de bancada. A água de estudo proveniente do lago Paranoá foi inoculada com 10^6 cel.mL⁻¹ de *Cylindrospermopsis raciborskii*, simulando uma floração. Os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho dos processos foram os residuais de turbidez e clorofila-a.

Ambos os processos foram precedidos de coagulação com sulfato de alumínio e floculação, adotando-se os seguintes parâmetros operacionais: coagulação ($G_{MR} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 30 \text{ s}$) floculação ($G_F = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_F = 25 \text{ min}$). As taxas de aplicação superficial adotadas foram de $7,2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a sedimentação e de $72 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a flotação.

A Tabela 3.2 apresenta os principais resultados obtidos pelos processos de sedimentação e flotação.

Tabela 3.2 – Principais resultados obtidos por OLIVEIRA (2005).

pH de coagulação	Processo	Dosagem coagulante (mg Al.L ⁻¹)	Residual médio		Eficiência média de remoção	
			Turbidez (uT)	Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	Turbidez (%)	Clorofila-a (%)
5,5	Sedimentação	11 - 18	1,9	51	80	80
	Flotação	3 - 30	1,6	27	88	89
7,0	Sedimentação	10 - 30	2,5	53	78	79
	Flotação	9 - 30	2,2	62	84	77

Pela Tabela 3.2, percebe-se que o pH de 5,5 apresentou as melhores eficiências de remoção e os menores valores de residual de turbidez e clorofila-a, independente do processo empregado, mostrando que o mecanismo de adsorção-neutralização (menores valores de pH) de cargas é mais eficiente na remoção de algas.

Apesar dos resultados não se diferenciarem tanto, verificou-se que o processo de flotação necessitou de menores dosagens de coagulante e permitiu o emprego de taxas de aplicação superficial mais elevadas – menores áreas de implantação. Entretanto, OLIVEIRA (2005) ressaltou que o residual de clorofila-a continuou elevado, o que poderia comprometer o desempenho dos filtros.

TEIXEIRA e ROSA (2006a) estudaram a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* comparando as técnicas de flotação por ar dissolvido e sedimentação, precedidas de coagulação e floculação. Os parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros operacionais adotados durante o estudos de TEIXEIRA e ROSA (2006a)

Parâmetros	C/F/S	C/F/FAD
Gradiente mistura rápida (s^{-1})	380	743
Tempo mistura rápida (min)	2	2
Gradiente de floculação (s^{-1})	24	70
Tempo de floculação (min)	15	8
Tempo sedimentação (min)	15	-
Tempo flotação (min)	-	8
Taxa de recirculação (%)	-	8
Pressão (bar)	-	5

C/F/S:Coagulação/Floculação/Sedimentação e C/F/FAD:Coagulação/Floculação/Flotação

Segundo TEIXEIRA e ROSA (2006a), ambos os processos foram eficientes na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* sem causar danos a essas. Entretanto, com a técnica de flotação por ar dissolvido obteve-se uma maior eficiência de remoção utilizando: 1) baixas taxas de recirculação (8 %); 2) baixa dosagem de coagulante ($3,0 \text{ mg Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ versus $5,0 \text{ mg Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$); 3) flocos densos e menores; 4) alta remoção de clorofila-a (93 a 98%).

TEIXEIRA e ROSA (2006b) investigaram, ainda, a influência da matéria orgânica natural dissolvida na remoção de células de cianobactérias pelos processos de sedimentação e flotação, precedidos de coagulação e floculação. Para cada combinação de tratamento foram preparadas duas águas, sendo que a Água de Estudo 1 continha apenas cultura de *Microcystis aeruginosa* mantida em laboratório e a Água de Estudo 2 foi preparada a partir de alíquotas de cultura de *Microcystis aeruginosa* e de água coletada no reservatório “Funcho Dam”. Os parâmetros operacionais adotadas foram os mesmos apresentados na Tabela 3.3. As análises de turbidez, clorofila-a e microcistina-LR foram utilizadas para avaliar os processos. Na Tabela 3.4 são apresentados os principais resultados obtidos por ROSA e TEIXEIRA (2006b).

Tabela 3.4 - Principais resultados obtidos por TEIXEIRA e ROSA (2006b).

Processo	Água Estudo	Dosagem Ótima (mg Al ₂ O ₃ .L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)		
			Turbidez	Clorofila-a	Microcistina-LR
C/F/S	A1	5	89,3	85,5	5,9
	A2	12	85,9	89,5	7,3
C/F/FAD	A1	2	78,2	92,3	7,7
	A2	8	82,8	91,8	6,7

C/F/S:Coagulação/Floculação/Sedimentação, C/F/FAD:Coagulação/Floculação/Flotação, A1: água com apenas células de cianobactérias, A2: água com células de cianobactérias e matéria orgânica natural.

Segundo TEIXEIRA e ROSA (2006b), os resultados obtidos mostraram que as águas que continham matéria orgânica natural demandaram maiores dosagens de coagulante para desestabilizar as partículas presentes.

Comparando as técnicas de sedimentação e flotação por ar dissolvido, percebeu-se que a flotação utilizou menores dosagens de coagulante e apresentou as melhores remoções de *M. aeruginosa*, expressas em clorofila-a. Entretanto, a sedimentação apresentou os melhores resultados de remoção de turbidez.

Ambos os processos não causaram danos às células com consequente liberação de toxina intracelular para o meio. Entretanto, tais técnicas foram incapazes de reduzir a concentração da toxina dissolvida na água, de forma a atender o padrão estabelecido pela Organização Mundial da Saúde de 1,0 µg MC-LR.L⁻¹ (WHO, 1998).

ASSIS (2006) avaliou a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas pelo processo de flotação por ar dissolvido em escala de bancada, utilizando como coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico. As dosagens de coagulante estudadas variaram de 0 a 60 mg.L⁻¹ para o sulfato de alumínio e entre 0 e 40 mg.L⁻¹ para o cloreto férrico. Estudou-se ainda, a influência da coagulação melhorada e da coagulação

convencional em pH 5 e 7, respectivamente. O desempenho do sistema de tratamento foi avaliado a partir dos parâmetros turbidez, clorofila-a e concentração de microcistina.

Os resultados apontaram que a coagulação melhorada (pH em torno de 5) resultou em melhor eficiência na remoção de turbidez, clorofila-a e microcistina intracelular, independentemente do coagulante utilizado. A remoção de microcistina extracelular (dissolvida) foi pequena em todas as condições de coagulação/floculação estudadas.

Comparando o uso do sulfato de alumínio e do cloreto férrico, observou-se que ambos os coagulantes apresentaram vantagens. Para a coagulação melhorada, o cloreto férrico apresentou maiores valores de remoção de 91% de turbidez e 92% de clorofila-a. Enquanto que para a coagulação convencional, o sulfato de alumínio promoveu maiores remoções de turbidez e clorofila-a, 92% e 91%, respectivamente. Com relação à remoção de microcistina extracelular, o sulfato de alumínio conseguiu remoções de até 30%, que mesmo sendo um valor baixo, mostrou-se mais eficiente do que o cloreto férrico cuja remoção foi praticamente desprezível.

ASSIS (2006) ressaltou que, apesar das elevadas remoções de turbidez e clorofila-a obtidas, os residuais desses parâmetros ainda foram elevados, podendo comprometer o desempenho dos filtros.

3.6. Adsorção em carvão ativado

A adsorção consiste em usar a capacidade de um adsorvente para remover certas substâncias em uma solução. No tratamento de águas para abastecimento, o carvão ativado é usualmente utilizado para remoção de compostos orgânicos naturais que causam sabor, odor,

cor e toxicidade; produtos orgânicos sintéticos, como pesticidas; e também na descloração de águas tratadas (SÁ et al., 2004). Vários materiais são empregados na sua fabricação, tais como: madeira, casca de coco, osso, lignina, sementes, resíduos a base de petróleo, entre outros (REYNOLD e RICHARDS, 1995).

O processo de fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização da matéria-prima, que consiste no tratamento térmico do material em atmosfera inerte a elevada temperatura e a ativação desse produto em atmosfera redutora (FUNASA, 2003). Tais etapas são realizadas visando criar uma estrutura altamente porosa e de grande área superficial na qual os contaminantes podem aderir-se facilmente.

Os carvões são formados por uma rede interligada de poros de tamanhos variados, classificados de acordo com o diâmetro dos poros em: 1) microporos, diâmetro inferior a 2 nm; 2) mesoporos, diâmetro entre 2 e 50 nm e 3) macroporos, diâmetros superior a 50 nm. A presença de microporos confere elevada área superficial ao carvão ativado, que pode variar de 800 a 1200 m².g⁻¹; facilitando a adsorção de diversas substâncias.

A adsorção ocorre por interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio e principalmente por forças de Van der Waals entre os compostos e o adsorvente. Entretanto, as condições de adsorbilidade são dependentes das condições de fabricação do carvão. Assim ensaios laboratoriais devem ser realizados para avaliar se tal carvão é eficiente ou não para remover determinada substância.

As formas de carvões ativados mais comumente utilizados no tratamento de água visando a remoção de substâncias orgânicas são o carvão ativado granular (CAG) e o carvão ativado em pó (CAP). O primeiro é tipicamente usado em colunas de filtração – leitos fixos, enquanto que o segundo pode ser aplicado diretamente na água antes da coagulação ou da

filtração (LAWTON e ROBERTSON, 1999). Diversos autores investigaram a eficiência de diferentes tipos de carvão ativado na remoção de microcistina e constataram a aplicabilidade deste produto para tal finalidade.

DONATI et al. (1994) estudaram a adsorção de microcistina-LR por oito tipos de carvões ativados em pó. Eles prepararam duas águas de estudo com concentrações finais de 2,5 mg.L⁻¹ de microcistina-LR, sendo que a primeira foi preparada com água destilada e a segunda com água proveniente do rio Murray, Austrália. A segunda água foi preparada visando estudar o efeito da competição da matéria orgânica natural dissolvida com a microcistina-LR pelo adsorvente.

Os carvões foram caracterizados quanto aos números de iodo e fenol, área superficial e volume dos poros. Os autores concluíram que os números de iodo e fenol e a área superficial ofereceram informações muito específicas e não deveriam ser utilizados como indicadores da eficácia dos carvões. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores de volume de poros obtidos para cada carvão e os valores de adsorção máxima de microcistina-LR.

Tabela 3.5 – Principais resultados obtidos dos estudos realizados por DONATI et al.,1994.

Nº Carvão	CAP	Volume Poros (cm ³ .g ⁻¹)		Adsorção Máxima de MC-LR (µg.mg ⁻¹)		Redução Adsorção (%)
		Microporos	Mesoporos	Água 1	Água 2	
01	Carvão	0,39	0,10	70	43	39
02	Coco	0,42	0,02	40	22	45
03	Madeira	0,60	0,49	280	250	11
04	Carvão	0,44	0,05	75	48	36
05	Coco	0,45	0,03	20	12	40
06	“Peat moss”	0,23	0,06	20	11	45
07	Madeira	0,72	0,19	220	170	23
08	Carvão	0,66	0,19	116	63	46

Água 1: água contendo apenas MC-LR, Água 2: água contendo MC-LR e MON

Os resultados encontrados sugerem que os carvões a base de madeira foram os mais indicados para absorção de microcistina-LR, seguido dos carvões a base de carvão, coco e “peat moss”. O carvão nº08 diferiu-se dos demais carvões a base de carvão (carvões nº 01 e 04), apresentando volume de micro e mesoporos relativamente altos, o que segundo os autores deve-se a forma que este foi ativado. PENDELTON et al. (2001), investigando os fatores que controlam a remoção de microcistina-LR, também concluíram que os carvões ativados de madeira adsorvem uma maior quantidade de microcistina, se comparado, aos carvões de coco. Ainda segundo os autores, eles encontraram um coeficiente de correlação de 0,96 entre o volume de mesoporos e adsorção de microcistina-LR.

Para a Água de estudo 2, contendo matéria orgânica natural dissolvida, os resultados de adsorção foram semelhantes aos da Água de estudo 1, entretanto notou-se redução da adsorção de microcistina-LR pelos carvões, mostrando o efeito da competição da matéria orgânica com a microcistina pelos sítios de adsorção do carvão. Para os carvões de madeira tal redução foi menor, o que segundo os autores está associado ao tamanho dos mesoporos, que por serem maiores podem acomodar mais facilmente microcistina e substâncias orgânicas.

HUANG et al. (2006) estudaram a adsorção de microcistina-LR por três tipos de carvões ativados granulares – a base de coco, carvão betuminoso e madeira. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Principais resultados obtidos do estudo realizado por HUANG et al. (2006)

Carvão	Volume Poros (cm ³ .g ⁻¹)		Grupos hidroxilas (mequiv.g ⁻¹)	Capacidade Máxima de adsorção (mg.g ⁻¹)
	Mesoporos	Microporos		
Coco	0,089	0,812	0,07	16,1
Carvão Betuminoso	0,175	0,689	0,08	17,5
Madeira	0,760	0,242	0,26	83,3

Os resultados mostraram que os carvões com maiores volumes de mesoporos apresentaram uma taxa maior de adsorção, o que segundo tais autores deve-se à maior facilidade de difusão da toxina na estrutura do carvão. Ainda, houve indícios que os grupos presentes na superfície dos carvões influem na adsorção de microcistina-LR, pois os carvões que possuíam mais grupos básicos em sua superfície apresentaram as maiores taxas de adsorção de MC-LR.

LAMBERT et al. (1996) avaliaram a remoção de microcistinas em escala real, estudando duas configurações de tratamento compostas por coagulação, floculação, sedimentação, dupla filtração e cloração; combinados com a aplicação de carvão ativado granular – após a dupla filtração, ou carvão ativado em pó – antes da coagulação.

A primeira configuração estudada, com carvão ativado granular, obteve remoções médias de 91% - concentrações de microcistina-LR na água bruta de $1,26 \pm 1,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ e na água tratada de $0,10 \pm 0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os autores ainda avaliaram a eficiência de remoção de cada etapa, obtendo remoções médias de 19,5% na coagulação/floculação/sedimentação, 37% na filtração, 61,5% nas colunas de carvão ativado e 0% na cloração.

Já na segunda configuração, aplicando 30 mg.L^{-1} de carvão ativado em pó, as remoções médias de microcistina-LR foram de 49% - concentrações iniciais de $0,40 \pm 0,46 \mu\text{g.L}^{-1}$ e concentrações finais de $0,14 \pm 0,14 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os autores atribuíram a menor porcentagem de remoção às menores concentrações iniciais de toxina e ao limite máximo de adsorção do carvão ativado em pó.

Em ambos os estudos a microcistina-LR não foi completamente removida, o que segundo os autores levariam os consumidores à uma exposição crônica. Os autores ressaltaram que ainda não existem padrões para exposição crônica, pois esta seria mais difícil

de avaliar e recomendaram estudos, visando estipular valores de exposição crônica a microcistina.

3.7. Processos Oxidativos

O processo de oxidação envolve a troca de elétrons entre espécies químicas com mudança do estado de oxidação das espécies envolvidas. Como uma espécie perde elétrons ou é oxidada e outra ganha elétrons ou é reduzida, o processo é comumente denominado de oxirredução (BERNARDO et al., 2006).

A viabilidade de um processo de oxidação não depende apenas da capacidade do oxidante em degradar a substância indesejável, mas também em reduzir a toxicidade do meio, ou seja, os produtos da oxidação não devem ser tóxicos ou objetáveis (RODRIGUEZ et al., 2008). Os principais oxidantes utilizados são: cloro, cloraminas, ozônio, dióxido de cloro e permanganato de potássio (CHORUS & BARTRAM, 1999).

O grau de degradação de um composto orgânico pela ação de oxidantes depende de uma série de fatores incluindo força e tipo de oxidante, tempo de contato, estrutura dos compostos a serem oxidados, pH, temperatura, matéria orgânica dissolvida e outras substâncias que interferem na reação de oxidação.

Os oxidantes podem ser empregados no tratamento de água com objetivos diversos tais como: inativação de patógenos, oxidação de ferro e manganês, prevenção do crescimento de microrganismos nos decantadores, filtros e no sistema de distribuição, remoção de sabor e odor, melhoria nos processos de coagulação, entre outros (EPA, 1999).

A pré-oxidação é usualmente utilizada no tratamento de água visando minimizar problemas operacionais associados ao crescimento de microrganismos. Entretanto, em águas

com elevadas concentrações de matéria orgânica e substâncias húmicas, ao realizar-se a pré-oxidação com cloro pode-se formar subprodutos.

Segundo EPA (1999), os principais subprodutos da oxidação – SPOs – que podem ser tóxicos e eventualmente carcinogênicos ou mutagênicos ao ser humano, são:

- ✓ Residuais de desinfetantes: ácido hipocloroso, íon hipoclorito, monocloramina e residuais de dióxido de cloro;
- ✓ Subprodutos inorgânicos: íons clorato; clorito, bromato e iodato; peróxido de hidrogênio; amônia;
- ✓ Subprodutos da oxidação de compostos orgânicos: haloaldeídos (formaldeído, acetaldeído, glioxal, hexanal, heptanal); ácidos carboxílicos (ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido oxálico); carbono orgânico assimilável (COA);
- ✓ Subprodutos orgânicos halogenados: trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio); ácidos haloacéticos (ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético); haloacetônitrilas (dicloroacetônitrila, bromocloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, tricloroacetônitrila); haloacetonas (1,1 – dicloropropanona, 1,1,1 – tricloropropanona); clorofenóis (2-clorofenol, 2,4 – diclorofenol, 2,4,6 – triclorofenol); cloropicrina; cloral hidratado; cloreto cianogênico; N-organocloraminas; MX [3-cloro-4-(diclorometil)- 5-hidroxi-2(5H)-furanona] .

Os principais fatores que influenciam a formação de subprodutos orgânicos halogenados são: pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração da matéria orgânica natural - MON, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre e concentração de

brometos. A MON é considerada o principal precursor de subprodutos da oxidação sendo que a natureza do material orgânico depende da vegetação existente na bacia hidrográfica e das espécies de organismos fitoplanctônicos presentes na água. Assim, além das substâncias húmicas às quais, tradicionalmente atribui-se a formação de SPOs, os organismos fitoplanctônicos também são potenciais precursores de SPOs (KURODA, 2006).

MONTANHA et al. (2007) avaliaram a formação de 22 subprodutos orgânicos halogenados utilizando dióxido de cloro como pré-oxidante em uma água bruta com alto teor de substâncias húmicas aquáticas. O potencial de formação de subprodutos foi simulado em ensaio de bancada composto por pré-oxidação com e sem dióxido de cloro, coagulação com sulfato de alumínio, filtração e pós-cloração com cloro. As principais conclusões do trabalho foram que a pré-cloração gerou quantidades significativas de ácidos haloacéticos. Todavia, o potencial de formação de trihalometanos foi menor quando realizou-se a pré-oxidação.

HOEHN et al. (1980) avaliaram em laboratório se as células e a matéria orgânica extracelular - MOE das algas podem atuar como precursores de trihalometanos.

HOEHN et al. (1980) notaram que a concentração de trihalometanos gerada estava relacionada com o teor de clorofila-a, e que as maiores concentrações desses foram produzidos durante a fase Log de crescimento das culturas. Constatou-se também que, tanto as células como a matéria orgânica extracelular - MOE das algas são importantes precursoras de trihalometanos, sendo mais significativa a contribuição da MOE.

Assim, devido a geração de subprodutos, torna-se necessário que métodos diversos sejam estudados, tais como: a mudança no ponto de cloração, a substituição do cloro por outros oxidantes, a remoção de subprodutos antes da sua formação e a remoção dos precursores orgânicos (MOYERS e WU, 1985).

O permanganato de potássio é um dos oxidantes que pode ser utilizado em substituição ao cloro. Ele é usado principalmente no controle de sabor e odor, remoção de cor, controle do crescimento biológico e remoção de ferro e manganês (EPA, 1999). O permanganato de potássio ainda pode ser usado no controle da formação de trihalometanos e outros subprodutos, oxidando substâncias orgânicas precursoras, tais como os ácidos húmicos e fúlvicos; e consequentemente reduzir a demanda de tais substâncias por outros oxidantes. Além disso, o dióxido de manganês, resultante da redução do permanganato de potássio pode adsorver os precursores e estes serem posteriormente removidos nos processos de sedimentação, flotação e filtração.

Vale ainda ressaltar que o permanganato de potássio é facilmente manuseado e transportado e permite fácil aplicação. Entretanto, seu custo é elevado, sua ação oxidativa é moderada com pequena ação desinfetante e devido à sua coloração rosa não deve ser aplicado na rede de distribuição, o que levaria à rejeição dos consumidores.

HALL et al (2000) aplicaram permanganato de potássio visando a remoção de microcistina-LR com concentrações variando entre 3,5 e 8,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Primeiramente, eles estudaram a ação do oxidante na água bruta, obtendo uma remoção de toxina de 50% (Figura 3.3) com uma dosagem elevada de 10,0 mg $\text{KMnO}_4\text{.L}^{-1}$. Entretanto, quando a água foi previamente tratada, passando primeiramente pelos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, uma concentração de 2,0 mg $\text{KMnO}_4\text{.L}^{-1}$ levou a uma remoção elevada de toxina, ficando esta abaixo dos limites detectáveis. Entretanto, os autores recomendaram que a aplicação de permanganato de potássio fosse realizada antes da filtração, pois a concentração final de manganês ficou acima do permitido.

Figura 3.3 – Remoção de microcistina-LR utilizando permanganato de potássio (Adaptado de HALL et al., 2000)

RODRIGUEZ et al. (2007) investigaram a oxidação de microcistina por permanganato de potássio em águas naturais provenientes do lago “Villar del Rey”. Estudou-se a oxidação de três espécies de microcistinas, em condições fixas de pH e temperatura (7 e 20°C), aplicando concentrações de permanganato de potássio que variaram entre 0 e 1,25 mg.L⁻¹. O residual de microcistina foi medido após o total consumo do permanganato de potássio. As concentrações iniciais de toxina eram de 3,2 µg MC-LR.L⁻¹; 7,1 µg MC-RR.L⁻¹ e 1,1 µg MC-YR.L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que uma dosagem entre 1,0 e 1,25 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio (Figura 3.4) seria suficiente para reduzir a concentração total de toxina a níveis abaixo de 1,0 µg.L⁻¹.

Figura 3.4: Residuais de microcistinas após tratamento com diferentes concentrações de permanganato de potássio (Adaptado de RODRIGUEZ et al., 2007).

GIFFORD et al. (1989) estudaram o efeito da associação de permanganato de potássio e carvão ativado em pó (CAP) visando remover precursores de trihalometanos. O estudo foi realizado em escala piloto em um sistema composto por pré-oxidação, coagulação com alumínio, seguida de aplicação de CAP, floculação, filtração direta e cloração. Com uma dosagem ótima de 7,0 mg.L⁻¹ de alumínio, percebeu-se que a aplicação de 2 mg KMnO₄.L⁻¹ de levou a uma redução de 19% dos precursores de THMs, que a aplicação de 30 mg.L⁻¹ de CAP levou a uma redução de 28% e que a associação destes resultou em uma remoção de 35% dos precursores, cuja concentração inicial era de 101 µg.L⁻¹. Segundo GIFFORD et al. (1989) a associação de permanganato de potássio e carvão ativado em pó levou à quebra de grandes cadeias de substâncias orgânicas em cadeias menores. Isso implicou no aumento da capacidade de adsorção do carvão e na diminuição das concentrações de permanganato de potássio e carvão ativado em pó aplicadas se comparadas às concentrações destes quando utilizados separadamente.

3.8. Substâncias húmicas

As substâncias húmicas são um grupo heterogêneo de compostos naturais provenientes da degradação química e biológica de plantas e microrganismos. São comumente encontradas em solos, sedimentos, carvões, águas e outros materiais naturais, sendo um dos maiores reservatórios de carbono na biosfera.

Os ácidos húmicos (Figura 3.5) são estruturas poliméricas constituídas por compostos aromáticos e alifáticos interligados formando biopolímeros. A estrutura aromática é composta de fenóis, polifenóis e compostos poliaromáticos. Os grupos alifáticos são carboidratos, proteínas e ácidos graxos (BORGES e GUIMARÃES, 2002).

Figura 3.5 Estrutura química dos ácidos húmicos.

Uma das maiores preocupações em relação às substâncias húmicas é a presença destas em águas destinadas ao consumo humano. Isso porque, além de alterar a qualidade da água devido à sua coloração escura, tornando-a indesejável para o consumo, os ácidos húmicos, quando clorados, tornam-se precursores de compostos indesejáveis, tais como: trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas, haloacetonas, halopicrinas, clorohidratos, entre outros.

TOMINAGA e MIDIO (1999) realizaram uma revisão bibliográfica sobre a exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. No trabalho, os autores descrevem aspectos da formação, fontes de exposição humana, além de aspectos toxicológicos como disposição cinética e efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos decorrentes da exposição crônica.

Segundo TOMINAGA e MIDIO (1999), os trihalometanos mais comumente encontrados na água de abastecimento são o clorofórmio e bromodiclorometano, seguidos pelo dibromoclorometano e bromofórmio. A exposição humana está associada ao uso de água tratada, seja ingestão, inalação ou contato dermal. Após absorvido, os trihalometanos entram facilmente na corrente sanguínea e acumulam-se em tecidos com alto teor lipídico, como o tecido adiposo, fígado e rins. Isso porque, segundo os autores, os trihalometanos apresentam alta volatilidade e lipossolubilidade.

PASCHOALATO et al. (2005) avaliaram o potencial de formação de 22 subprodutos decorrentes da pré- oxidação com cloro e permanganato de potássio e pós-cloração. O potencial de formação de subprodutos foi simulado em uma água com cor aparente próxima a 200 uH preparada com adição de substâncias húmicas extraídas de solo turfoso. Os subprodutos foram quantificados por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Os resultados dos ensaios de demanda dos oxidantes estão apresentados na Tabela 3.7. Os subprodutos gerados, passíveis de quantificação e identificação, após pós-cloração e com tempo de contato de 24 horas, estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.7 – Resultados dos ensaios de demanda de permanganato de potássio e cloro (Adaptado de PASCHOALATO et al., 2005).

Oxidante	Pré-oxidação com cloro	Pré-oxidação com permanganato de potássio
Dosagem aplicada na pré-oxidação (mg.L ⁻¹)	5,0	3,5
Dosagem Sulfato Alumínio (mg.L ⁻¹)	14,0	12,0
pH de coagulação	5,7	6,1
Dosagem aplicada na pós-cloração (mg.L ⁻¹)	5,0	5,0
Cor verdadeira remanescente (uH)	4	3

Tabela 3.8 – Subprodutos gerados após os ensaios de pré-oxidação com cloro e permanganato de potássio e pós-cloração. (Adaptado de PASCHOALATO et al., 2005).

Compostos orgânicos halogenados	Pré-oxidação com cloro		Pré-oxidação com KMnO ₄	
	Concentração (µg.L ⁻¹)	%	Concentração (µg.L ⁻¹)	%
Trihalometanos	48,32	28,0	30,78	40,3
Cloro Hidrato	27,32	15,8	20,99	27,5
Dicloroacetnitrila	7,21	4,2	3,26	4,3
1,1,1-tricloropropanona	3,38	2,0	2,00	2,6
Acidos Haloacéticos	86,59	50,1	19,35	25,3
Total	172,82	100	76,48	100

Pelos resultados apresentados, percebeu-se que quando usou-se permanganato de potássio como pré-oxidante, ocorreu uma menor formação de todos os subprodutos investigados. Portanto o permanganato de potássio pode ser utilizando com pré-oxidante. Entretanto, os autores recomendam que ensaios de demanda sejam realizados para evitar o aparecimento de coloração rosa na água tratada.

3.9. Pesquisas realizadas pelo grupo de trabalho

A presente pesquisa está inserida em um grupo de trabalho coordenado pelo professor Marco Antônio Penalva Reali, junto ao Departamento de Hidráulica e Saneamento EESC/USP. O objetivo de tal grupo é estudar a remoção de microcistina presentes em águas

de mananciais eutrofizados destinados ao abastecimento com associação das técnicas de flotação por ar dissolvido, oxidação química e adsorção em carvão ativado.

Em todas as pesquisas realizadas a água de estudo foi preparada adicionando-se à água proveniente do reservatório de Barra Bonita alíquotas de uma cultura de *Microcystis aeruginosa*, cultivada nas dependências do LATAR. Os principais resultados obtidos por tal grupo são apresentados a seguir.

3.9.1. Dissertação de Mestrado intitulada - “Remoção da biomassa algal e determinação da concentração de microcistina pelo método ELISA em ensaios de coagulação, sedimentação, filtração e adsorção realizados com água proveniente de reservatório eutrofizado”

FERREIRA (2004) desenvolveu a primeira pesquisa cujo objetivo era avaliar a eficiência de remoção de biomassa algal em escala de laboratório em um sistema de tratamento que teve como sequência básica coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

FERREIRA (2004) avaliou duas sequências de tratamento, uma primeira em que não realizou-se a adsorção e uma segunda na qual realizou-se a adsorção aplicando-se 300 mg CAP.L⁻¹. Ambos os ensaios foram realizados nas seguintes condições: D_{FeCl₃} = 80 mg.L⁻¹; pH = 6,0; D_{Cal} = 0 mg.L⁻¹. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Principais resultados obtidos por FERREIRA (2004).

Parâmetros	Água de estudo	Ensaio sem adsorção		Ensaio com adsorção	
		Água filtrada	Eficiência de remoção (%)	Água filtrada	Eficiência de remoção (%)
Cor aparente (uH)	303	64	79	11	96
Turbidez (uT)	40,7	3,61	91	0,88	91
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	75	23	69	23	69
Dureza (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	48	70	-	48	0
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	364	Nd*	-	244,50	33
SST (mg.L ⁻¹)	26	7	73	1,35	95
SSV (mg.L ⁻¹)	5	2	60	0	100
DQO (mg.L ⁻¹)	72	<20*	-	<20*	-
NTK (mg.L ⁻¹)	21	12	43	8,5	60
Contagem algas total (org.mL ⁻¹)	1428	263	82	Nr*	-
Microcistina (µg.L ⁻¹)	12,33	9,65	22	0,86	93

*Nd = Não determinado; <20 = limite de detecção do método empregado; Nr = Não realizado

Os resultados demonstraram que o processo de tratamento constituído por coagulação, floculação, sedimentação e filtração em estudo de bancada, não foram eficientes para a remoção de microcistina. Entretanto ao aplicar-se carvão ativado em pó verificou-se uma melhoria no tratamento em geral e remoções de toxina da ordem de 93%, com um residual de 0,86 µg.L⁻¹, atendendo à Portaria MS 518/2004. Todavia, FERREIRA (2004) ressaltou que a dosagem de CAP aplicada foi extremamente elevada e recomendou estudos com outros tipos de carvões, ou outras técnicas de tratamento tais como a flotação por ar dissolvido e processos oxidativos.

3.9.2. *Dissertação de Mestrado intitulada - “Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa unidades de adsorção por carvão ativado em pó, flotação por ar dissolvido e filtração em escala de laboratório”.*

SILVA (2005) investigou o desempenho de um sistema que associou os processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), coagulação, flotação por ar dissolvido e filtração visando a remoção de microcistina de água proveniente de um reservatório eutrofizado.

Os parâmetros operacionais adotados para as etapas do tratamento foram: coagulação ($G_{MR} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 20\text{s}$), floculação ($G_F = 80 \text{ s}^{-1}$ e $T_F = 20 \text{ min}$), flotação ($V_{\text{flot}} = 6,5 \text{ cm.min}^{-1}$, $P_{\text{rel}} = 5 \text{ Kgf.cm}^{-2}$ e $R = 6\%$). Os instantes e pontos de aplicação de carvão foram 5 s após a coagulação (Fase I), 20 s antes da coagulação (Fase II) e 90 min antes da coagulação (Fase III). Os principais resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Principais resultados obtidos da pesquisa desenvolvida por SILVA (2005).

Parâmetros	Água Bruta	Sem adsorção	Com adsorção		
			Fase I	Fase II	Fase III
$D_{\text{FeCl}_3} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	-	45,0	45,0	45,0	45,0
$D_{\text{CAP}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	-	0	50,0	50,0	50,0
Cor (uC)	214	8	5	4	4
Turbidez (uT)	25,9	0,42	0,69	0,54	0,44
Absorbância 254nm	0,283	0,080	0,078	0,060	0,051
Microcistina. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	10,31	7,36	2,17	2,48	<1,0

Fase I: aplicação CAP 5s após coagulação; Fase II: 20 s antes coagulação; Fase III: 90 min antes da coagulação.

Os resultados mostraram que mesmo atendendo aos padrões de potabilidade no que se refere à remoção de cor e turbidez, apenas o tratamento com aplicação de CAP 90 minutos antes da coagulação, conseguiu atender à legislação.

3.9.3. *Dissertação de Mestrado intitulada - “Tratamento de água para abastecimento contendo cianobactérias e microcistina em sistema constituído por etapas de pré-cloração, coagulação/floculação, flotação e adsorção em carvão ativado.”*

BUENO (2005) investigou a associação dos processos de pré-oxidação com cloro, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e adsorção em carvão ativado visando remover cianobactérias e microcistinas de água destinada ao consumo humano. Os parâmetros operacionais adotados para as etapas do tratamento foram: coagulação ($G_{MR} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 20\text{s}$), floculação ($G_F = 80 \text{ s}^{-1}$ e $T_F = 20 \text{ min}$), flotação ($V_{\text{flot}} = 13 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{\text{rel}} = 5 \text{ Kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $R = 6\%$).

Primeiramente realizaram-se ensaios de tratabilidade sem aplicação de pré-oxidante. Posteriormente realizaram-se ensaios de pré-oxidação com cloro ($6,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio) em dois tempos distintos: 90 min e 10 s antes da coagulação, sendo realizados ensaios com e sem a etapa de adsorção. Sendo que quando aplicou-se carvão ativado este foi aplicado após a coagulação. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Principais resultados obtidos por BUENO (2005).

Parâmetros	Água Bruta	Tratamento sem oxidação	Tratamento com oxidação			
			Sem adsorção		Com adsorção	
Tempo oxidação	---	---	10 s	90 min	10 s	90 min
D_{FeCl_3}	---	45,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Microcistina ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	14,45	10,39	0,82	2,4	0,30	2,67
Clorofila-a ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	26,9	2,2	1,93	2,90	1,95	2,08
Cor (uC)	255	15	15	62	37	61
Turbidez (uT)	35,1	0,78	0,5	6,4	3,28	6,71
THM ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Nd*	Nd*	11,23	6,44	5,88	<2

*Nd = não determinado

Os resultados apresentados mostraram que não foi possível remover proporções significativas de microcistina sem a adição de pré-oxidante. A pré-oxidação foi eficiente na

remoção de microcistina sem produzir residual de trihalometanos superior ao determinado pela legislação brasileira ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$). Comparando os dois tempos de contato de oxidante, o tempo de 10 s foi sempre mais eficiente e atendeu aos padrões de potabilidade para as análises de cor, turbidez e microcistina. Segundo BUENO (2005), a piora dos resultados para o tempo de contato de 90 min resultou da ação prolongada do cloro residual junto à matéria orgânica presente na água.

Quanto à aplicação de CAP, notou-se que apenas no tempo de contato de 10 s, os valores de microcistina atenderam à legislação. Ainda verificou-se um aumento dos residuais de cor aparente e turbidez, entretanto, segundo o autor, tais resultados ainda poderiam ser considerados adequados tendo em vista processos posteriores de clarificação tais como a filtração.

3.9.4. Dissertação de Mestrado intitulada - “Pré-cloração associada á adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado”.

ROSA (2008) estudou a eficiência de um sistema constituído por pré-cloração, adsorção em carvão ativado em pó, coagulação/floculação, flotação por ar dissolvido na remoção de diferentes concentrações de microcistina.

Os parâmetros operacionais durante a pesquisa foram: coagulação ($V_{MR} = 350 \text{ rpm}$ e $TMR = 20 \text{ s}$), floculação ($V_F = 68 \text{ rpm}$ e $T_F = 18 \text{ min}$), flotação ($P_{SAT} = 500 \text{ kPa}$ e $R = 8 \%$), centrifugação ($V_{CEN} = 2000 \text{ rpm}$ e $T_{CEN} = 15 \text{ min}$).

Em etapa preliminar, ROSA (2008) estudou a adsorção de microcistina por cinco tipos de carvões ativados, sendo que o carvão de coco com as seguintes características: número de

iodo (NI) = 830,24 mg.g⁻¹; índice de azul de metileno (IAM) = 230,65 mg.g⁻¹; adsorção máxima de microcistina ($q_{e \max} = MC$) = 26,67 µg.g⁻¹ apresentou melhor remoção de microcistina. O autor também estudou dois fluxogramas de aplicação de CAP, sendo o primeiro composto por Adsorção/Pré-Oxidação/Coagulação/Floculação/FAD/ Centrifugação e o segundo por Pré-oxidação/Coagulação/Adsorção/Floculação/FAD/Centrifugação, sendo que o segundo obteve os melhores resultados.

Em seguida realizou-se a etapa de ensaios de tratabilidade, composta por duas fases, sendo na primeira realizados ensaios objetivando encontrar a dosagem ótima de coagulante, com aplicação de 6,0 mg.L⁻¹ de hipoclorito de sódio como pré-oxidante. Já na segunda fase a partir da dosagem ótima encontrada realizaram-se os ensaios de tratabilidade, variando as dosagens de pré-oxidante (0; 3,0 e 6,0 mg.L⁻¹ de hipoclorito de sódio). A dosagem de carvão aplicada foi estimada para as três águas estudadas a partir dos isoterma de adsorção previamente realizados. Na Tabela 3.12 são apresentados os resultados dos tratamentos sem oxidação e adsorção ($Cl_2 = 0$ e CAP = 0), dos melhores resultados quando realizou-se a pré-oxidação sem adsorção e dos melhores resultados da associação da pré-oxidação com a adsorção em carvão ativado.

Tabela 3.12 – Principais resultados obtidos por ROSA (2008).

Água de Estudo	Parâmetros	Água Bruta	Tratamentos		
Água I			Cl ₂ = 0 CAP = 0	Cl ₂ =6 CAP = 0	Cl ₂ =6 CAP = 5
	Dosagem Fe ⁺³ (mg.L ⁻¹)	---	14,47	14,47	14,47
	Cor (uC)	502	6	4	4
	Turbidez (uT)	52,8	0,33	0,31	0,33
	Microcistina (µg.L ⁻¹)	5,58	1,28	0,96	0,75
	THM (mg.L ⁻¹)	Nd*	<0,001	0,107	0,092
Água II			Cl ₂ = 0 CAP = 0	Cl ₂ =6 CAP = 0	Cl ₂ =6 CAP = 25
	Dosagem Fe ⁺³ (mg.L ⁻¹)	---	20,68	20,68	20,68
	Cor (uC)	430	2	3	3
	Turbidez (uT)	42,8	0,36	0,30	0,34
	Microcistina (µg.L ⁻¹)	21,40	11,76	1,31	0,50
	THM (mg.L ⁻¹)	Nd*	<0,001	0,025	0,212
Água III			Cl ₂ = 0 CAP = 0	Cl ₂ =6 CAP = 0	Cl ₂ =0 CAP = 100
	Dosagem Fe ⁺³ (mg.L ⁻¹)	---	14,47	14,47	14,47
	Cor (uC)	301	7	5	3
	Turbidez (uT)	25,3	0,52	0,52	0,54
	Microcistina (µg.L ⁻¹)	86,94	42,18	2,56	0,23
	THM (mg.L ⁻¹)	Nd*	<0,001	0,200	<0,001

*Nd = não determinado

Os resultados apresentados mostraram que os valores de turbidez e cor aparente para as águas ensaiadas atenderam aos padrões de potabilidade (1uT e 15 uC) em todos os tratamentos. O que segundo o autor deve-se às maiores dosagens de coagulante aplicadas visando compensar a interferência do oxidante no pH de coagulação e a influência do CAP na turbidez e cor aparente das amostras de água ensaiadas.

Observou-se também que o tratamento sem aplicação do pré-oxidante e do carvão ativado em pó não removeu toxina a níveis aceitáveis pela legislação. Ainda, a influência da

concentração de microcistina foi clara pois percebeu-se que à medida que se aumenta a concentração desta, tornou-se necessário incorporar tratamentos complementares tais como oxidação e adsorção para atender à legislação.

3.9.5. Tese de Doutorado intitulada - “Remoção de fitoplâncton e microcistina em águas de abastecimento, pela associação das técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio”.

PEREZ (2008) estudou a remoção de fitoplâncton e microcistina, avaliando a remoção de microcistina total, obtida após 4 ciclos de congelamento/descongelamento, e microcistina extracelular. Os fluxogramas estudados e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

O primeiro fluxograma era composto por coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido, filtração e pós-oxidação com cloro. Os ensaios de tratabilidade realizados apresentaram as melhores condições aplicando 76,0 mg.L⁻¹ de cloreto férrico e 7,0 mg.L⁻¹ de cloro por 30 minutos. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.13

Tabela 3.13 – Principais resultados do primeiro fluxograma estudado por PEREZ (2008).

Parâmetros	Cor Aparente (uC)	Turbidez (uT)	Microcistina Total (µg.L ⁻¹)	Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)
Água Bruta	660	64	274	15,0
Água Flotada	7	0,61	4,5	2,6
Água Filtrada	6	0,45	3,7	2,5
Água Oxidada	Nd*	Nd*	0,4	0,4

*Nd = Não determinado

Considerando a microcistina total observou-se que a flotação apresentou eficiência de remoção superior a 98%, entretanto a remoção de microcistina extracelular foi menor (83%). Notou-se também que o processo de pós-oxidação foi extremamente importante para garantir que a legislação seja atendida.

O segundo fluxograma estudado era composto por coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e inter-oxidação com permanganato de potássio e filtração. Os ensaios de tratabilidade realizados apresentaram as melhores condições aplicando 65 mg.L⁻¹ de cloreto férrico e para os ensaios de inter-oxidação com permanganato de potássio, aplicou-se a dosagem de MnO₄⁻ de 0,2 mg.L⁻¹ por 15 minutos, já nos ensaios que associou-se cloro e permanganato de potássio as dosagens foram de 3,0 mg.L⁻¹ de cloro e 0,3 mg.L⁻¹ de MnO₄⁻ por 15 minutos. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Principais resultados do segundo fluxograma estudado por PEREZ (2008).

Parâmetros	Cor Aparente (uC)	Turbidez (uT)	Microcistina Total (µg.L ⁻¹)	Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)
Água Bruta	880	19	338	15,7
Água Flotada	10	0,60	13,8	13,0
Água Inter-oxidada c/ KmnO ₄ após FAD	38	0,95	4,8	4,8
Água Filtrada ⁽¹⁾	14	0,38	Nd*	*Nd
Água Inter-oxidada c/ KMnO ₄ + Cl ₂ após FAD	40	0,95	0,4	0,4
Água Filtrada ⁽²⁾	17	0,50	Nd*	*Nd

(1) Água filtrada após flotação e inter-oxidação com KMnO₄

(2) Água filtrada após flotação e inter-oxidação com KMnO₄ + Cl₂

*Nd = Não determinado

A exemplo do que foi observado nos resultados dos ensaios de pós-oxidação com cloro, a etapa de flotação apresentou eficiência de remoção de microcistina total superior a 95%. Já com relação à toxina extracelular a eficiência da flotação foi comparativamente bem menor (cerca de 17%).

Avaliando o processo de inter-oxidação observou-se um salto de qualidade em termos de remoção de toxina. Entretanto, percebeu-se que no caso da aplicação exclusiva com permanganato de potássio, a concentração remanescente de microcistina foi de 4,8 µg.L⁻¹; ao

passo que no caso da associação com cloro, tal concentração foi de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, atendendo neste caso aos padrões de potabilidade.

O terceiro fluxograma estudado era composto por pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e pós-oxidação com cloro. Em tal fluxograma não realizou-se a etapa de filtração, que segundo o autor demandaria muito tempo e conseqüentemente o tempo de oxidação seria excessivo. Nos ensaios de tratabilidade realizados aplicou-se 140 mg.L^{-1} de cloreto férrico como coagulante; $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de MnO_4^- como pré-oxidante – 60s antes da coagulação e $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cl_2 como pós-oxidante com tempo de contato de 30 minutos. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.15.

Tabela 3.15 - Principais resultados do terceiro fluxograma estudado por PEREZ (2008).

Parâmetros	Cor Aparente (uC)	Turbidez (uT)	Microcistina Total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Água Bruta	970	38	567,0	17,0
Água Pré-oxidada e Flotada	25	0,17	1,7	1,2
Água Pré-oxidada, Flotada e Pós-oxidada	Nd*	Nd*	0,6	0,6

*Nd = Não determinado

Os resultados mostraram que a etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio e flotação apresentou eficiência de remoção de microcistina total superior a 99%. Entretanto com relação à microcistina extracelular, a eficiência de tal processo foi de aproximadamente 93%, não atendendo ao padrão de potabilidade.

Por isso, tornou-se necessário a adição de uma etapa complementar, sendo a pós-oxidação com cloro uma solução que pode ser adotada conforme observado pelos resultados obtidos.

O último fluxograma estudado era composto por pré-oxidação com permanganato de

potássio e cloro, floculação, flotação por ar dissolvido e pós-oxidação com cloro. Novamente não foi realizada a etapa de filtração devido ao excessivo tempo de oxidação. Nos ensaios de tratabilidade aplicou-se 140 mg.L⁻¹ de cloreto férrico como coagulante; na pré-oxidação dosou-se 4,0 mg.L⁻¹ de MnO₄⁻ – 120s antes da coagulação e 2,0 mg.L⁻¹ de Cl₂ – 60s antes da coagulação e na pós-oxidação aplicou-se 3,0 mg.L⁻¹ de Cl₂ com tempo de contato de 30 minutos. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.16.

Tabela 3.16 – Principais resultados do quarto fluxograma estudado por PEREZ (2008).

Parâmetros	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Microcistina Total (µg.L ⁻¹)	Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)
Água Bruta	940	56	358	14,0
Água Pré-oxidada e Flotada	56	0,36	3,0	3,0
Água Pré-oxidada, Flotada e Pós-oxidada	Nd*	Nd*	0,2	0,2

*Nd = Não determinado

Observou-se que a etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio e cloro seguida de flotação apresentou eficiência de remoção de microcistina total superior a 99%. Entretanto avaliando a remoção de microcistina extracelular observou-se um remoção comparativamente menor (cerca de 79%).

Notou-se que a associação do cloro com permanganato de potássio na pré-oxidação apresentou residuais de microcistina total e extracelular maiores, o que segundo o autor deveu-se a uma oxidação mais energética, fazendo com que ocorresse uma significativa lise celular e liberação de microcistina intracelular para o meio líquido.

Entretanto ao realizar a etapa de pós-oxidação notou-se que o padrão de potabilidade foi atendido e que tal etapa compensou o baixo desempenho do estágio anterior.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Considerações Iniciais

Muitos dos procedimentos adotados durante a presente pesquisa foram desenvolvidos e aprimorados com base na experiência obtida pelo grupo de pesquisa ao qual tal trabalho está inserido. O preparo da água de estudo é um exemplo desses procedimentos pois as primeiras pesquisas desenvolvidas pelo grupo, a partir de 2002, mostraram que apesar do estado eutrófico do reservatório de Barra Bonita, a microcistina extracelular não apresentou concentrações tão elevadas quanto aquelas requeridas pelo estudo. Assim, foi necessário o cultivo de *Microcystis sp.* em laboratório e o preparo de um extrato concentrado de microcistina, para produzir águas de estudo com concentrações de microcistina extracelular que se planejava estudar.

Ainda durante os trabalhos desenvolvidos aprimoraram-se os procedimentos para análises de microcistina pelo método ELISA, através da aquisição de uma lavadora de placas, tornando o procedimento de lavagem das placas ELISA totalmente automatizado. Aprimoraram-se também as técnicas de obtenção de isoterms de adsorção de microcistina em carvão ativado.

O presente trabalho foi dividido em três fases que diferenciaram-se entre si pela concentração inicial de microcistina extracelular nas águas de estudo, sendo que tais concentrações eram de aproximadamente $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ na FASE 1; $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ na FASE 2 e $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ na FASE 3. Em cada uma das fases, a água preparada foi dividida em duas partes, sendo que à segunda parte adicionou-se ácido húmico. Desse modo, em cada fase foram estudadas duas águas, uma primeira contendo apenas microcistina extracelular e uma segunda contendo

microcistina extracelular e matéria orgânica dissolvida. A Tabela 4.1 traz um quadro resumo das águas estudadas, bem como a denominação destas.

Tabela 4.1 – Quadro resumo das águas estudadas durante a pesquisa.

Água de Estudo	FASE	Concentração de microcistina extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ácido Húmico (mg.L^{-1})
Água I – FASE 1	1	1,43	---
Água II – FASE 1	1	1,39	5,0
Água I – FASE 2	2	21,68	---
Água II – FASE 2	2	21,68	5,0
Água I – FASE 3	3	64,14	---
Água II – FASE 3	3	64,14	5,0

Para cada água estudada, realizaram-se ensaios de demanda de oxidante, de escolha da dosagem ótima de coagulante e ensaios de tratabilidade, denominados de ETAPAS A, B e C; respectivamente.

ETAPA A – Ensaios de oxidação: Tal etapa teve como objetivo avaliar a demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo.

ETAPA B – Ensaios de coagulação: Tal etapa objetivou encontrar a dosagem mais adequada de coagulante a ser utilizada na etapa seguinte. Realizaram-se os procedimentos de pré-oxidação com KMnO_4 , coagulação, adsorção em carvão ativado em pó, floculação, flotação por ar dissolvido (FAD) e centrifugação.

ETAPA C – Ensaios de tratabilidade: Tal etapa teve como objetivo avaliar a melhor combinação de tratamento visando à remoção de microcistina. Os ensaios tiveram como sequência básica a clarificação (coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e clarificação final) associada ou não aos processos de pré-oxidação com permanganato de potássio, adsorção em carvão ativado em pó e pós-oxidação com cloro.

A Figura 4.1 resume os principais passos adotados na pesquisa.

Figura 4.1 – Fluxograma geral mostrando as três fases da pesquisa e respectivas etapas e respectivas etapas de desenvolvimento.

Os ensaios de tratabilidade e análises físico-químicas, com exceção das análises de trihalometanos e organismos fitoplanctônicos, foram realizadas nas dependências do Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (LATAR) pertencente ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP. A contagem de organismos fitoplanctônicos foi realizada no Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) pertencente ao Departamento supracitado e as análises de trihalometanos foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

A seguir, são descritos os principais passos adotados durante a realização da pesquisa. Inicialmente, são apresentadas algumas informações sobre o preparo da água de estudo e sobre o reservatório de Barra Bonita/SP. Apresenta-se, ainda, os parâmetros físico-químicos de monitoramento dos ensaios e caracterização das águas de estudo, bem como os equipamentos e soluções utilizados nos ensaios. Finalmente, detalham-se as etapas do trabalho.

4.2. Água de Estudo

4.2.1. Preparo e Conservação

As águas de estudo foram preparadas a partir da mistura de água coletada no Reservatório de Barra Bonita e de alíquotas – em diferentes proporções – de uma cultura de *Microcystis sp.* ou de uma cultura de *Microcystis sp.* e de um extrato preparado a partir dessa cultura, ambos com predominância de *Microcystis sp.*

Após o preparo de cada água, estas eram divididas em duas partes, sendo que à segunda parte era adicionada solução de ácido húmico, visando produzir água com concentração final de ácido húmico de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Tal concentração foi escolhida baseando-se em um estudo realizado, no qual avaliou-se a demanda de permanganato de potássio por soluções de ácido húmico com diferentes concentrações preparadas com água deionizada. Tal estudo é apresentado no Apêndice 1. As águas de estudo foram preparadas, conforme descrito a seguir.

- ✓ **Águas de Estudo da FASE 1:** foram preparados aproximadamente 163,5 litros de água de estudo, sendo adicionados 3,5 litros de cultura de *Microcystis sp.* (concentração de microcistina extracelular de $214,69 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) em 160 litros de água de Barra Bonita (concentração de microcistina extracelular de $0,16 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). As concentrações de microcistina extracelular resultante nas águas de estudo foram de $1,39 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para Água I-FASE 1 e $1,43 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para Água II-FASE 1.
- ✓ **Águas de Estudo da FASE 2:** foram preparados aproximadamente 140,5 litros de água de estudo, sendo adicionados 18,5 litros de cultura de *Microcystis sp.* (concentração de microcistina extracelular de $8,25 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) e 2 litros de extrato de *Microcystis sp.* (concentração de microcistina extracelular de $1389,54 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) em 120 litros de água de Barra Bonita (concentração de microcistina extracelular de $0,11 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). A concentração de microcistina extracelular resultante da água de estudo da FASE 2 foi de $21,68 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para ambas as águas.
- ✓ **Águas de Estudo FASE 3:** foram preparados aproximadamente 144,5 litros de água de estudo, sendo adicionados 18,5 litros de cultura de *Microcystis sp.* (concentração de

microcistina extracelular $139,30 \mu\text{g.L}^{-1}$) e 6,0 litros de extrato de *Microcystis sp.* (concentração de microcistina extracelular $1127,25 \mu\text{g.L}^{-1}$) em 120 litros de água de Barra Bonita (concentração de microcistina extracelular de $0,17 \mu\text{g.L}^{-1}$). A concentração de microcistina extracelular resultante da água de estudo da FASE 3 foi de $64,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ para ambas as águas.

Após o preparo, as águas eram armazenadas em bombonas em câmara fria e escura, a temperatura de $4,0 \pm 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ainda durante os ensaios, estabeleceu-se um tempo máximo de trabalho de uma semana. Tais medidas foram adotadas visando evitar a degradação das águas estudadas.

4.2.2. Reservatório de Barra Bonita

O rio Tietê em seu percurso até a sua foz no rio Paraná é dividido em seis sub-bacias hidrográficas: 1) Alto Tietê, 2) Sorocaba/Médio Tietê, 3) Piracicaba/Jundiaí/Capivari, 4) Tietê/Jacaré, 5) Tietê/Batalha e 6) Baixo Tietê.

Na década de 60, tendo como principal objetivo a geração de energia hidrelétrica, foi construída uma série de reservatórios, conhecida como sistema em cascata do Médio e Baixo rio Tietê. Os principais reservatórios desse sistema são Barra Bonita, Bariri, Ibitinga, Promissão, Nova Avanhandava e Três Irmãos (Figura 4.2).

O reservatório de Barra Bonita localiza-se na bacia do Médio Tietê, entre os municípios de Barra Bonita e Igaracú, uma das regiões mais populosas e desenvolvidas do interior do Estado de São Paulo. Além de ser um importante recurso hidro-energético, o reservatório é destinado a usos múltiplos, tais como: irrigação, piscicultura, recreação, lazer,

turismo, pesca, abastecimento industrial, transporte fluvial (CALIJURI, 1999). Entretanto, os despejos domésticos e industriais, provenientes dos diversos tributários do sistema, levaram a um enriquecimento nutricional desencadeando o florescimento de comunidades fitoplanctônicas diversas, tais como *Microcystis sp.*

Figura 4.2 – Sistema em cascata do Médio e Baixo Tietê.

Assim, devido à presença de tais organismos, todas as pesquisas do grupo de pesquisa foram realizadas utilizando água do Reservatório de Barra Bonita como base para preparo das águas de estudo.

4.2.3. Coleta e caracterização da água de Barra Bonita.

As coletas de água no reservatório de Barra Bonita foram realizadas nas datas de 16/06/2008, 14/07/2008 e 11/08/2008. A água foi coletada das canaletas que abastecem tanques de piscicultura e cuja água bombeada provém de um sistema de captação localizado a poucos metros da superfície do reservatório.

A Figura 4.3 ilustra o ponto de bombeamento da água do reservatório, as canaletas de distribuição, alguns dos tanques de piscicultura e o ponto de coleta.

Figura 4.3 – A) Barragem de Barra Bonita com destaque para o sistema de bombeamento de água; B) Canaletas de distribuição e tanques de piscicultura com destaque para o ponto de coleta.

4.2.4. Cultura de Cianobactérias e Extrato de Cianotoxinas

O cultivo de cianobactérias foi realizado nas dependências do LATAR em sala de cultivo própria (Figura 4.4 A). O inóculo utilizado – BB 05 – para o desenvolvimento da cultura foi fornecido pelo Prof. Dr. Armando Augusto H. Vieira, do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos. Tal inóculo foi isolado de células comprovadamente tóxicas de *Microcystis sp.* coletadas no Reservatório de Barra Bonita, SP.

As condições de cultivo mantidas foram fotoperíodo de 12 horas claro e 12 horas escuro com lâmpadas fluorescentes brancas controladas por temporizador, temperatura ambiente de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ controlada por climatizador externo e averiguada por termômetro.

O cultivo foi realizado em erlenmeyers de 2L, fechados com tampões de gazes feitos de algodão hidrófilo e gaze. A aeração foi mantida constante com aeradores visando manter as

células suspensas para evitar a formação de colônias e assegurar uma melhor dispersão de substrato às mesmas. (Figura 4.4 B).

O cultivo adotado baseou-se no método Estático ou Batch (Repique), que consiste na transferência de uma parcela das células, antes destas atingirem a fase de crescimento estacionária, para volumes maiores de cultura enriquecidas com nutrientes.

Figura 4.4 – A) Sala de cultivo; B) Cultura de *Microcystis sp.*

Para manutenção da cultura, o repique era realizado a cada três semanas. Tal tempo foi adotado baseando-se em pesquisas previamente realizadas pelo grupo de pesquisa (BUENO (2005), SILVA (2005), ROSA (2008) e PEREZ (2008). No procedimento do repique eram adicionados 200 mL de cultura a 1800 mL de meio de cultura, previamente esterilizado, denominado ASM-1. Os procedimentos adotados durante o repique são apresentados a seguir, bem como os reagentes utilizados no preparo do meio de cultura.

1) Limpeza da Vidraria: primeiramente a vidraria era tratada em solução hipoclorito de sódio por no mínimo 12 horas, e em seguida em solução de ácido clorídrico (HCl 3%) por

no mínimo 12 horas. Após este período o material era enxaguado 5 vezes com água de torneira e 3 vezes com água deionizada.;

2) Meio de Cultura: adicionava-se 1,8 litros de meio de cultivo previamente preparado conforme apresentado na Tabela 4.1 em erlenmeyers de 2 litros.

3) Correção do pH: o pH era corrigido adicionando-se solução de NaOH ou HCl, para valores entre 7,9 e 8,1.

4) Esterilização do Meio: após a correção do pH, os erlenmeyers eram fechados com tampões feitos de algodão hidrófilo e gaze. Em seguida, os erlenmeyers eram autoclavados por 20 min a 120°C e 1,0 kgf.cm⁻² e posteriormente submetidos a esterilização em câmara de ultravioleta por 20 min.

5) Repique: após a vidraria ser tratada, esterilizada e apresentar-se na temperatura ambiente, os frascos eram levados para câmara bacteriológica equipada com bico de Bunsen para a realização do repique.

6) Desenvolvimento da cultura: após o repique, os frascos eram fechados novamente com os tampões e levados para a sala de cultivo para que fossem submetidos à aeração constante, e mantidos sob condições controladas de temperatura e iluminação.

Tabela 4.2 – Composição do meio ASM-1.

Solução Estoque	Nutriente	Concentração (g.L ⁻¹)	Volume solução adicionada (mL)*
A	NaNO ₃	8,5	20
	MgSO ₄ .7H ₂ O ou	2,45	
	MgCl ₂ .7H ₂ O	2,05	
	CaCl ₂ .2H ₂ O ou	1,95	
	CaCl ₂ anidro	1,45	
B	KH ₂ PO ₄ ou	8,7	2
	KH ₂ PO ₄ .3H ₂ O	11,4	
	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	17,8	
C	H ₃ BO ₃	24,8	0,1
	MnCl ₂ .4H ₂ O	13,9	
	FeCl ₂ .6H ₂ O	10,8	
	ZnCl ₂	3,35	
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,19	
	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,014	
D	EDTA Na ₂	18,6	0,4

*Volume adicionado em 1 litro de água deionizada.

Para preparação do extrato de cultura, uma parte da cultura era congelada e descongelada quatro vezes para liberação da toxina intracelular. Tal ciclo foi adotado com base na pesquisa desenvolvida por PEREZ (2008) que observou que após do 4º ciclo de congelamento/descongelamento aproximadamente 99,99% das células eram rompidas.

4.3. Monitoramento dos Ensaios

Durante a pesquisa foram realizadas análises físico-químicas de acordo com os procedimentos do Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 21^a edição, com exceção das análises de microcistina.

As águas coletadas no reservatório de Barra Bonita e as preparadas para os ensaios (Águas de Estudo) foram caracterizadas pelos parâmetros: absorbância em 254nm, alcalinidade, cor aparente, clorofila-a, DQO bruta, microcistina extracelular, nitrogênio total, organismos fitoplanctônicos, pH, SST, temperatura e turbidez.

Nos ensaios de oxidação foram realizadas análises de microcistina extracelular e residual de permanganato de potássio. Nos ensaios de coagulação foram realizadas análises de pH de coagulação, absorbância em 254nm, cor aparente e turbidez. Finalmente nos ensaios de tratabilidade foram realizadas análises de absorbância em 254nm, cor aparente, microcistina extracelular, pH de coagulação, residual de cloro, residual de manganês, trihalometanos e turbidez.

A concentração de microcistina extracelular foi determinada mediante o método ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assays). Para a lavagem das placas foi utilizada uma lavadora automática e a leitura das placas foi realizada por espectrofotometria no comprimento de onda $\lambda = 450$ nm. A faixa de concentração detectável pelos kits de microcistina era de 0,10 – 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, portanto foi necessário diluir as amostras que continham valores de concentrações estimados superiores a esta faixa.

4.3.1. Análise de Microcistina

A técnica de imunoensaio ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assays) é baseada na competição entre dois grupos de antígenos (microcistina e microcistina-enzima) pelos mesmos sítios de ligação de anticorpos primários adsorvidos na parede do tubo ou placa de reação por anticorpos secundários. O primeiro grupo de antígenos denominado microcistina é a amostra ou padrões adicionados, cuja concentração de toxina deseja-se conhecer ou já se conhece. O segundo grupo de antígenos é denominado Conjugado, cuja estrutura contém uma cadeia de microcistina e uma enzima. Tais antígenos reagem com os anticorpos primários e após lavagem da placa e adição de substrato, tal processo competitivo pode ser visualizado através do desenvolvimento de cor. Isso ocorre porque a estrutura enzimática do Conjugado reage com o Substrato, gerando uma coloração azul. Assim quanto maior a concentração de toxina presente na amostra analisada menos intensa será a cor produzida pela reação. Tal processo pode ser melhor visualizado na Figura 4.5.

Figura 4.5– Representação esquemática do método ELISA.

Fonte: SOVEREIGN do Brasil

O kit utilizado (Beacon – Inconex) durante os ensaios era composto por uma placa com 96 cavidades recobertas com anticorpos secundários, 04 padrões nas concentrações 0,1; 0,3; 0,8 e 2,0 ppb de microcistina, 01 frasco de controle negativo (sem microcistina); 01 frasco de conjugado (microcistina-enzima); 01 frasco de substrato; um frasco com solução STOP e um frasco com solução de lavagem. O kit era armazenado em geladeira a $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.6 – A) Placa com 96 cavidades, B) Soluções utilizadas durante o ensaio.

Antes de iniciar-se o teste, todos os componentes do kit de placas eram deixados por pelo menos 30 minutos a temperatura ambiente. A bancada de ensaio era higienizada com solução de álcool etílico 90%. A seguir são detalhados os procedimentos realizados durante as análises.

- ✓ Adição de 50 μL do conjugado (microcistina-enzima) em cada poço.
- ✓ Adição 50 μL dos padrões, controle negativo e amostras dentro dos poços (todos em duplicata).
- ✓ Adição 50 μL de solução dos anticorpos secundários em cada poço.
- ✓ Rápida agitação da placa e cobrimento dos poços com filme PVC, seguida de incubação por 30 minutos.
- ✓ Após a incubação, a placa era levada para lavadora (Figura 4.7 A), onde passava por 5

ciclos de lavagem com solução de lavagem previamente preparada a partir da diluição de 5mL de solução de lavagem concentrada em 495 mL de água deionizada.

- ✓ Adição de 100 µL de substrato em cada poço
- ✓ Rápida agitação da placa e cobrimento dos poços com filme PVC, seguida de incubação por mais 30 minutos.
- ✓ Adição 100 µL de solução STOP em cada poço na mesma ordem da adição do substrato.
- ✓ Leitura das absorbâncias dos poços em 450 nm usando uma leitora de placa própria (Figura 4.7 B)

Após a leitura de todos os poços, obtinha-se as absorbâncias médias dos padrões, do controle negativo e das amostras e calculava-se a % Bo como segue:

$$Bo = \frac{\text{Absorbância média dos padrões ou da amostra}}{\text{Absorbância média do controle negativo}} * 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Em seguida, representava-se graficamente % Bo de cada calibrador no eixo Y (linear) em oposição à concentração de microcistina no eixo X (log). Obtinha-se uma linha de tendência através dos pontos de calibração, com sua respectiva equação. A partir de tal equação determinava-se a concentração de microcistina de cada amostra.

Figura 4.7- A) Lavadora de placas; B) Leitora de placas

4.4. Soluções Utilizadas

As soluções utilizadas durante a pesquisa, bem como o seu preparo é descrito a seguir.

A solução de ácido húmico utilizada para simular a adição de matéria orgânica dissolvida foi preparada a partir da diluição de 2,0 g de ácido húmico comercial (Aldrich Chemical Company) em 1000 mL de água deionizada, produzindo uma solução de ácido húmico comercial de 2000 mg.L^{-1} . Como durante a pesquisa eram ensaiadas amostras de 2 L a aplicação de 1,0 mL de solução comercial de ácido húmico previamente preparada equivaleria a 1 mg.L^{-1} de matéria orgânica dissolvida aplicada.

A solução permanganato de potássio utilizada como oxidante foi preparada a partir de quantidade de permanganato de potássio em pó previamente pesado e diluído em água deionizada. A solução foi padronizada utilizando oxalato de sódio. A partir de tal solução-mãe prepararam-se soluções com diferentes concentrações e leu-se a absorbância em 525 nm. Assim, construiu-se uma curva relacionando a absorbância 525 com a concentração permanganato de potássio e através da leitura de absorbância 525 obtinha-se os residuais de permanganato de potássio nos ensaios. Tal método foi adotado, devido à demora de análises titulométricas com consequente consumo de oxidante.

A solução de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), usada como coagulante, foi preparada a partir da diluição de um composto em pó, previamente seco a vácuo e pesado, em água deionizada. Tal solução foi preparada na concentração de 20 g.L^{-1} , visando facilitar o emprego durante a aplicação. Isso porque como durante o trabalho eram ensaiadas amostras de 2 L, assim, a aplicação de 1 mL de solução de cloreto férrico equivaleria a 10 mg.L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou aproximadamente $2,07 \text{ mg Fe}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$.

A solução de carvão ativado foi preparada a partir da diluição de carvão ativado em pó em água deionizada. Durante o preparo, com vistas a garantir que a solução preparada tivesse uma concentração de 20 g.L^{-1} , a diluição foi realizada a vácuo e com agitação constante. À medida em que os vazios do carvão eram preenchidos adicionava-se água deionizada até obter-se volume constante. Ainda durante os ensaios, como o carvão sedimentava facilmente, a solução era mantida sob agitação constante.

A dosagem de carvão ativado aplicado e o tipo escolhido basearam-se na pesquisa desenvolvida por ROSA (2008). Tal autor avaliou a eficiência de remoção de microcistina em águas destinadas ao consumo humano por carvões ativados em pó produzidos a partir de diferentes matérias-primas.

Com base na norma japonesa JIS K 1474/91 foram realizados ensaios de adsorção de Iodo, Azul de Metileno e Microcistina com cinco amostras de carvão ativado em pó. A partir dos dados obtidos, ROSA (2008) elaborou isotermas de adsorção segundo o modelo de Freundlich e Langmuir, sendo selecionado o carvão ativado que apresentou maior capacidade de adsorção de todos os compostos.

Considerando ainda, que as águas estudadas no presente trabalho e na pesquisa desenvolvida por ROSA (2008) apresentavam semelhanças – consistiam de uma mistura de água do reservatório de Barra Bonita e de uma cultura de *Microcystis sp.* da mesma cepa – optou-se por utilizar o carvão que obteve o melhor resultado no trabalho de ROSA (2008). O cálculo da dosagem aplicada para as diferentes águas baseou-se nos isotermas de equilíbrio segundo o modelo de Freundlich e nos resultados obtidos por ROSA (2008).

Segundo Reynolds e Richards (1995), o modelo empírico de Freundlich é definido por:

$$\log(qe) = \log(k) + \frac{1}{n} \log(Ce) \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

qe (mg.g^{-1}) ou $\mu\text{g.g}^{-1}$) = quantidade de adsorvato por unidade de massa de carvão ativado;

Ce (mg.g^{-1} ou $\mu\text{g.g}^{-1}$) = concentração do adsorvato no equilíbrio;

K e n = constantes experimentais.

A Tabela 4.3 apresenta as principais características do carvão ativado em pó utilizado durante a pesquisa.

Tabela 4.3 – Principais características do carvão ativado utilizado no presente estudo.

Parâmetros	Valores
Material do carvão ativado em pó	Casca de coco
Nº Iodo	830,24
Nº Azul metileno	230,65
qe máxima de microcistina extracelular	26669,68
Equação de Freundlich	$qe = 1075,47 * Ce^{0,4712}$

O cálculo da dosagem a ser aplicada de carvão ativado para cada água estudada baseou-se nas recomendações de REYNOLDS e RICHARD (1999). A dosagem a ser aplicada era resultante da diferença entre a concentração inicial de toxina extracelular e a concentração de equilíbrio (sendo adotado o valor máximo permitido pela legislação de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular) dividida pela qe máxima de microcistina extracelular, conforme equação 4.3

$$DCAP = \frac{(Co - Ce)}{qemáx} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Apresenta-se a seguir (Tabela 4.4) as dosagens de carvão ativado em pó estimadas para as águas estudadas na FASES 1, 2 e 3.

Tabela 4.4 – Dosagens de carvão ativado em pó aplicadas			
Água de Estudo	Concentração Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Dosagem Estimada (mg.L^{-1})	Dosagem Aplicada (mg.L^{-1})
FASE 1	1,39 ou 1,43	0,4	5,0*
FASE 2	21,68	19,22	20,0
FASE 3	64,14	58,7	60,0

*Quantidade de carvão aplicada acima da realmente necessária.

É importante frisar que na FASE 1 ocorreram erros de diluição percebidos apenas no final de tal fase. Assim a dosagem aplicada foi muito acima da realmente necessária que seria de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de carvão ativado em pó.

4.5. Equipamentos utilizados

As sequências de tratamento investigadas para remoção de microcistina e os respectivos equipamentos utilizados em laboratório são descritos a seguir.

As etapas de pré-oxidação, coagulação, adsorção em carvão ativado em pó e pós-oxidação foram realizadas em misturadores de bancada, tipo Jar test, (Figura 4.8) capazes de fornecer condições de mistura apropriadas. Tais misturadores possuíam seis jarros de acrílico e palhetas metálicas. As velocidades de rotação eram visualizadas em um visor digital e controladas por botões de ajuste de macro e micro. A aplicação dos oxidantes e do carvão foi realizada por pipetas automáticas, ao passo que a de coagulante foi realizada em frascos de vidro fixados em um suporte metálico que possibilita a aplicação em diferentes jarros simultaneamente.

Figura 4.8 – Misturadores, tipo Jar Test, utilizados durante a pesquisa.

As etapas de floculação e flotação por ar dissolvido foram realizadas sequencialmente em um aparelho denominado flotateste. Tal equipamento é composto por quatro jarros de acrílico e calibrado para ensaios com 2 litros de amostra. Cada jarro possui palhetas metálicas capazes de conferir diferentes faixas de velocidade de rotação controladas por inversores de frequência e aplicadas por meio de motores elétricos que são controlados independentemente.

A saturação da água com ar é feita em uma câmara de saturação de acrílico que é interligada aos jarros. Esta câmara é equipada com válvula de segurança e manômetro e alimentada por compressor de ar. A câmara de saturação também possui uma válvula que está interligada ao compressor de ar, esta válvula tem a função de manter constante a pressão do ar dentro da câmara durante a liberação da água com ar dissolvido nos jarros.

Cada jarro possui na parte inferior uma válvula do tipo agulha que possibilita a liberação da água com ar dissolvido para a realização da flotação das amostras estudadas. As amostras flotadas são coletadas com o auxílio de mangueiras posicionadas em dois pontos ao longo de cada jarro. A Figura 4.9 ilustra o equipamento brevemente descrito.

Figura 4.9 – Flotatestes A) Visão geral; B) Câmara de saturação

Como etapa final de clarificação, visando a remoção de parte dos sólidos suspensos remanescentes da flotação e devido à necessidade de se controlar o tempo dos ensaios por causa da ação do oxidante, utilizou-se a centrifugação em bancada em substituição à filtração com papel filtro. A centrífuga utilizada (Figura 4.10) era da marca FANEM, modelo 215. Este equipamento possui suporte para frascos com volume útil de 20; 50 e 100 mL. A velocidade rotação máxima sugerida pelo fabricante é de 3500 rpm.

Figura 4.10 Centrífuga

Em estudo anterior, ROSA (2008) determinou uma curva de centrifugação da cultura de *Microcystis sp*, avaliando a relação entre diferentes velocidades de rotação e os valores residuais de cor e turbidez objetivando reduzir a velocidade de rotação empregada e consequentemente evitar o rompimento de possíveis células de *Microcystis sp*. ainda presentes na amostra centrifugada.

Figura 4.11 – Curva de Centrifugação (ROSA, 2008)
Tempo de centrifugação – 15 min

Pela Figura 4.11 percebe-se que a partir da velocidade de rotação igual a 2000 rpm as amostras não apresentaram grande diferença nos valores residuais de cor e turbidez. Com isto, para todas as etapas da pesquisa, nas quais a centrifugação foi aplicada, fixaram-se os parâmetros de tempo de centrifugação (15 minutos) e rotação de centrifugação (2000 rpm).

4.6. Etapas da Pesquisa

Conforme citado anteriormente, a presente pesquisa foi dividida em três fases que diferenciavam-se entre si devido à concentração inicial de microcistina extracelular. Ainda, em

cada fase eram preparadas duas águas de estudo: uma primeira contendo apenas microcistina extracelular e uma segunda contendo microcistina extracelular e matéria orgânica dissolvida.

Para cada água preparada foram realizados ensaios de oxidação, seguidos por ensaios de coagulação e tratabilidade em escala de bancada. Tais ensaios são detalhados a seguir.

4.6.1. ETAPA A – Ensaios de Oxidação

O objetivo desta primeira etapa era avaliar a demanda de oxidante ao longo do tempo. Na FASE 1 foram estudadas quatro concentrações diferentes de permanganato de potássio (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg.L⁻¹) e oito tempos de contato (1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 60,0 minutos). Para as demais fases, com base nos resultados da primeira, optou-se por estudar-se apenas duas concentrações de permanganato de potássio (1,0 e 2,0 mg.L⁻¹). A ETAPA A foi realizada em misturadores, tipo Jar Test, com um gradiente de mistura de 60 s⁻¹. Eram ensaiadas 2 L de amostra e as coletas eram realizadas 10 s antes dos tempos especificados, com vistas a dividir a amostra coletada, sendo uma parte inserida em cubeta própria para leitura da concentração do oxidante em espectrofotômetro e a outra em frascos previamente preparados com metabissulfito de sódio, visando interromper a reação de oxidação para posteriores análises de microcistina.

Devido ao custo elevado das análises de microcistina, optou-se por avaliar as concentrações de microcistina em apenas dois tempos de contatos. Na FASE 1, as análises foram realizadas para os tempos de 20 e 60 minutos, entretanto tentando-se avaliar o que ocorria durante a etapa de pré-oxidação nos ensaios de tratabilidade, optou-se por realizar análises de microcistina após os tempos de contato de 1 e 60 minutos, para as FASES 2 e 3.

A Figura 4.12 traz uma representação esquemática da ETAPA A das FASES 1, 2 e 3.

Figura 4.12 – Representação esquemática da ETAPA A das FASES 1, 2 e 3

4.6.2. ETAPA B – Ensaios de Coagulação

Na ETAPA B (Figura 4.13) foram realizados ensaios de pré-oxidação com permanganato de potássio seguidos de coagulação, adsorção em carvão ativado, floculação, flotação e clarificação final (centrifugação). Em tal etapa optou-se por estudar as condições críticas. Assim, aplicou-se a dosagem máxima estudada de oxidante ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e aplicou-se a dosagem estimada de carvão ativado em pó (5, 20 e 60 mg.L^{-1} nas FASES 1, 2 e 3, respectivamente).

Os ensaios foram monitorados a partir das análises de pH de coagulação e absorbância em 254nm, cor aparente e turbidez da água flotada e centrifugada. Tendo como base a Portaria MS 518/2004, adotou-se como critério para escolha da dosagem mais adequada de coagulante os limites de cor aparente e turbidez iguais a 15 uC e 1,0 uT, para as amostras centrifugadas.

Primeiramente as dosagens de coagulante estudadas variaram entre 6,2 e $20,7 \text{ mg Fe}^{+3}.\text{L}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos de absorbância em 254nm, cor aparente e turbidez, mais ensaios foram realizados com dosagem de coagulante variando no intervalo que obteve os melhores resultados. Após tal batelada de ensaios, encontrou-se a dosagem de coagulante mais adequada que seria utilizada na próxima etapa do estudo.

A etapa de pré-oxidação com permanganato de potássio foi realizada em misturadores apresentados no item 4.5. e o oxidante era aplicado através de pipetas automáticas. A pré-oxidação era realizada durante 60 s com um gradiente de mistura de 60 s^{-1} .

Em seguida era realizada a coagulação aplicando-se solução comercial de cloreto férrico. Tal etapa também foi realizada nos misturados citados e o tempo e o gradiente de mistura foram de 20 s e 800 s^{-1} , respectivamente.

A seguir realizou-se a etapa de adsorção em carvão ativado em misturadores. A aplicação era realizada por intermédio de pipetas automáticas e o processo durava 10 s com um gradiente de mistura de 800 s^{-1} .

Em seguida, a amostra era transferida para o flotatesto, onde foram efetuadas as etapas de floculação e flotação. A floculação foi realizada durante 15 min com gradiente de velocidade de 90 s^{-1} . Na etapa de flotação, adotou-se uma velocidade de $12\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ com base nas taxas usualmente utilizadas ($180\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$) nas estações de tratamento de água.

Após a flotação coletava-se uma amostra de 100 mL que era dividida em duas partes iguais, sendo a primeira reservada para as análises de absorbância 254nm, cor aparente e turbidez. Visando evitar a interferência dos gases presentes na amostra flotada nas análises de cor aparente, a amostra coletada era misturada vigorosamente e deixada em descanso por 10 minutos para posterior análise.

A segunda parte era imediatamente levada para a centrífuga. O tempo de centrifugação adotado foi de 15 minutos a uma velocidade de rotação de 2000 rpm. Após tal processo, a amostra centrifugada era cuidadosamente transferida para outro frasco, evitando-se assim, transferência dos sólidos do fundo do frasco da centrífuga. Com a amostra centrifugada, realizavam-se as análises de absorbância 254nm, cor aparente e turbidez.

Figura 4.13 – Fluxograma da ETAPA B das FASES 1, 2 e 3.

4.6.3. ETAPA C – Ensaios de Tratabilidade

Os ensaios de tratabilidade foram compostos pelas etapas de pré-oxidação, coagulação, adsorção em carvão ativado em pó, floculação, flotação em ar dissolvido, clarificação final (centrifugação) e pós-cloração, realizadas sequencialmente.

Visando avaliar o efeito de cada tipo de tratamento na remoção de microcistina variou-se a aplicação dos produtos químicos, sendo aplicados zero; 1,0 e 2,0 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio, zero e a dosagem estimada de carvão ativado em pó para cada fase e zero e 3,0 mg.L⁻¹ de cloro; resultando em 12 combinações estudadas (Tabela 4.5).

Tabela 4.5: Resumo das combinações estudadas na ETAPA C – Ensaios de Tratabilidade.

Combinação	KMnO ₄ (mg.L ⁻¹)	CAP (mg.L ⁻¹)	Cl ₂ (mg.L ⁻¹)
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	3,0
3	0,0	estimada*	0,0
4	0,0	estimada*	3,0
5	1,0	0,0	0,0
6	1,0	0,0	3,0
7	1,0	estimada*	0,0
8	1,0	estimada*	3,0
9	2,0	0,0	0,0
10	2,0	0,0	3,0
11	2,0	estimada*	0,0
12	2,0	estimada*	3,0

*estimada: dosagem de CAP aplicada segundo a concentração inicial de microcistina (FASE 1: 5,0 mg.L⁻¹; FASE 2: 20,0 mg.L⁻¹ e FASE 3: 60,0 mg.L⁻¹)

Os parâmetros operacionais adotados na ETAPA C foram os mesmos adotados na ETAPA B. Assim, a etapa de pré-oxidação era realizada durante 60 s com um gradiente de mistura de 60 s⁻¹. Em seguida realizava-se a coagulação com solução de cloreto férrico, cuja

dosagem foi encontrada na ETAPA B – Ensaios de coagulação. O tempo de mistura rápida foi de 20 s, com gradiente de mistura de 800 s^{-1} .

O processo posterior foi a adsorção em carvão ativado em pó durante 10 segundos com gradiente de mistura de 800 s^{-1} . Em seguida, a amostra era transferida para o flotatestes, no qual efetuaram-se as etapas de floculação ($T_{\text{FLO}} = 15\text{ min}$ e $\text{GM} = 90\text{ s}^{-1}$) e flotação por ar dissolvido ($p_{\text{SAT}} = 500\text{KPa}$, $\%_{\text{Recirculação}} = 8$ e $V_{\text{FLOT}} = 12\text{ cm.min}^{-1}$).

Após a flotação, uma amostra de 300 mL era transferida imediatamente para a centrífuga. O tempo de centrifugação adotado foi de 15 minutos a uma velocidade de rotação de 2000 rpm. Após tal processo, uma amostra de 250 mL era transferida para béqueres de vidro, onde foi realizada a pós-cloração.

A etapa de pós-cloração foi realizada em misturadores, tendo como parâmetros operacionais tempo de pós-cloração de 30 min e gradiente de mistura de 60 s^{-1} . Após esse tempo, cerca de 50 mL de amostra era coletada para análise imediata dos residuais de permanganato de potássio e cloro. À outra parte era adicionado metabissulfito de sódio visando interromper a reação, para realizar as análises de residuais de absorbância 254nm, cor aparente, microcistina extracelular, manganês, cloro, trihalometanos e turbidez.

Figura 4.14 – Fluxograma da ETAPA C das FASES 1, 2 e 3

5. RESULTADOS

Conforme descrito no capítulo Material e Métodos, a pesquisa foi dividida em três fases que diferenciam-se entre si pela concentração de microcistina extracelular. O presente capítulo é dividido em quatro partes, sendo apresentados primeiramente os resultados de cada fase da pesquisa e posteriormente um resumo dos resultados obtidos.

5.1. RESULTADOS DA FASE 1

Na primeira fase foram estudadas duas águas de estudo: Água I-FASE 1 – contendo $1,43 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e Água II-FASE 1 – contendo $1,39 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico.

Para cada água de estudo foram realizadas três etapas de tratamento: Etapa A – ensaios de oxidação; Etapa B – ensaios de coagulação e Etapa C – ensaios de tratabilidade. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos.

5.1.1. Caracterização

Conforme descrito no capítulo anterior, as águas de estudo preparadas para a FASE 1 foram preparadas a partir da adição de cultura de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita. As principais características de tais águas são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Águas I e II da FASE 1

Parâmetros	Água Barra Bonita	Água I FASE 1	Água II FASE 1
Absorbância 254nm	0,138	0,321	0,399
Ácido Húmico (mg.L ⁻¹)	---	0,0	5,0
Cor Aparente (uC)	38	367	398
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	10,36	580,16	570,89
DQO bruta (mgO ₂ .L ⁻¹)	79	72	77
Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)	0,16	1,43	1,39
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	6,9	7,2	7,1
Organismos Fitoplantônicos (cel.mL ⁻¹)	3,0*10 ³	3,3*10 ⁶	2,9*10 ⁶
pH	7,53	7,76	7,82
SST (mg.L ⁻¹)	3,25	21,0	20,4
Temperatura (°C)	21	21,0	21,0
Turbidez (uT)	5,17	26,0	25,1

Os resultados de caracterização mostraram um aumento significativo dos valores de absorbância 254nm, cor aparente, clorofila-a, microcistina extracelular, organismos fitoplantônicos, SST e turbidez das Águas I e II-FASE 1 em comparação à água de Barra Bonita. Tal aumento já era esperado uma vez que as águas de estudo foram obtidas a partir da adição de cultura de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita.

5.1.2. ETAPA A – FASE 1: Ensaios Oxidação

Na presente etapa realizaram-se ensaios de oxidação visando avaliar a demanda das águas estudadas pelo oxidante aplicado. A seguir são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de oxidação da Água I-FASE 1 (1,43 µg.L⁻¹ de microcistina extracelular) e da Água II-FASE 1 (1,39 µg.L⁻¹ de microcistina extracelular e 5,0 mg.L⁻¹ de ácido húmico).

Figura 5.1 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo
Água I-FASE 1

Figura 5.2 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo
Água II-FASE 1

Os resultados dos ensaios de oxidação (Figuras 5.1 e 5.2) indicaram que o consumo total de KMnO_4 aumentou, não proporcionalmente, conforme aumentou-se a dosagem inicial de oxidante aplicada. Considerando a cinética das reações, tal comportamento já era esperado, uma vez que quanto maior a concentração dos reagentes, maior o número de colisões e consequentemente maior a velocidade de reação. Ainda, o aumento do consumo de KMnO_4

pode estar associado à lise celular com consequente liberação de toxina e material intracelular ao meio, o que implica em maior demanda de oxidante para degradação de tal material.

Passados os 60 minutos de oxidação, o consumo total de oxidante quando aplicou-se inicialmente 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ foi, respectivamente, de 0,26; 0,45; 0,70 e 0,85 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ para a Água I-FASE 1 e 0,32; 0,61; 1,05 e 1,29 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ para a Água II-FASE 2. Tais resultados mostram que a Água II-FASE 1, que possuía substâncias húmicas, demandou mais oxidante que a Água I-FASE 1.

Com relação à oxidação da microcistina pelo permanganato de potássio, verificou-se que para ambas as águas e concentrações estudadas (Figuras 5.3 e 5.4) ocorreu um aumento da concentração de microcistina extracelular nos primeiros 20 minutos de oxidação e que passados 60 minutos de oxidação os residuais de microcistina extracelular se reduziram. Tal comportamento muito provavelmente está relacionado à lise celular logo após a adição de oxidante com consequente aumento da concentração de microcistina extracelular e à subsequente oxidação dessa microcistina com consequente diminuição da concentração de toxina extracelular após 60 min de tempo de contato com o oxidante.

Figura 5.3 – Oxidação microcistina ao longo do tempo
Água I-FASE 1

Figura 5.4 – Oxidação microcistina ao longo do tempo
Água II-FASE 1

Notou-se que para ambas as águas estudadas, mesmo após os 60 minutos de oxidação os valores de microcistina extracelular ainda estavam acima do padrão exigido pela Portaria MS 518/2004 de 1,0 µg.L⁻¹, mostrando a importância de tratamentos complementares visando à remoção de microcistina.

Pelas Figuras 5.3 e 5.4, percebeu-se que nos primeiros 20 minutos de oxidação os residuais de microcistina extracelular foram ligeiramente menores para a Água II-FASE 1. Tais resultados podem estar associados à demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, impedindo que parte das células fossem lisadas e consequentemente liberassem toxina ao meio; ou até mesmo à uma possível adsorção da microcistina extracelular pelas substâncias húmicas.

Com base nos resultados de oxidação, optou-se por estudar as concentrações de 1,0 e 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹ nas etapas seguintes. Ainda visando padronizar os estudos, tais concentrações foram as mesmas estudadas nas demais fases da pesquisa.

5.1.3. ETAPA B – FASE 1: Ensaio de Coagulação

Após os ensaios de oxidação, realizaram-se estudos visando obter a dosagem mais adequada de coagulante, tanto para Água I-FASE 1 quanto para a Água II-FASE 1. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos nesta etapa, bem como a dosagem considerada ótima para ser usada na etapa seguinte.

5.1.3.1. Ensaio de Coagulação: Água I-FASE 1

Apresenta-se a seguir os resultados de cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas da Água I-FASE 1, contendo apenas microcistina extracelular.

Figura 5.5 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente inicial da Água I-FASE 1 = 367 uC; pH = 7,76

Figura 5.6 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial da Água I-FASE 1 = 26,0 uT; pH = 7,76

Os resultados mostraram que a partir da dosagem de 12,4 mg Fe³⁺.L⁻¹ os residuais de cor aparente das amostras centrifugadas situaram-se abaixo do padrão de potabilidade de que determina um valor máximo de 15 uC. Já para as análises de turbidez, os residuais das amostras centrifugadas atenderam à legislação (valor máximo permitido de 1 uT) a partir da dosagem de 10,3 mg Fe³⁺.L⁻¹.

Percebe-se também que os residuais de cor aparente e turbidez das amostras centrifugadas foram menores que os das amostras flotadas pré-clarificadas, mostrando a importância de uma etapa final de clarificação em uma sequência de tratamento.

Pela Figura 5.7, observou-se, exceto para a concentração de 20,7 mg Fe³⁺.L⁻¹, uma relação inversa entre as concentrações de coagulante aplicadas e os residuais de absorvância obtidos tanto para amostras flotadas quanto para as centrifugadas. Os resultados ainda mostraram que as amostras centrifugadas apresentam menores valores de absorvância 254nm em comparação às flotadas.

Figura 5.7 – Residuais de absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas
Absorbância 254nm inicial da Água I-FASE 1 = 0,321

Notou-se que para as dosagens de 6,2 e 8,3 mg Fe³⁺.L⁻¹, os valores de absorbância 254nm foram maiores do que o da água de estudo, o que pode estar relacionado à presença do carvão ativado.

Pelos resultados obtidos de residual de cor aparente (5 uC), turbidez (0,26 uT) e absorbância 254nm (0,078) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 13,5 mg Fe³⁺.L⁻¹ na ETAPA C para a ÁGUA I-FASE 1. Ressalta-se que tal dosagem foi obtida para condições críticas de tratamento, aplicando-se 2,0 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio e 5,0 mg.L⁻¹ de carvão ativado em pó.

5.1.3.2. Ensaio Coagulação: Água II-FASE1

A seguir, são apresentados os principais resultados obtidos nos ensaios de coagulação para a Água II-FASE 1. Assim como para a Água I-FASE 1, os parâmetros avaliados foram cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm.

Figura 5.8 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente inicial da Água II-FASE 1 = 398 uC; pH = 7,82

Figura 5.9 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial da Água II-FASE 1 = 25,1 uT; pH = 7,82

Os resultados mostraram que os residuais de turbidez e cor aparente das amostras centrifugadas situaram-se abaixo dos valores máximo permitidos pela legislação (1 uT e 15 uC) aplicando-se respectivamente 10,4 e 14,5 mg Fe³⁺.L⁻¹.

Notou-se também que os residuais de cor aparente e turbidez das amostras centrifugadas foram ligeiramente menores que os das amostras flotadas, o que já era esperado já que a etapa de centrifugação foi adotada com o objetivo de conferir polimento final à água pré-clarificada por flotação. Todavia, desde que aplicadas as dosagens adequadas de coagulante, essas diferenças foram bem pequenas, demonstrando a elevada eficiência do

processo de flotação na clarificação desse tipo de água estudada (água com elevada concentração de algas em suspensão).

Assim como ocorreu com a Água I-FASE 1, observou-se uma relação inversa entre as concentrações de coagulante aplicadas e os valores de absorbância 254nm obtidos tanto para amostras flotadas quanto para as centrifugadas, exceto para a concentração de 20,7 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 5.10). Como era de se esperar, os resultados ainda mostram que as amostras centrifugadas apresentaram valores ligeiramente menores de absorbância 254nm em relação às flotadas.

Figura 5.10 – Residuais de absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas
Absorbância 254nm inicial da Água II-FASE 1 = 0,399

Pelos resultados obtidos de residual cor aparente (8 uC), turbidez (0,26 uT) e absorbância 254nm (0,065) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 14,5 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ na ETAPA C para Água II-FASE 1. Vale ressaltar que tal dosagem foi obtida para condições críticas da sequência de tratamento, ou seja aplicação de 2,0 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ e 5,0 mg $\text{CAP} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.1.4. ETAPA C-FASE 1: Ensaios de Tratabilidade

Na Etapa C estudaram-se 12 combinações diferentes de dosagens de pré-oxidante (KMnO_4), carvão ativado (CAP) e cloro (após a clarificação final) para cada água de estudo. As variáveis avaliadas foram aplicação de permanganato de potássio como pré-oxidante (zero; 1,0 e 2,0 mg.L^{-1}), aplicação de carvão ativado (zero e 5,0 mg.L^{-1}) e aplicação de cloro como pós-oxidante (zero e 3,0 mg.L^{-1}).

O fluxograma de tratamento era composto por pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, adsorção em carvão ativado, floculação, flotação por ar dissolvido, centrifugação e pós-cloração.

Os ensaios foram monitorados pelos parâmetros pH de coagulação, cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, microcistina extracelular, residuais de cloro e manganês e trihalometanos. Visando facilitar a discussão primeiramente são apresentados os resultados da Água I-FASE 1 e em seguida os da Água II-FASE 1.

5.1.4.1. Ensaios de Tratabilidade: Água I-FASE 1

A Água I-FASE 1, continha 1,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e suas principais características eram pH = 7,76; cor aparente = 367 uC; turbidez = 26,0 uT; absorvância 254nm = 0,321. A Tabela 5.2 apresenta os resultados da ETAPA C da FASE 1 para a Água I.

Tabela 5.2 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 1, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}}=15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$)

Parâmetros	Ensaaios											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=5 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=5 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=5 Cl2=3
Dosagem Fe^{3+} (mg.L^{-1})	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
pH Coagulação	6,00	6,00	6,02	6,06	5,98	5,86	6,05	6,12	5,95	5,98	6,04	6,07
Cor Aparente (uC)	2	3	1	2	2	3	2	1	2	1	2	4
Turbidez (uT)	0,10	0,10	0,15	0,13	0,11	0,11	0,10	0,09	0,14	0,07	0,08	0,10
Absorbância 254nm	0,152	0,151	0,105	0,148	0,154	0,178	0,150	0,111	0,177	0,180	0,138	0,128
Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,58	0,56	0,50	0,52	0,93	0,66	0,61	0,63	0,70	0,71	0,68	0,55
Residual Mn (mg.L^{-1})	---	---	---	---	0,03	0,06	0,02	0,02	0,22	0,36	0,12	0,03
Residual Cl_2 (mg.L^{-1})	---	1,42	---	1,80	---	1,41	---	1,42	---	2,86	---	1,80
THM (mg.L^{-1})	<0,001	<0,001	NR	NR	NR	NR	NR	NR	<0,001	<0,001	NR	NR

---: ausente

NR: não realizado

As Figuras 5.11 a 5.16 mostram os resultados de pH de coagulação, cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, residuais de microcistina extracelular, cloro e manganês para as amostras dos ensaios de tratabilidade das 12 combinações estudadas para a Água I-FASE 1.

Figura 5.11 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água I-FASE 1 = 367 uC; pH = 7,76

Figura 5.12 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água I-FASE 1 = 26,0T pH = 7,76

Os resultados de pH obtidos mostraram que a aplicação do pré-oxidante não alterou significativamente os valores de pH e consequentemente não interferiu nos mecanismos de coagulação/floculação.

Pelas Figuras 5.11 e 5.12, vê-se que todas as sequências de tratamento testadas atenderam aos limites preconizados pela Portaria MS 518/2004 para cor aparente (15uC) e turbidez (1uT). As sequências apresentaram remoções de cor aparente superiores a 98,9 % e de turbidez superiores a 99,4%. Apesar de os residuais de cor e turbidez apresentarem pequena variação, observou-se que um ligeiro aumento do valor de cor aparente ao realizar-se pós-cloração.

Figura 5.13– Residuais de absorbância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorbância 254nm inicial Água I-FASE 1 = 0,321

Percebeu-se que a adsorção em carvão ativado em pó produziu residuais de absorbância menores, o que pode estar relacionado à remoção de toxina pelo carvão, uma vez que a estrutura desta possui um anel aromático e diversas ligações insaturadas, as quais são absorvidas no comprimento de onda de 254nm.

Em todas as sequências de tratamento em que aplicou-se cloro (Figura 5.14), obteve-se residuais de cloro superior ao mínimo exigido pela legislação de 0,5 mg.L⁻¹.

Figura 5.14 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade
Água I-FASE 1

Avaliando o consumo do pré-oxidante nas sequências estudadas (Figura 5.15) percebeu-se que nas sequências em que realizou-se pré-oxidação e adsorção os residuais de permanganato de potássio foram menores, indicando que o oxidante pode ter sido adsorvido pelo carvão ativado ou oxidado este. Notou-se que quando aplicou-se 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹ apenas quando associou-se a pré-oxidação com adsorção e pós-cloração atendeu-se ao padrão de aceitação para consumo da Portaria MS 518/2004 (0,1 mg Mn.L⁻¹). Portanto para águas como da Água I-FASE 1, sugere-se a adoção de dosagens de KMnO₄ inferiores à 2,0 mg.L⁻¹.

Figura 5.15 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade
Água I-FASE 1

Visando economia de recursos e visto que o objetivo de tal fase era estudar uma água contendo aproximadamente $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e não valores próximos ao padrão de potabilidade, realizaram-se análises de trihalometanos apenas para as sequências em que aplicou-se 0 e $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$ não associados à adsorção. Os resultados (Tabela 5.2) mostraram que tais sequências apresentaram concentração de trihalometanos menores que $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, atendendo com segurança ao padrão de potabilidade que determina um valor máximo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de trihalometanos total.

Pela Figura 5.16 notou-se que todas as combinações estudadas atenderam ao limite máximo para microcistina extracelular estipulado pela Portaria MS 518/2004 ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$). A clarificação por si só conseguiu uma remoção de microcistina extracelular de 59,4% (1,43 para $0,58 \mu\text{g.L}^{-1}$). A associação da clarificação com a adsorção reduziu levemente os residuais de microcistina extracelular ($0,58$ para $0,50 \mu\text{g.L}^{-1}$). Já a associação da clarificação com a pré-oxidação levou a um aumento dos residuais de microcistina extracelular (de $0,50$ para $0,93$ e $0,70 \mu\text{g.L}^{-1}$ ao aplicar-se $1,0$ e $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$, respectivamente).

Figura 5.16 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água I-FASE 1 = $1,43 \mu\text{g.L}^{-1}$

Ainda, observou-se que as sequências em que realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 5 a 12) apresentaram maiores residuais de microcistina extracelular do que aquelas em que não realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 1 a 4). Isso indica que o pré-oxidante pode ter levado à lise celular, conforme mostrado na Etapa A, quando realizaram-se os ensaios de oxidação.

5.1.4.2. Ensaio de Tratabilidade: Água II-FASE 1

A Água II-FASE 1 apresentou concentração de microcistina extracelular de $1,39 \mu\text{g.L}^{-1}$ e ácido húmico de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, suas principais características eram $\text{pH} = 7,82$; cor aparente = 398 uC; turbidez = 25,1 uT; absorvância 254nm = 0,399.

Foram estudadas 12 combinações diferentes tendo como variáveis aplicação de KMnO_4 , CAP e cloro. Assim tal estudo visou avaliar a influência da matéria orgânica nas sequências de tratamento, bem como a competição desta com a microcistina extracelular. A Tabela 5.3 apresenta os resultados da ETAPA C para a Água II-FASE 1.

Tabela 5.3– Resultados da ETAPA C para a Água II-FASE 1, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$)

Parâmetros	Ensaio											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=5 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=5 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=5 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=5 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=5 Cl2=3
Dosagem Fe^{3+} (mg.L^{-1})	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
pH Coagulação	5,73	5,79	5,82	5,82	5,66	5,78	5,81	5,85	5,78	5,75	5,85	5,90
Cor Aparente (uC)	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	1	2
Turbidez (uT)	0,10	0,16	0,14	0,19	0,09	0,12	0,14	0,15	0,15	0,17	0,14	0,15
Absorbância 254	0,149	0,121	0,138	0,086	0,159	0,134	0,118	0,106	0,182	0,188	0,157	0,157
Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,85	0,83	0,57	0,56	1,20	0,75	0,58	0,63	1,08	0,77	0,70	0,48
Residual Mn (mg.L^{-1})	---	---	---	---	0,01	0,01	0,05	0,03	0,07	0,10	0,09	0,03
Residual Cl_2 (mg.L^{-1})	---	1,98	---	1,85	---	2,19	---	2,21	---	1,77	---	1,92
THM (mg.L^{-1})	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	<0,001	<0,001	NR	NR

---: ausente;

NR: não realizado

As Figuras 5.17 a 5.22 apresentam os resultados de pH de coagulação, cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, microcistina extracelular e residuais de cloro e manganês para as amostras dos ensaios de tratabilidade para a Água II-FASE 1.

Figura 5.17 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água II-FASE 1 = 398 uC; pH = 7,82

Figura 5.18 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água II-FASE 1 = 25,1 uT; pH = 7,82

Pelas Figuras 5.17 e 5.18, observou-se que todas as sequências de tratamento estudadas atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/20054 para cor aparente (15uC) e turbidez (1uT). As sequências apresentaram remoções de cor aparente superiores a 99,5% e de turbidez superiores a 99,2%. Observou-se pelos resultados que o permanganato de potássio

não interferiu nos mecanismos de coagulação/floculação, sendo tal observação confirmada pela pouca variação dos valores de pH e dos residuais de cor e turbidez.

Pela Figura 5.19 observou-se que nos ensaios em que aplicou-se carvão ativado a remoção de absorbância 254nm foi maior, o que provavelmente está relacionado à adsorção das substâncias húmicas e de microcistina extracelular pelo carvão ativado em pó.

Figura 5.19 – Residuais de absorbância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorbância 254nm inicial Água II-FASE 1 = 0,399

Os resultados da Figura 5.20 mostram que em todas as sequências de tratamento às quais aplicou-se cloro os residuais obtidos foram superiores ao limite mínimo exigido pela legislação de 0,5 mg.L⁻¹ de cloro residual livre.

Figura 5.20 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 1

Avaliando os residuais manganês (Figura 5.21), notou-se que o maior residual obtido foi 0,1 mg Mn.L⁻¹ atendendo ao valor máximo permitido de aceitação para consumo da Portaria MS 518/2004.

Figura 5.21 – Residuais manganês dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 1

Os resultados de trihalometanos mostraram que, mesmo com a adição de 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹ na pré-oxidação da Água II-FASE 1, contendo substâncias húmicas, não houve formação desses compostos, pois os resultados apresentaram-se sempre abaixo do limite de detecção do método analítico. Isso demonstra que o permanganato de potássio constitui alternativa segura para a realização de pré-oxidação de águas desse tipo, no que se refere à formação de trihalometanos.

Os resultados de microcistina extracelular (Figura 5.22) mostraram que assim como ocorreu para a Água I-FASE 1, a clarificação unicamente atendeu à legislação, obtendo uma remoção de microcistina extracelular de 38,8% (1,39 para 0,85 µg.L⁻¹). Ainda, ao associar-se a clarificação com a adsorção em CAP houve uma ligeira redução dos residuais de microcistina extracelular (0,58 para 0,50 µg.L⁻¹). Entretanto ao associar-se a clarificação com a pré-

oxidação ocorreu um aumento dos residuais de microcistina extracelular (0,85 para 1,20 e 1,08 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ao aplicar-se 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4\text{.L}^{-1}$, respectivamente).

Figura 5.22 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água II-FASE 1 = 1,39 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Comparando as Figuras 5.16 e 5.22, observou-se que para ambas as águas estudadas a clarificação por si só removeu microcistina extracelular a níveis aceitáveis pela Portaria MS 518/2004. Ainda, o processo de adsorção em CAP levou a uma ligeira redução dos residuais de microcistina extracelular, ao passo que a pré-oxidação levou a um resultado inverso. Observou-se ainda que as únicas sequências que não atenderam à legislação foram aquelas em que associou-se a clarificação com a pré-oxidação para águas que continham substâncias húmicas (Ensaio 5 e 9: Água II-FASE 1). Tal fato pode estar relacionado à demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, consumindo parte do oxidante destinado à oxidação da microcistina extracelular.

5.2. RESULTADOS DA FASE 2

Conforme descrito no capítulo Material e Métodos, na FASE 2 foram estudadas duas águas de estudo: Água I-FASE 2 – contendo 21,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular; Água II-FASE 2 – contendo 21,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e 5,0 mg.L^{-1} de ácido húmico.

Assim como na fase anterior, foram realizadas três etapas de tratamento (A, B e C) para cada água estudada. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos.

5.2.1. Caracterização

As águas de estudo preparadas para a FASE 2 foram preparadas a partir da adição de cultura e extrato de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita. As principais características de tais águas são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Águas I e II

Parâmetros	Água Barra Bonita	Água I FASE 2	Água II FASE 2
Absorbância 254nm	0,153	0,364	0,450
Ácido Húmico (mg.L^{-1})	---	0,0	5,0
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$)	52,9	56,0	57,0
Cor Aparente (uC)	64	419	478
Clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	5,92	372,96	520,96
DQO bruta ($\text{mg O}_2\text{.L}^{-1}$)	39	107	85
Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,11	21,68	21,68
Nitrogênio Total (mg.L^{-1})	9,8	9,8	9,8
Organismos Fitoplantônicos (cel.mL^{-1})	$3,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
pH	7,28	7,27	7,50
SST (mg.L^{-1})	1,4	30,1	40,4
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	21,0	21,0	21,0
Turbidez (uT)	6,98	22,5	23,6

Os resultados de caracterização mostraram um aumento significativo dos valores de absorbância 254nm, cor aparente, clorofila-a, DQO bruta, microcistina extracelular, organismos fitoplanctônicos, SST e turbidez das águas de estudo em comparação à água de Barra Bonita. Tal aumento já era esperado devido ao fato de que as águas de estudo foram obtidas a partir da adição de cultura e extrato de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita.

Percebeu-se também que ambas as águas apresentaram alcalinidade, sendo tal parâmetro importante na sequência de tratamento para evitar que ao adicionar-se coagulante à água não ocorra o deslocamento do pH para valores excessivamente baixos.

5.2.2. ETAPA A-FASE 2: Ensaio de Oxidação

Na ETAPA A da pesquisa, realizaram-se ensaios de oxidação visando avaliar a demanda do oxidante aplicado nas águas estudadas. A seguir, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de oxidação da Água I-FASE 2 (21,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular) e da Água II-FASE 2 (21,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e 5,0 mg.L^{-1} de ácido húmico).

Os resultados dos ensaios de oxidação (Figura 5.23) mostraram que o consumo total de KMnO_4 aumentou, não proporcionalmente, conforme aumentou-se a dosagem inicial de oxidante aplicada. Considerando a cinética das reações, tal comportamento já era esperado, uma vez que quanto maior a concentração dos reagentes, maior o número de colisões e consequentemente maior a velocidade de reação. Ainda, o aumento do consumo de KMnO_4 pode estar associado à lise celular com consequente liberação de toxina e material intracelular ao meio, o que implica em maior demanda de oxidante para degradação de tal material.

Passados os 60 minutos de oxidação, o consumo total de oxidante quando aplicou-se inicialmente 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ foi, respectivamente, 0,58 e 0,82 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ para a Água I-FASE 2 e 0,69 e 1,32 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$. Tais resultados mostram que a Água II-FASE 2, que possuía substâncias húmicas, demandou mais oxidante que a Água I-FASE 1.

Figura 5.23 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo.

Com relação à oxidação da microcistina pelo permanganato de potássio, percebeu-se que para ambas as águas e concentrações estudadas (Figura 5.24) ocorreu um aumento da concentração de microcistina extracelular no primeiro minuto de oxidação e que passados 60 minutos de oxidação os residuais de microcistina extracelular se reduziram. Tal comportamento muito provavelmente está relacionado à lise celular logo após a adição de oxidante com consequente aumento da concentração de microcistina extracelular e à subsequente oxidação dessa microcistina com consequente diminuição da concentração de toxina extracelular.

Notou-se que para ambas as águas estudadas, mesmo após os 60 minutos de oxidação os valores de microcistina extracelular ainda estão muito acima do padrão exigido pela

Portaria MS 518/2004 de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mostrando a importância de tratamentos complementares visando à remoção de microcistina.

Figura 5.24 – Oxidação de microcistina ao longo do tempo.

Os resultados ainda mostraram que, no primeiro minuto de oxidação, os residuais de microcistina extracelular foram menores para a Água II-FASE 2, o que pode estar associado à uma demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, impedindo que parte das células fossem lisadas e consequentemente liberassem toxina ao meio. Ou ainda, tais resultados podem sugerir uma possível adsorção da microcistina extracelular pelas substâncias húmicas.

5.2.3. ETAPA B-FASE 2: Ensaio de Coagulação

Na presente etapa realizaram-se estudos visando obter a dosagem mais adequada de coagulante para as Águas I e II-FASE 2. A seguir são apresentados os resultados obtidos de cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas para as Águas I e II-FASE 2, bem como a dosagem considerada mais adequada para ser usada na etapa seguinte.

5.2.3.1. Ensaios de Coagulação: Água I-FASE 2

A seguir são apresentados os resultados de cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorvância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas da Água I-FASE 2.

Figura 5.25 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente inicial Água I-FASE 2 = 419 uC; pH = 7,27

Figura 5.26 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial da Água I-FASE 2 = 22,5 uT; pH = 7,27

Os resultados de pH de coagulação indicaram uma relação inversamente proporcional entre a concentração de coagulante aplicada e o pH de coagulação. Ressalta-se que os valores de pH, ao dosar-se 18,6 e 20,7 mg Fe³⁺.L⁻¹ foram descartados por divergirem dos demais resultados.

Os resultados de cor aparente das amostras centrifugadas (Figura 5.25) mostraram que apenas quando se dosou coagulante na faixa entre 10,4 e 12,4 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, os residuais de cor aparente atenderam ao valor máximo estipulado pela Portaria MS 518/2004. Já para as análises de turbidez, a partir da dosagem de 8,3 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ os residuais das amostras centrifugadas já atenderam ao limite máximo de 1 uT.

Observando os resultados de absorvância 254nm (Figura 5.27) percebeu-se que para a dosagem de 6,2 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, o valor de absorvância 254nm para a amostra flotada foi maior que o da água de estudo, o que pode estar relacionado à presença do carvão ativado. Ainda dos resultados de absorvância 254nm, vê-se que as amostras centrifugadas apresentaram valores de absorvância 254nm iguais ou inferiores aos das amostras flotadas, evidenciando a remoção de matéria orgânica pelo processo de flotação quando se otimiza a coagulação/floculação.

Figura 5.28 – Residuais de absorvância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas.
Absorbância 254nm inicial da Água I-FASE 2 = 0,364

Pelos resultados obtidos de residual de cor aparente (13 uC), turbidez (0,22 uT) e absorvância 254nm (0,057) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 10,4 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ na

ETAPA C-FASE 2. Ressalta-se que a dosagem foi obtida para condições críticas da sequência de tratamento, ou seja aplicação de $2 \text{ mg KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ e $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de carvão ativado em pó.

5.2.3.2. Ensaios de Coagulação: Água II-FASE 2

A seguir são apresentados os principais resultados obtidos dos ensaios de coagulação para a Água II-FASE 2. Assim como a primeira água, os parâmetros avaliados foram cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm.

Figura 5.28 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente inicial da Água II-FASE 2 = 478 uC; pH = 7,50

Figura 5.29 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial Água II-FASE 2 = 23,6 uT; pH = 7,50

Assim como observado para a Água I-FASE 2, os resultados de pH de coagulação apresentaram uma relação inversamente proporcional com a dosagem de coagulante aplicada.

Os resultados de cor aparente (Figura 5.28) mostraram que as amostras centrifugadas apresentaram residuais de cor aparente inferiores a 15 uC a partir da dosagem de coagulante de 12,4 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$. Já para as análises de turbidez, as amostras centrifugas apresentaram residuais de turbidez abaixo do preconizado pela legislação (1 uT), a partir da dosagem de 10,4 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os resultados de absorbância 254nm (Figura 5.30) mostraram que para a dosagem de 6,2 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, o valor de absorbância 254nm para a amostra flotada foi maior que o da água de estudo. Notou-se, ainda, que as amostras centrifugadas apresentaram valores de absorbância ligeiramente inferiores aos das amostras flotadas, evidenciando a remoção de matéria orgânica adicional pelo processo de centrifugação, aqui adotado como polimento final de água (simulação da filtração em sistemas em escala real).

Figura 5.30 – Residuais de absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas
Absorbância 254nm inicial da Água II-FASE 2 = 0,450; pH = 7,50

Pelos resultados obtidos de residual de cor aparente (12 uC), turbidez (0,39 uT) e absorvância 254nm (0,057) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 12,4 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ na próxima etapa. Vale ressaltar que tal dosagem foi obtida para condições críticas da sequência de tratamento, ou seja aplicação de 2 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ e 20 mg $\text{CAP} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.2.4. ETAPA C-FASE 2: Ensaios de Tratabilidade

Na Etapa C estudaram-se 12 combinações diferentes de tratamento para cada água de estudo. As variáveis avaliadas foram aplicação de permanganato de potássio como pré-oxidante (zero; 1,0 e 2,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), aplicação de carvão ativado (zero e 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e aplicação de cloro como pós-oxidante (zero e 3,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O fluxograma de tratamento das sequências estudadas era composto por: pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, adsorção em carvão ativado, floculação, flotação por ar dissolvido, centrifugação e pós-cloração.

Os ensaios foram monitorados pelos parâmetros pH de coagulação, cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, microcistina extracelular, residuais de cloro e manganês e trihalometanos. Visando facilitar a discussão primeiramente são apresentados os resultados da FASE 2 para a Água I e em seguida os da Água II.

5.2.4.1. Ensaios de Tratabilidade: Água I-FASE 2

A Água I-FASE 2, conforme citado anteriormente, continha 21,68 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de microcistina extracelular e suas principais características eram pH = 7,27; cor aparente = 419 uC; turbidez = 22,5 uT; absorvância 254nm = 0,364. A Tabela 5.5 apresenta os resultados da ETAPA C da FASE 2 para a Água I.

Tabela 5.5 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 2, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$)

Ensaio												
Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Dosagem de Fe^{3+} (mg.L^{-1})	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$
	CAP=0	CAP=0	CAP=20	CAP=20	CAP=0	CAP=0	CAP=20	CAP=20	CAP=0	CAP=0	CAP=20	CAP=20
	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3
pH Coagulação	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
Cor Aparente (uC)	6,27	6,19	6,41	6,31	6,21	6,23	6,29	6,23	6,21	6,25	6,27	6,28
Turbidez (uT)	4	4	6	6	3	3	5	4	3	3	6	5
Absorbância 254nm	0,26	0,20	0,20	0,27	0,18	0,20	0,21	0,41	0,34	0,17	0,27	0,21
Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,148	0,073	0,086	0,087	0,089	0,073	0,050	0,050	0,073	0,055	0,058	0,067
Residual Mn (mg.L^{-1})	5,79	2,06	1,78	1,30	1,55	0,58	0,15	0,30	0,55	0,14	0,16	0,14
Residual Cl_2 (mg.L^{-1})	---	---	---	---	0,06	0,06	0,02	0,03	0,21	0,19	0,04	0,05
THM (mg.L^{-1})	---	1,32	---	1,33	---	1,51	---	1,63	---	1,57	---	1,43
---	<0,001	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001

---: ausente

NR: não realizado

As Figuras 5.31 a 5.36 mostram os resultados de pH de coagulação, residuais de cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, cloro, manganês e microcistina extracelular para as amostras dos ensaios de tratabilidade das 12 combinações estudadas para a Água I-FASE 2.

Figura 5.31 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água I-FASE 2 = 419 uC; pH = 7,27

Figura 5.32 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água I-FASE 2 = 22,5 uT; pH = 7,27.

Pela Figura 5.31, vê-se que todas as sequências de tratamento testadas atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 de 15 uC para cor aparente. Percebeu-se que a aplicação de carvão ativado em pó conferiu um leve aumento dos residuais de cor aparente, o que pode estar associado aos residuais de carvão.

Com relação ao parâmetro turbidez (Figura 5.32), todas as sequências de tratamento testadas também atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 (1uT), e obtiveram eficiência de remoção superior a 98,2%. Os resultados ainda se adequam às recomendações de tal portaria quanto à remoção de enterovírus, cistos de *Giardia spp* e o oocistos de *Cryptosporidium sp.* (valores de turbidez inferiores a 0,5 uT).

Os resultados de absorvância 254nm das sequências estudadas (Figura 5.33) mostraram uma redução desses valores entre 59,3 e 86,2%. Percebe-se também que a aplicação de carvão ativado pode trazer melhorias de até 41,9%, o que pode estar relacionado à remoção de toxina e de outras substâncias orgânicas pelo carvão.

Figura 5.33 – Residuais de absorvância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorbância 254nm inicial da Água I-FASE 2 = 0,364

Os resultados dos residuais de cloro livre (Figura 5.34) das sequências em que realizou-se a pós-cloração, foram superiores ao mínimo exigido pela legislação de 0,5 mg.L⁻¹.

Figura 5.34 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade
Água I-FASE 2

Avaliando o consumo do pré-oxidante nas sequências estudadas (Figura 5.35) percebeu-se que quando associou-se a pré-oxidação à adsorção os residuais manganês foram menores, indicando que possivelmente parcela do oxidante foi adsorvida pelo carvão ativado ou oxidou este. Notou-se, ainda, que as sequências em que aplicou-se 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹ e não realizou-se adsorção, apresentaram residual de manganês superior ao padrão de aceitação para consumo humano de 0,1 mg Mn.L⁻¹, o que poderia inviabilizar a aplicação de tal concentração de oxidante em águas com características semelhantes à estudada. Seria interessante que, nesses casos, fossem aplicadas dosagens de KMnO₄ de até 1,0 mg.L⁻¹, quando não se tem aplicação de CAP.

Figura 5.35 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade
Água I-FASE 2

Os resultados de trihalometanos mostraram que, mesmo quando dosou-se 2,0 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ e realizou-se a pós-cloração com 3,0 mg $\text{Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$, as concentrações finais de trihalometanos foram menores que $0,001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, atendendo com segurança ao padrão de potabilidade. Isso demonstra que para águas como as aqui estudadas, o permanganato de potássio constitui uma alternativa segura para a pré-oxidação no que se refere à formação de trihalometanos.

Os resultados de microcistina extracelular (Figura 5.36) mostraram que apenas as sequências de tratamento em que não realizou-se a pré-oxidação (ensaios 1 a 4) e a sequência em que aplicou-se $1,0\text{ mg KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ (ensaio 5) não atenderam ao padrão de potabilidade estipulado pela Portaria MS 518/2004 para concentração máxima de microcistina ($1,0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). As demais sequências atenderam ao padrão de potabilidade.

Figura 5.36 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água I-FASE 2 = 21,68 µg.L⁻¹

Observou-se o processo de clarificação - sem aplicação de oxidantes e carvão ativado em pó (ensaio 1) - conseguiu remoção de toxina de 73,3%, entretanto tal remoção não foi suficiente para atender ao padrão de potabilidade. Avaliando o processo de adsorção, observou-se que ao associar-se este processo à clarificação ocorreu uma redução de cerca de 69,3% dos residuais de microcistina extracelular, demonstrando que o carvão ativado adsorveu a microcistina em solução.

Ao associar-se pré-oxidação com a clarificação, obteve-se melhorias da ordem de 73,2% e 90,5% ao dosar-se, respectivamente, 1,0 e 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹. Notou-se também que ao associar-se a clarificação com a pré-oxidação, dosando-se 1,0 ou 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹, e com a pós-oxidação com 3,0 mg Cl₂.L⁻¹ já foi suficiente para se atingir concentração de microcistina extracelular menor que 0,6 µg.L⁻¹. Ainda, dosando-se 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹ e associando-se à clarificação, conseguiu-se residual de microcistina extracelular inferior a 0,6 µg.L⁻¹, mesmo sem aplicar carvão ativado ou cloro.

5.2.4.2 Ensaio de Tratabilidade: Água II-FASE 2

A Água II-FASE 2, conforme citado anteriormente, apresentou uma concentração de microcistina extracelular de $21,68 \mu\text{g L}^{-1}$ e ácido húmico de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, suas principais características eram $\text{pH} = 7,50$; cor aparente = 478 uC; turbidez = 23,6 uT; absorvância 254nm = 0,450.

Estudaram-se 12 sequências de tratamento, tendo como variantes a aplicação de permanganato de potássio, carvão ativado em pó e cloro. Assim tal estudo visou avaliar a influência da matéria orgânica nas sequências de tratamento, bem como a competição desta com a microcistina extracelular. A Tabela 5.6 apresenta os resultados da ETAPA C para a Água II-FASE 2.

Tabela 5.6 – Resultados da Etapa C para Água II-FASE 2, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).

Parâmetros	Ensaios											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=20 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=20 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=20 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=20 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=20 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=20 Cl2=3
Dosagem Fe^{3+} (mg.L ⁻¹)	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4
pH Coagulação	6,06	6,04	6,01	6,01	6,15	6,07	6,17	6,16	6,27	6,26	6,14	6,13
Cor Aparente (uC)	3	3	3	3	3	3	4	4	4	3	5	3
Turbidez (uT)	0,27	0,19	0,14	0,23	0,14	0,15	0,25	0,49	0,31	0,24	0,21	0,30
Absorbância 254nm	0,111	0,104	0,078	0,042	0,096	0,081	0,095	0,056	0,080	0,073	0,036	0,057
Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)	2,07	1,62	0,35	0,17	0,86	0,55	0,36	0,27	1,02	0,75	0,69	0,16
Residual Mn (mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	0,01	0,02	0,03	0,02	0,11	0,12	0,05	0,03
Residual Cl ₂ (mg.L ⁻¹)	---	2,28	---	2,28	---	1,86	---	2,31	---	2,39	---	2,41
THM (mg.L ⁻¹)	<0,001	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001

---: ausente;

NR: não realizado

As Figuras 5.37 a 5.42 mostram, os resultados de pH de coagulação, cor aparente, turbidez, absorvância 254nm, microcistina extracelular e residuais de cloro e manganês para as amostras dos ensaios de tratabilidade para a Água II-FASE

Figura 5.37 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água II-FASE 2 = 478 uC; pH = 7,50

Figura 5.38– Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água II-FASE 2 = 23,6 uT; pH = 7,50

Assim como nos outros ensaios, os resultados de pH de coagulação não variaram significativamente, indicando que o permanganato de potássio não influenciou nos valores deste, e consequentemente não interferiu nos mecanismos de coagulação/floculação.

Os resultados de cor aparente mostraram que todas as sequências de tratamento

testadas (Figura 5.37) atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 (15uC), conseguindo remoções superiores a 98,7%.

O parâmetro turbidez (Figura 5.38) apresentou eficiência de remoção da ordem de 97,9 a 99,4% (residuais de turbidez entre 0,14 e 0,49 uT), mostrando que todas as sequências de tratamento testadas atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 de 1uT para águas de abastecimento. Os resultados ainda se adequam às recomendações de tal Portaria quanto à remoção de enterovírus, cistos de *Giardia spp* e oocistos de *Cryptosporidium sp.* (valores de turbidez inferiores a 0,5uT).

Os resultados mostraram (Figura 5.39) que de remoção de absorvância 254nm para a Água II-FASE 2 variou de 75,3 a 92,0% para as sequências de tratamento estudadas. A adsorção e pós-cloração promoveram maiores remoções de absorvância em comparação àquelas sequências em que não realizou-se tais processos. Tais resultados podem estar relacionados à oxidação e adsorção de substâncias húmicas e microcistina extracelular presente na água .

Figura 5.39 – Residuais de absorvância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorvância 254nm inicial Água II-FASE 2 = 0,450

Os residuais de cloro (Figura 5.40) mostraram que, em todas as sequências de tratamento às quais aplicou-se cloro, os residuais obtidos foram superiores ao limite mínimo exigido pela legislação ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Percebeu-se também que a adsorção em carvão ativado implicou em residuais de cloro livre maiores ou iguais às sequências em que não aplicou-se carvão ativado. Tal comportamento pode estar relacionado à adsorção da microcistina extracelular, das substâncias húmicas e outras substâncias orgânicas pelo carvão ativado, implicando em um menor consumo de cloro, como desinfetante final na sequência de tratamento.

Figura 5.40 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 2

Pela Figura 5.41, observou-se que nas sequências em que aplicou-se $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$ e não realizou-se adsorção os residuais de manganês foram superiores ao padrão de aceitação para consumo humano de $0,1 \text{ mg Mn.L}^{-1}$. Entretanto, comparando as águas estudadas, percebeu-se que os residuais de manganês para a Água I-FASE 2 foram maiores que os da Água II-FASE 2, evidenciando a interferência positiva da presença de substâncias húmicas. Talvez tenha ocorrido complexação de parcela de manganês com moléculas de substâncias

húmicas, e estas foram removidas nas etapas de coagulação, floculação, flotação e centrifugação.

Figura 5.41 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 2

Os resultados de trihalometanos (Tabela 5.6) mostraram que todas as sequências em que realizou-se a pós-cloração atenderam seguramente (residuais de THMS < 0,001 mg.L⁻¹) ao padrão de potabilidade que determina um valor máximo de 0,1 de trihalometanos total.

Os resultados de microcistina extracelular (Figura 5.42) mostraram que a clarificação – Ensaio 1 – conseguiu uma remoção de 90,5%, entretanto o residual de microcistina extracelular ainda está acima do que determina o padrão de potabilidade. Ainda os Ensaios 2 e 9 – aqueles em que associou-se a clarificação com a pós-cloração com 3,0 mg Cl₂.L⁻¹ e com a pré-oxidação com 2,0 mg KMnO₄.L⁻¹, não atenderam ao estipulado pela Portaria MS 518/2004 de 1,0 µg.L⁻¹ de microcistina.

Os resultados ainda mostraram que o processo de adsorção removeu parcelas significativas de toxina, obtendo melhorias de até 83,1% conforme observado ao comparar os residuais dos Ensaios 1 (2,07 µg.L⁻¹) ao 3 (0,35 µg.L⁻¹). Ainda, ao associar-se a pré-oxidação

com a clarificação obteve-se melhorias de remoção superiores à 50% (2,07 para 0,86 e 1,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$ quando dosou-se 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4.\text{L}^{-1}$).

Figura 5.42 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água II-FASE 2 = 21,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Considerando apenas a remoção de microcistina extracelular, os resultados mostraram que apenas a aplicação de carvão ativado seria suficiente para remover microcistina, a níveis aceitáveis para consumo, em águas com as características da Água II-FASE 2, não sendo necessário realizar a pré-oxidação com permanganato de potássio. Entretanto, o KMnO_4 se aplicado na dosagem correta e associado à pós-cloração também é capaz de promover remoções que atendem com maior segurança ao padrão de potabilidade, bem como controlar o crescimento de algas nas estações de tratamento água. Além disso, destaca-se o fato de que ao realizar-se a pré-oxidação com permanganato de potássio em substituição ao cloro, não ocorreu a formação de THMs em concentrações detectáveis pelo método analítico empregado.

Comparando as Figuras 5.36 e 5.42, observa-se que os residuais de microcistina extracelular foram menores para Água II-FASE 2 nas sequências de tratamento em que não realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 1 a 4) e naquelas em que realizou-se a pré-oxidação com

1,0 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ (Ensaio 5 a 9). Tais resultados podem estar associados à uma possível adsorção da microcistina extracelular pelas substâncias húmicas (Ensaio 1 a 4) ou à demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, impedindo que parte das células fossem lisadas e consequentemente liberassem toxina ao meio (Ensaio 5 a 9).

Constatou-se também que para as Águas I e II-FASE 2 por mais que se associasse processos, sempre persistiu um residual de microcistina extracelular (Água I-FASE 2: 0,14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e Água II-FASE 2: 0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Isso demonstra a importância de se fazer testes de toxicidade crônica em águas destinadas ao consumo humano, visando avaliar o efeito da exposição de tal toxina ao longo dos anos.

5.3. RESULTADOS DA FASE 3

Na FASE 3 da pesquisa foram estudadas duas águas de estudo: Água I-FASE 3 – contendo 64,14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de microcistina extracelular; Água II-FASE 3 – contendo 64,14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de microcistina extracelular e 5,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido húmico.

Para cada água de estudo foram realizadas três etapas de tratamento: ETAPA A – ensaios de oxidação; ETAPA B – ensaios de coagulação e ETAPA C – ensaios de tratabilidade. A seguir são apresentados separadamente os resultados de cada etapa.

5.3.1. Caracterização

As águas de estudo preparadas para FASE 3 foram preparadas a partir da adição de cultura e extrato de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita. As características de tais águas são apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Caracterização da Água de Barra Bonita e das Águas I e II

Parâmetros	Água Barra Bonita	Água I FASE 3	Água II FASE 3
Absorbância 254nm	0,145	0,398	0,509
Ácido Húmico (mg.L ⁻¹)	---	0,0	5,0
Alcalinidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	57,52	58,55	53,41
Cor Aparente (uC)	82	>500	> 500
Clorofila-a (µg.L ⁻¹)	48,84	426,24	526,88
DQO bruta (mg.L ⁻¹ O ₂)	89	156	154
Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)	0,17	64,14	64,14
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	7,6	8,8	8,9
Organismos Fitoplanctônicos (cel.mL ⁻¹)	4,2*10 ⁴	2,5*10 ⁶	2,2*10 ⁶
pH	7,32	7,28	7,52
SST (mg.L ⁻¹)	6,45	43,3	43,2
Temperatura (°C)	19,5	21,0	21,5
Turbidez (uT)	8,57	27,7	28,9

Os resultados de caracterização mostraram um aumento significativo dos valores de absorbância 254nm, organismos fitoplanctônicos, cor aparente, clorofila-a, DQO bruta, microcistina extracelular, SST e turbidez das águas de estudo em comparação à água de Barra Bonita. O que já era esperado já as águas de estudo foram obtidas a partir da adição de cultura e extrato de *Microcystis sp.* à água coletada em Barra Bonita.

Ambas as águas apresentaram alcalinidade, sendo tal parâmetro fundamental na sequência de tratamento para evitar que ao adicionar-se coagulante à água não ocorra o deslocamento do pH para valores excessivamente baixos.

Devido à uma limitação do aparelho de leitura, cujo valor máximo de leitura era de 500 uC, uma comparação entre os valores de cor aparente das Águas I e II, não pôde ser realizada.

5.3.2. ETAPA A-FASE 3: Ensaios de Oxidação

Na ETAPA A-FASE 3 realizaram-se ensaios de oxidação visando avaliar a demanda de oxidante (permanganato de potássio de potássio) pelas águas estudadas. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos dos ensaios de oxidação da Água I-FASE 3 ($64,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular) e da Água II-FASE 3 ($64,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico).

Os resultados dos ensaios de oxidação (Figura 5.43) mostraram que o consumo total de KMnO_4 aumentou, não proporcionalmente, conforme aumentou-se a dosagem inicial de oxidante aplicada. Considerando a cinética das reações, tal comportamento já era esperado, uma vez que quanto maior a concentração dos reagentes, maior o número de colisões e consequentemente maior a velocidade de reação. Ainda, o aumento do consumo de KMnO_4 pode estar associado à lise celular com consequente liberação de toxina e material intracelular ao meio, o que implica em maior demanda de oxidante para degradação de tal material.

Figura 5.43 – Demanda de permanganato de potássio ao longo do tempo.

Passados os 60 minutos de oxidação, o consumo total de oxidante quando aplicou-se inicialmente 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ de foi, respectivamente, 0,95 e 1,14 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ para a Água I-FASE 3 e 0,98 e 1,63 mg $\text{KMnO}_4\cdot\text{L}^{-1}$ para a Água II-FASE 3. Assim como observado nas fases anteriores a Água II-FASE 3, que continha substâncias húmicas, apresentou uma maior demanda de permanganato de potássio.

Com relação à oxidação da microcistina pelo permanganato de potássio (Figura 5.44), notou-se que para ambas as águas e concentrações estudadas ocorreu um aumento da concentração de microcistina extracelular nos primeiros segundos de oxidação, o que provavelmente deve-se ao rompimento das células.

Notou-se também, ao fim do ensaio de oxidação, a concentração de microcistina extracelular diminuiu comprovando o efeito oxidativo do permanganato de potássio. Entretanto, mesmo após os 60 minutos de oxidação os valores de microcistina extracelular ainda estavam muito acima do padrão exigido pela Portaria MS 518/2004 de $1,0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando a importância de tratamentos complementares visando à remoção de microcistina.

Figura 5.44 – Oxidação de microcistina ao longo do tempo.

Ao contrário do que ocorreu nas demais fases, no primeiro minuto de oxidação os residuais de microcistina extracelular da Água II-FASE 3 foram superiores aos da Água I-FASE 3. Demonstrando que em águas com concentrações elevadas de microcistina extracelular a presença de substâncias húmicas prejudicou sensivelmente a oxidação da toxina, ao competir com esta pelo oxidante.

5.3.3. ETAPA B-FASE 3: Ensaios de Coagulação

Na presente etapa realizaram-se ensaios visando obter a dosagem mais adequada de coagulante, tanto para Água I-FASE 3 quanto para a Água II-FASE 3. Os parâmetros analisados foram cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm.

5.4.3.1. Ensaios de Escolha da Dosagem Ótima de Coagulante:Água I-FASE 3

Apresenta-se a seguir, os resultados de cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas da Água I-FASE 3, bem como a dosagem considerada mais adequada para ser usada na etapa seguinte.

Figura 5.45 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente inicial Água I-FASE 3 >500 uC; pH = 7,28.

Figura 5.46 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial Água I-FASE 3 = 27,7 uT; pH = 7,28

Comparando as Figuras 5.45 e 5.46, percebeu-se um comportamento semelhante para as análises de turbidez e cor aparente. Para as amostras centrifugadas, com dosagens a partir de 14,5 mg Fe³⁺.L⁻¹ os residuais de turbidez e cor aparente situaram-se abaixo dos preconizados pela legislação (1,0 uT e 15 uC).

Figura 5.47 – Residuais de absorvância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas
Absorvância 254nm inicial da Água I-FASE 3 = 0,398

Pela Figura 5.47, percebeu-se que um aumento dos valores de absorvância 254nm para as concentrações de 8,3 e 10,4 mg Fe³⁺.L⁻¹. Tal aumento pode estar relacionado à presença do

carvão ativado. Para todas as dosagens observou-se, também, uma relação inversa entre as concentrações de coagulante aplicadas e os valores de absorbância obtidos.

Pelos resultados obtidos de residual de cor aparente (9 uC), turbidez (0,46 uT) e absorbância 254nm (0.051) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 15,5 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ na ETAPA C-FASE 3 para a Água I. Vale ressaltar que tal dosagem foi obtida para condições críticas da sequência de tratamento, ou seja aplicação de 2,0 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio e 60,0 mg.L⁻¹ de carvão ativado em pó.

5.3.3.2. Ensaio de Coagulação: Água II-FASE 3

A seguir são apresentados os principais resultados obtidos dos ensaios de coagulação para a Água II-FASE 3. Assim como a primeira água, os parâmetros avaliados foram cor aparente, turbidez, pH de coagulação e absorbância 254nm.

Figura 5.48 – Residuais de cor aparente das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Cor aparente da Água II-FASE 3 >500 uC; pH = 7,52

Figura 5.49 – Residuais de turbidez das amostras flotadas e centrifugadas e pH de coagulação
Turbidez inicial Água II-FASE 3 = 28,9 uT; pH = 7,52

Assim como ocorreu com a Água I-FASE 3, os valores de pH diminuíram à medida que aumentou-se a dosagem de coagulante. Comparando as Figuras 5.48 e 5.49, percebeu-se um comportamento semelhante para as análises de turbidez e cor aparente. Para as amostras centrifugadas, com dosagens a partir de 16,6 mg Fe³⁺.L⁻¹ os residuais de turbidez e cor aparente situaram-se abaixo dos limites estabelecidos pela legislação de 1 uT e 15 uC.

Figura 5.50 – Residuais de absorbância 254nm das amostras flotadas e centrifugadas
Absorbância 254nm inicial da Água II-FASE 3 = 0,509;

Pela Figura 5.50, verificou-se que um aumento dos valores de absorbância das amostras flotadas para a concentrações de 10,4 mg Fe³⁺.L⁻¹, o que provavelmente está

relacionado à presença do carvão ativado. Ainda, para todas as dosagens testadas, as amostras centrifugadas apresentaram menores valores de absorbância em relação às amostras flotadas.

Pelos resultados obtidos de residual de cor aparente (8 uC), turbidez (0,33 uT) e absorbância 254nm (0,043) das amostras centrifugadas, optou-se por dosar 16,6 mg $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ na próxima etapa. Vale ressaltar que tal dosagem foi obtida para condições críticas da sequência de tratamento, ou seja aplicação de 2,0 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ e 60 mg $\text{CAP} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.3.4. ETAPA C-FASE 3: Ensaios de Tratabilidade

Na terceira etapa realizaram-se os ensaios de tratabilidade avaliando 12 combinações diferentes de dosagens de pré-oxidante (KMnO_4), carvão ativado (CAP) e cloro (após a clarificação da água) para cada água de estudo. O fluxograma realizado era composto por: pré-oxidação (zero; 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$), coagulação, adsorção (zero e 60 mg $\text{CAP} \cdot \text{L}^{-1}$), floculação, flotação por ar dissolvido, centrifugação e pós-cloração (zero e 3,0 mg $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

Os ensaios foram monitorados pelos parâmetros cor aparente, turbidez, pH de coagulação, absorbância 254nm, microcistina extracelular, residuais de cloro e manganês e trihalometanos. Visando facilitar a discussão primeiramente são apresentados os resultados da Água I-FASE 3 e em seguida os da Água II-FASE 3

5.3.4.1. Ensaios de Tratabilidade:Água I-FASE 3

A Água I-FASE 3 continha 64,14 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de microcistina extracelular e suas características eram pH = 7,28; cor aparente > 500 uC; turbidez = 27,7 uT; absorbância 254nm = 0,398. A Tabela 5.8 apresenta os resultados da ETAPA C para a Água I-FASE 3.

Tabela 5.8 – Resultados da ETAPA C para Água I-FASE 3, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 20\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).

Ensaaios													
Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Dosagem Fe^{3+} (mg.L^{-1})	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=0$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=1$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$	$\text{KMnO}_4=2$	
	CAP=0	CAP=0	CAP=60	CAP=60	CAP=0	CAP=0	CAP=60	CAP=60	CAP=0	CAP=0	CAP=60	CAP=60	
	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	Cl2=0	Cl2=3	
pH Coagulação	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	
Cor Aparente (uC)	5,90	5,93	5,96	6,00	5,90	5,89	6,04	6,00	5,94	5,94	6,10	6,12	
Turbidez (uT)	2	1	10	10	2	1	7	9	4	1	5	6	
Absorbância 254nm	0,36	0,18	0,44	0,48	0,16	0,16	0,44	0,37	0,21	0,15	0,48	0,34	
Microcistina Extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,154	0,115	0,108	0,070	0,112	0,131	0,096	0,094	0,103	0,165	0,081	0,076	
	16,77	2,58	2,09	0,63	13,55	3,88	3,07	0,71	3,86	3,83	1,05	0,88	
Residual Mn (mg.L^{-1})	---	---	---	---	0,01	0,03	0,04	0,09	0,04	0,07	0,05	0,08	
Residual Cl_2 (mg.L^{-1})	---	2,16	---	2,08	---	1,94	---	2,20	---	1,82	---	2,12	
THM (mg.L^{-1})	<0,001	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	

---: ausente

NR: não realizado

As Figuras 5.51 a 5.56 mostram os resultados pH de coagulação, residuais de cor aparente, turbidez, absorbância 254nm, cloro, manganês e microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade das 12 sequências estudadas para a Água I-FASE 3.

Figura 5.51– Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água I-FASE 3 >500 uC; pH = 7,28

Figura 5.52– Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água I-FASE 3 = 27,7 uT.

Os resultados de pH de coagulação tiveram pouca variação para as combinações estudadas, indicando que o pré-oxidante estudado, não interferiu nos valores de pH.

Pela Figura 5.51, observou-se que todas as combinações testadas atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 de 15uC para cor aparente. Percebeu-se também que

a aplicação de carvão ativado em pó conferiu maiores residuais de cor aparente, o que pode estar associado aos de residuais de carvão.

Com relação ao parâmetro turbidez (Figura 5.52), todas as sequências de tratamento testadas também atenderam ao padrão de potabilidade do Ministério da Saúde (1uT), sendo que a eficiência de remoção variou entre 98,3% e 99,5%. Os resultados também se adequam às recomendações da Portaria (valores de turbidez inferiores a 0,5uT) quanto à remoção de enterovírus, cistos de *Giardia spp* e oocistos de *Cryptosporidium sp*.

Os resultados apresentados na Figura 5.53, mostraram que nos ensaios aos quais aplicou-se carvão ativado a remoção de absorbância 254nm foi maior, o que pode estar relacionado à remoção de toxina e outras substâncias orgânicas pelo carvão, uma vez que a estrutura desta possui um anel aromático e diversas ligações insaturadas, as quais são absorvidas no comprimento de onda de 254nm.

Figura 5.53 – Residuais de absorbância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorbância 254nm inicial Água I-FASE 3 = 0,398

Em todas as sequências de tratamento em que aplicou-se cloro, obteve-se um residual de cloro superior ao mínimo exigido pela legislação de 0,5 mg.L⁻¹. Pela Figura 5.54, vê-se que nas sequências em que não realizou-se a adsorção, o consumo de cloro é diretamente

proporcional à concentração de permanganato de potássio aplicada, tal relação possivelmente deve-se à oxidação da microcistina extracelular proveniente da lise celular provocada pelo pré-oxidante.

Figura 5.54 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade Água I-FASE 3

Avaliando o consumo do pré-oxidante (Figura 5.55) percebeu-se nas sequências em que associou-se a pré-oxidação à pós-oxidação, os residuais de manganês foram maiores, indicando uma ação conjunta dos oxidantes no tratamento. Todas as sequências atenderam ao padrão de aceitação para consumo humano da Portaria MS 518/2004 (0,1 mg Mn.L⁻¹).

Figura 5.55 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade Água I-FASE 3

As análises de trihalometanos mostraram que todas as sequências atenderam seguramente ao padrão de potabilidade que determina um valor máximo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os resultados de microcistina extracelular (Figura 5.56) mostraram que apenas as sequências de tratamento às quais aplicou-se $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carvão ativado em pó associado à pós cloração com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (Ensaio 4, 8 e 12) atenderam ao padrão de potabilidade estipulado pela Portaria MS 518/2004 ($1,0 \text{ µg.L}^{-1}$). Ao avaliar tais ensaios, constatou-se que a adição de permanganato de potássio levou a um leve aumento dos valores de microcistina extracelular presentes nas amostras obtendo-se $0,63$; $0,71$ e $0,88 \text{ µg.L}^{-1}$ de microcistina extracelular para a aplicação de 0 ; $1,0$ e $2,0 \text{ mg KMnO}_4\text{.L}^{-1}$, respectivamente. Tais resultados podem estar associados à lise de certa parcela de células de cianobactérias provocada pelo oxidante.

Figura 5.56 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água I-FASE 3 = $64,14 \text{ µg.L}^{-1}$

Avaliando as sequências em que não realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 1 a 4), observou-se que a clarificação – sem aplicação de oxidantes e carvão ativado- conseguiu uma remoção de microcistina extracelular de $73,9\%$. Ao acrescentar-se processos, como a pós-

cloração, a adsorção em carvão ativado ou ambos, tais remoções aumentaram para 96,0; 96,7 e 99,0%, respectivamente.

Os resultados também mostraram que ao associar-se a clarificação com a pré-oxidação ocorreu uma melhoria na remoção de microcistina extracelular, obtendo uma eficiência de remoção de 78,9 e 94,0% ao aplicar-se respectivamente 1,0 e 2,0 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$. Ou seja, à medida que aumentou-se a concentração de permanganato de potássio aplicada (Ensaio 1, 5 e 9) a remoção de toxina também aumentou. Entretanto, a aplicação de tal oxidante deve ser cautelosa, uma vez que dosagens inadequadas de permanganato de potássio, além de conferir cor à água estudada, podem levar à lise celular liberando toxinas a concentrações tais que o mesmo não é capaz de oxidar. No presente estudo, dosagens de 2,0 mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ não causaram cor residual (rosa) nem residuais excessivos de manganês na água final, com a vantagem de não ter sido detectado residual de THMs.

Em síntese, verificou-se que para a Água I-FASE 3 somente quando associou-se as etapas de pós-cloração e adsorção em carvão ativado foram obtidos residuais de microcistina extracelular inferiores à 1,0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (padrão de potabilidade). Tal fato mostra claramente a importância de incorporar o processo de adsorção em carvão ativado, associado à pré e pós-oxidação, em ETAs que recebam águas com mananciais passíveis de eutrofização.

5.3.4.2. Ensaio de Tratabilidade: Água II-FASE 3

A Água II-FASE 3, conforme citado anteriormente, apresentava uma concentração de microcistina extracelular de 64,14 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e ácido húmico de 5,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, suas principais características eram pH = 7,28; cor aparente > 500 uC; turbidez = 28,9 uT; absorvância 254nm = 0,509.

Assim como para a Água I-FASE3 estudaram-se 12 combinações diferentes de dosagens de pré-oxidante, carvão ativado e cloro. A Tabela 5.9 apresenta os resultados da ETAPA C para a Água II-FASE 3.

Tabela 5.9 – Resultados da ETAPA C para Água II-FASE 3, após a sequência de tratamento: pré-oxidação com KMnO_4 ($T_{\text{MIST}} = 60\text{s}$), coagulação ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), adsorção em CAP ($T_{\text{MIST}} = 10\text{s}$), floculação ($T_{\text{MIST}} = 15\text{min}$), flotação, centrifugação ($T_{\text{CENT}} = 15\text{min}$) e pós-cloração ($T_{\text{MIST}} = 30\text{min}$).

Parâmetros	Ensaio											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=60 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=60 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=0$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=60 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=1$ CAP=60 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=0 Cl2=3	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=60 Cl2=0	$\text{KMnO}_4=2$ CAP=60 Cl2=3
Dosagem de Fe^{3+} (mg.L ⁻¹)	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
pH Coagulação	5,86	5,84	5,98	6,00	5,84	5,88	6,07	6,02	5,89	5,80	5,90	5,87
Cor Aparente (uC)	5	4	10	10	3	2	12	9	8	11	7	6
Turbidez (uT)	0,30	0,21	0,46	0,42	0,24	0,19	0,55	0,52	0,29	0,15	0,38	0,42
Absorbância 254nm	0,142	0,112	0,132	0,085	0,139	0,154	0,107	0,092	0,221	0,109	0,098	0,101
Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)	11,94	4,37	1,58	0,85	9,05	3,67	1,89	1,55	6,41	2,45	2,19	1,92
Residual Mn(mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	0,01	0,01	0,08	0,08	0,05	0,04	0,05	0,08
Residual Cl ₂ (mg.L ⁻¹)	---	1,94	---	2,05	---	2,03	---	2,21	---	2,23	---	2,36
THM (mg.L ⁻¹)	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001	NR	<0,001

---: ausente;

NR: não realizado

As Figuras 5.57 a 5.62 mostram os resultados cor aparente, turbidez, pH de coagulação, absorbância 254nm, microcistina extracelular e residuais de cloro e manganês para as sequências estudadas para a Água II-FASE 3.

Figura 5.57 – Residuais de cor aparente e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Cor aparente inicial Água II-FASE 3 > 500 uC; pH = 7,52

Figura 5.58 – Residuais de turbidez e pH de coagulação dos ensaios de tratabilidade
Turbidez inicial Água II-FASE 3 = 28,9 uT; pH = 7,52

Os resultados de pH de coagulação apresentaram uma pequena variação, demonstrando que o pré-oxidante não interferiu nos valores de pH, e consequentemente nos mecanismos de coagulação/floculação.

Os resultados de cor aparente mostraram que todas as sequências de tratamento testadas (Figura 5.57) atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 (15uC).

Percebeu-se que a aplicação de carvão ativado levou a um aumento dos residuais de cor para as sequências as quais aplicou-se 0 e 1,0 mg.L⁻¹ de permanganato de potássio, entretanto quando aplicou-se 2,0 mg.L⁻¹ do oxidante o inverso aconteceu. Tal fato pode estar relacionado à oxidação da matéria orgânica, uma das responsáveis assim como o carvão e o oxidante pelos residuais de cor aparente dos estudos.

O parâmetro turbidez (Figura 5.58) apresentou remoções superiores a 98,2%, além disso, todas as sequências de tratamento testadas atenderam ao padrão de potabilidade do Ministério da Saúde de 1uT para águas de abastecimento. Percebe-se um ligeiro aumento dos residuais de turbidez com a aplicação de carvão ativado, o que provavelmente está associado aos residuais de carvão.

Figura 5.59– Residuais de absorbância 254nm dos ensaios de tratabilidade
Absorbância 254nm inicial Água II-FASE 3 = 0,509

Os resultados mostraram remoção de absorbância 254nm para a Água II-FASE 3 de até 83,3% para as sequências estudadas. A aplicação de carvão ativado em pó promoveu uma maior remoção dos valores de absorbância, o que provavelmente está relacionado à adsorção das substâncias húmicas, outros tipos de matéria orgânica e da microcistina extracelular pelo carvão ativado em pó.

Os residuais de cloro (Figura 5.60) mostram uma relação inversamente proporcional entre as concentrações de permanganato de potássio aplicada e os residuais de cloro livre, indicando uma ação conjunta dos oxidantes. Em todas as sequências de tratamento às quais aplicou-se cloro os valores de residuais obtidos foram superiores ao limite mínimo exigido pela legislação ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$).

Figura 5.60 – Residuais de cloro livre dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 3

Os residuais de manganês (Figura 5.61) para todas as sequências estudadas atenderam à Portaria MS 518/2004 que estipula um valor máximo de $0,1 \text{ mg Mn.L}^{-1}$ como padrão de aceitação para consumo humano.

Figura 5.61 – Residuais de manganês dos ensaios de tratabilidade
Água II-FASE 3

Os resultados de trihalometanos mostraram que todas as sequências que realizou-se a pós-cloração atenderam, seguramente, ao padrão de potabilidade que determina um valor máximo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de trihalometanos total.

Os resultados de microcistina extracelular (Figura 5.62) mostram que apenas a sequência de tratamento em que aplicou-se $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carvão ativado em pó associado à pós cloração com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloro (Ensaio 4) conseguiu atender ao padrão de potabilidade estipulado pela Portaria MS 518/2004 de $1,0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina. Tais resultados induzem à sugestão de se interromper a pré-oxidação em episódios em que a água bruta apresente elevadas concentrações de cianobactérias, mantendo-se apenas a aplicação de CAP e a pós-cloração.

Figura 5.62 – Residuais de microcistina extracelular dos ensaios de tratabilidade
Microcistina extracelular inicial Água II-FASE 3 = $64,14 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$

Nas sequências de tratamento em que não realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 1 a 4) observou-se que a clarificação - sem adição de oxidantes e carvão ativado, conseguiu uma remoção de microcistina extracelular de 81,4%. Ao associar-se demais processos à clarificação como a pós-cloração, a adsorção em carvão ativado ou ambos, obteve-se remoções de microcistina extracelular de 93,2; 97,5 e 98,7%, respectivamente.

Assim como observado para a Água I-FASE 3, notou-se relação inversamente proporcional entre a concentração de oxidante aplicada e os residuais de microcistina extracelular. Entretanto a aplicação de tal pré-oxidante deve ser cautelosa, pois este pode conferir coloração rósea à água.

Ainda, comparando as Figuras 5.56 e 5.62, fica claro que a presença de substâncias húmicas prejudica sensivelmente as sequências de tratamento estudadas. Provavelmente, o tratamento de águas, como a Água II-FASE 3, exigirá dosagens maiores de CAP maiores que $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para se atingir residuais de microcistina inferiores a $1,0 \text{ µg.L}^{-1}$, caso associe-se a pré e a pós-cloração à adsorção em carvão ativado

5.4. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A seguir é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos da presente pesquisa. Estes estão divididos segundo as etapas estudadas.

5.4.1. Principais Resultados dos Ensaios de Oxidação (ETAPA A)

Na ETAPA A foram realizados ensaios de oxidação visando avaliar a demanda de permanganato de potássio pelas águas estudadas. Para tanto avaliou-se a demanda de oxidante ao longo do tempo e a oxidação da microcistina extracelular. A Tabela 5.10 apresenta um quadro resumo do consumo total de permanganato de potássio após os ensaios de oxidação passados os 60 minutos de tempo de contato.

Tabela 5.10 – Consumo total de oxidante para as 3 fases estudadas.

Dosagem KmnO_4 aplicada (mg.L^{-1})	Consumo total de oxidante (mg.L^{-1})					
	FASE 1		FASE 2		FASE 3	
	Água I	Água II	Água I	Água II	Água I	Água II
0,5	0,26	0,32	---	---	---	---
1,0	0,45	0,69	0,58	0,69	0,95	0,98
1,5	0,70	1,05	---	---	---	---
2,0	0,85	1,29	0,82	1,32	1,14	1,63

Os resultados dos ensaios de oxidação mostraram que, para ambas as águas e fases estudadas, o consumo total de KMnO_4 aumentou, não proporcionalmente, conforme aumentou-se a dosagem inicial de oxidante aplicada. Considerando a cinética das reações, tal comportamento já era esperado, uma vez que quanto maior a concentração dos reagentes, maior o número de colisões e consequentemente maior a velocidade de reação. Ainda, as maiores dosagens de oxidante aplicadas podem ter intensificado a lise celular com consequente liberação de material intracelular oxidável ao meio, implicando em um maior consumo de oxidante para degradação destes.

Percebeu-se ainda que em todas as fases estudadas, as águas denominadas Água II, que possuíam substâncias húmicas, apresentaram maior consumo de oxidante em relação às águas denominadas Água I.

A Tabela 5.11 apresenta um quadro resumo dos residuais de microcistina extracelular em dois tempos distintos, em um momento T_1 inicial (aos 20 minutos de tempo de contato para a FASE 1 e ao 1 minuto de tempo de contato para as FASES 2 e 3) e em um momento T_2 final (aos 60 minutos de tempo de contato).

Tabela 5.11 – Residual de microcistina extracelular nos ensaios de oxidação realizados com diferentes dosagens de permanganato de potássio e diferentes tempos de contato

Residual de microcistina extracelular ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
		FASE 1		FASE 2		FASE 3	
Concentração Inicial Microcistina Extracelular		1,43	1,39	21,68	21,68	64,14	64,14
Dosagem KMnO_4 aplicada (mg.L^{-1})	Tempo de contato	Água I	Água II	Água I	Água II	Água I	Água II
0,5	T ₁	20,80	18,15	---	---	---	---
	T ₂	2,55	2,26	---	---	---	---
1,0	T ₁	20,53	20,25	153,66	116,32	170,73	247,44
	T ₂	7,50	12,35	61,00	62,34	51,80	97,76
1,5	T ₁	15,96	11,70	---	---	---	---
	T ₂	5,84	4,78	---	---	---	---
2,0	T ₁	10,54	8,00	163,40	115,10	150,79	209,71
	T ₂	1,12	1,56	57,10	41,42	67,76	91,42

T₁: 20 minutos de tempo de contato para a 1ª Fase e 1 minuto de tempo de contato para as 2ª e 3ª Fases; T₂: 60 minutos de tempo de contato.

Analisando os residuais de microcistina extracelular após os diferentes tempos de contato em cada tipo de água investigada (Tabela 5.11), verificou-se que, inicialmente, ocorreu um aumento da concentração de microcistina extracelular, e que passados os 60 minutos de oxidação os residuais de microcistina extracelular se reduziram. Tal comportamento muito provavelmente está relacionado à lise celular logo após a adição de oxidante, com consequente aumento da concentração de toxina no meio; e à subsequente oxidação dessa microcistina, com subsequente diminuição da concentração de toxina.

Notou-se que para ambas as águas estudadas, mesmo após os 60 minutos de oxidação, os valores de microcistina extracelular ainda estavam acima do padrão preconizado pela legislação de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mostrando a importância de tratamentos complementares visando a remoção de microcistina.

5.4.2. Principais Resultados dos Ensaio de Coagulação (ETAPA B)

Na ETAPA B, realizaram-se ensaios de coagulação visando obter a dosagem mais adequada de coagulante a ser usada na etapa seguinte, na qual foram realizados ensaios de tratabilidade. Os ensaios da presente etapa foram obtidos em condições consideradas críticas, ou seja, aplicando-se as maiores dosagens de pré-oxidante (KMnO_4) e carvão ativado em pó.

Os valores de absorbância 254nm, cor aparente e turbidez, bem como a dosagem mais adequada obtida para as águas e fases estudadas são apresentados a seguir.

Tabela 5.12 - Principais resultados dos ensaios de coagulação/floculação/flotação/centrifugação.

	FASE 1		FASE 2		FASE 3	
Parametros	Água I	Água II	Água I	Água II	Água I	Água II
Absorbancia 254nm	0,078	0,065	0,057	0,057	0,051	0,043
Cor Aparente (uC)	5	8	13	12	9	8
Turbidez (uT)	0,26	0,26	0,22	0,39	0,46	0,33
Dosagem Fe^{3+} (mg.L^{-1})	13,5	14,5	10,4	12,4	15,5	16,6

Pela Tabela 5.12, notou-se que as Águas II, contendo substâncias húmicas apresentaram maior demanda de coagulante. Tal fato já era esperado uma vez que águas contendo matéria orgânica requerem maiores dosagens de coagulante para desestabilização das partículas.

5.4.3. Principais Resultados dos Ensaio de Tratabilidade (ETAPA C)

A partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores, estudaram-se, nesta etapa, 12 combinações diferentes variando as dosagens de pré-oxidante (KMnO_4), carvão ativado (CAP) e pós-oxidante (Cl_2). Visando avaliar o desempenho de tais combinações realizaram-se análises de pH de coagulação, cor aparente, turbidez, residuais de cloro e manganês, THMs e

microcistina extracelular.

Em todas as combinações estudadas, os resultados de pH apresentaram pouca variação. Isso demonstra que o pré-oxidante (KMnO_4) não alterou expressivamente os valores de pH, e consequentemente não interferiu nos processos de coagulação/floculação.

Com relação aos parâmetros cor aparente e turbidez, todos os residuais obtidos atenderam ao preconizado pela Portaria MS 518/2004, demonstrando que os processos de coagulação/floculação/flotação foram eficazes.

Os resultados de absorbância 254nm mostraram que as sequências em que se realizou a adsorção em carvão ativado apresentaram os menores residuais. Tal fato pode estar relacionado à adsorção de substâncias húmicas e microcistina extracelular pelos sítios de adsorção do CAP.

Em relação às análises de trihalometanos (THMs) percebeu-se que todas as combinações estudadas, atenderam com segurança ao padrão de potabilidade que determina um valor máximo de $0,1 \text{ mg THMs.L}^{-1}$. Mesmo quando se estudaram as Águas de Estudo II, contendo substâncias húmicas, e aplicou-se $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$ na pré-oxidação, os residuais obtidos situaram-se sempre abaixo do limite de detecção do método analítico ($0,001 \text{ mg THMs.L}^{-1}$).

Os residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas, para cada fase da pesquisa, são apresentados nas Tabela 5.13, 5.14 e 5.15. Ressalta-se que as variáveis estudadas foram aplicação de permanganato de potássio (zero; $1,0$ e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$), aplicação de carvão ativado (zero e dosagem calculada segundo a concentração de microcistina extracelular na água de estudo) e aplicação de cloro como pré-oxidante (zero e $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tabela 5.13 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 1

Combinações	Água I-FASE 1			Água II-FASE 1		
	Dosagem KMnO_4			Dosagem KMnO_4		
	0,0	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0
Clarificação + Pré-oxidação	0,58	0,93	0,70	0,85	1,20	1,08
Clarificação + Pré-oxidação + Pós-cloração	0,56	0,66	0,71	0,83	0,75	0,77
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção	0,50	0,61	0,68	0,57	0,58	0,70
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção + Pós-Cloração	0,52	0,63	0,55	0,56	0,63	0,48

Os resultados de microcistina extracelular para a Água I-FASE 1, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ e sem adição de ácido húmico, apresentados na Tabela 5.13, mostram que, para todas as combinações estudadas, os residuais de microcistina extracelular atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004 que determina um valor máximo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas destinadas ao consumo humano.

Já para a Água II-FASE 1, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ e adição de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico, observou-se que apenas as sequências em que associou-se a clarificação à pré-oxidação, dosando-se 1,0 ou 2,0 $\text{mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$, não atenderam à legislação.

Para ambas as águas estudadas na FASE 1, observou-se a clarificação por si só removeu microcistina extracelular a níveis aceitáveis pela Portaria MS 518/2004. Ainda, ao associar-se a clarificação com o processo de adsorção em CAP obteve-se uma ligeira redução dos residuais de microcistina extracelular (Água I-FASE 1: de 0,58 para $0,50 \mu\text{g.L}^{-1}$; Água II-FASE 1: de 0,85 para $0,57 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Já nas sequências em que associou-se a clarificação com a pré-oxidação com KMnO_4 ocorreu um ligeiro aumento dos residuais de microcistina extracelular (Água I-FASE 1: de 0,58 para 0,93 e $0,70 \mu\text{g.L}^{-1}$; Água II-FASE 1: de 0,85 para 1,20 e $1,08 \mu\text{g.L}^{-1}$). Observou-se ainda que, as únicas sequências que não atenderam à legislação foram aquelas em que

associou-se a clarificação com a pré-oxidação para águas que continham substâncias húmicas (Ensaio 5 e 9 – Água II-FASE 1). Tal fato pode estar relacionado à demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, consumindo parte do oxidante destinado à oxidação da microcistina extracelular.

Tabela 5.14 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 2

Combinações	Água I-FASE 2			Água II-FASE 2		
	Dosagem $KMnO_4$			Dosagem $KMnO_4$		
	0,0	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0
Clarificação + Pré-oxidação	5,79	1,55	0,55	2,07	0,86	1,02
Clarificação + Pré-oxidação + Pós-cloração	2,96	0,58	0,14	1,62	0,55	0,75
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção	1,78	0,15	0,16	0,35	0,36	0,69
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção + Pós-Cloração	1,30	0,30	0,14	0,17	0,27	0,16

Pela Tabela 5.14, observa-se que, ao contrário do que ocorreu na FASE 1, na FASE 2 o processo de clarificação unicamente não removeu, para ambas as águas estudadas, microcistina extracelular a valores inferiores ao exigido pela Portaria MS 518/2004. Isso demonstra a importância de tratamentos complementares à clarificação em águas com concentrações mais elevadas de microcistina.

Observou-se que para a Água I-FASE 2, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ e sem adição de ácido húmico, para atender a legislação no que tange a remoção de microcistina extracelular, foi necessário associar a clarificação à pré-oxidação com $1,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$ e a outro processo ou associar a clarificação à pré-oxidação com $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$.

Já para a Água II-FASE 2, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ e adição de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico, as sequências que não atenderam à legislação foram quando realizou-se unicamente a clarificação, ou associou-se esta à pós-oxidação com $3,0 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ ou à pré-oxidação com $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$.

Assim como ocorreu na FASE 1, ao comparar a clarificação com a associação desta com o processo de adsorção, observou-se que tal associação obteve-se melhorias remoções de microcistina extracelular superiores a 69% (Água I-FASE 2: de 5,79 para 1,78 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Água II-FASE 2: de 2,07 para 0,35 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Em ambas as águas estudadas, a associação da clarificação com a pré-oxidação, dosando-se 1,0 ou 2,0 mg $\text{KMnO}_4\text{.L}^{-1}$, associada à pós-cloração com 3,0 mg $\text{Cl}_2\text{.L}^{-1}$, já foi suficiente para atingir-se residuais de microcistina extracelular inferiores a 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Constatou-se também que por mais que se associe processos, sempre persistirá um residual mínimo de microcistina extracelular na água. Assim, torna-se importante, que realize testes de toxicidade crônica para avaliar o efeito da exposição de tal substância ao longo dos anos.

Comparando as Figuras 5.36 e 5.42, observa-se que os residuais de microcistina extracelular foram menores para Água II-FASE 2 nas sequências de tratamento em que não realizou-se a pré-oxidação (Ensaio 1 a 4) e naquelas em que realizou-se a pré-oxidação com 1,0 mg $\text{KMnO}_4\text{.L}^{-1}$ (Ensaio 5 a 9). Tais resultados podem estar associados à uma possível adsorção da microcistina extracelular pelas substâncias húmicas (Ensaio 1 a 4) ou à demanda de oxidante pelas substâncias húmicas, impedindo que parte das células fossem lisadas e consequentemente liberassem toxina ao meio (Ensaio 5 a 9).

Constatou-se também que por mais que se associasse processos, sempre persistiu um residual de microcistina extracelular (Água I-FASE 2: 0,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Água II-FASE 2: 0,16 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Isso demonstra a importância de se fazer testes de toxicidade crônica em águas destinadas ao consumo humano, visando avaliar o efeito da exposição de tal toxina ao longo dos anos.

Tabela 5.15 – Residuais de microcistina extracelular das 12 combinações estudadas na FASE 3

Combinações	Água I-FASE 3			Água II-FASE 3		
	<i>Dosagem $KMnO_4$</i>			<i>Dosagem $KMnO_4$</i>		
	0,0	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0
Clarificação + Pré-oxidação	16,77	13,55	3,86	11,94	9,05	6,41
Clarificação + Pré-oxidação + Pós-cloração	2,58	3,88	3,83	4,37	3,67	2,45
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção	2,09	3,07	1,05	1,58	1,89	2,19
Clarificação + Pré-oxidação + Adsorção + Pós-Cloração	0,63	0,71	0,88	0,85	1,55	1,92

Pela Tabela 5.15, observa-se que para a Água I-FASE 3, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e sem adição de ácido húmico, somente quando associou-se a clarificação à pós-cloração e à adsorção com $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carvão ativado em pó, obteve-se residuais de microcistina extracelular inferiores a $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme estipula a Portaria MS 518/2004. Observou-se ainda, para tais sequências, o aumento da dosagem de pré-oxidante levou a um aumento dos residuais de microcistina extracelular.

Para a Água II-FASE 3, com concentração inicial microcistina extracelular em torno de $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e adição de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico, a única combinação que atendeu à legislação foi aquela em que associou-se a clarificação à adsorção em carvão ativado e à pós-cloração, sem adicionar-se pré-oxidante.

Os resultados obtidos para as Águas I e II-FASE 3, mostram a importância de se incorporar a adsorção em carvão ativado em ETAs que recebam águas de mananciais passíveis de eutrofização e com elevadas concentrações de microcistina extracelular. Os resultados, ainda, permitem que se imagine como sendo vantajoso, numa ETA hipotética alimentada com esse tipo de água, a interrupção da a pré-oxidação em episódios em que a água apresente elevadas concentrações de cianotoxinas ou que realize-se a inter-oxidação em substituição à pré-oxidação. Nessa situação hipotética, a inter-oxidação, realizada após a

flotação, garantiria que parte das células fossem removidas sem que fossem lisadas, como ocorre na pré-oxidação; e posteriormente removeria a toxina extracelular no meio e, ao mesmo tempo, evitaria o crescimento de microrganismos, tais como as algas, nos filtros.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, em termos gerais, conclui-se que:

Para ambas as águas e fases estudadas, o uso do permanganato de potássio como pré-oxidante não alterou significativamente os valores de pH e consequentemente não interferiu nos mecanismos de coagulação/floculação e ainda não levou à formação de trihalometanos.

Para as águas estudadas na FASE 1, com concentração inicial de microcistina extracelular em torno de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ observou-se que a clarificação (coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e clarificação final) removeu microcistina extracelular a níveis aceitáveis pela Portaria MS 518/2004. Ainda, ao associar-se a clarificação com a adsorção em CAP obteve-se uma ligeira redução dos residuais de microcistina extracelular.

Observou-se ainda que a associação da clarificação com a pré-oxidação levou a um ligeiro aumento dos residuais de microcistina extracelular, sendo que para a Água II-FASE 1 tal aumento implicou no não atendimento à legislação. Demonstrando que as substâncias húmicas presentes demandaram permanganato de potássio, consumindo, assim, parte do oxidante destinado à oxidação da microcistina extracelular.

Para as águas estudadas na FASE 2, com concentração inicial microcistina em torno de $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, ao contrário do que ocorreu na FASE 1, o processo de clarificação unicamente não atendeu à legislação. Entretanto, a associação da clarificação com a pré-oxidação, dosando-se 1,0 ou 2,0 mg $\text{KMnO}_4.\text{L}^{-1}$, e com a pós-cloração com 3,0 mg $\text{Cl}_2.\text{L}^{-1}$ levou a residuais de microcistina extracelular inferiores a $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A associação da clarificação com a adsorção em CAP ou com a pré-oxidação levou à redução dos residuais de microcistina extracelular. Ainda, a demanda de oxidante pelas substâncias húmicas parece ter impedido que parte das células de *Microcystis sp.* fossem lisadas.

Para as águas estudadas na FASE 3, com concentração inicial de microcistina em torno de $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, a associação da clarificação com a adsorção com $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carvão ativado e com a pós-cloração com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ proporcionou a obtenção de residuais de microcistina extracelular que atenderam ao padrão de potabilidade da Portaria MS 518/2004.

Assim como ocorreu na FASE 2, a associação da clarificação ou com a adsorção em CAP ou com a pré-oxidação levou à redução dos residuais de microcistina extracelular, entretanto não foram suficientes para atender à legislação. Percebeu-se, ainda, que as substâncias húmicas interferiram na remoção de microcistina extracelular, principalmente quando aplicou-se maiores dosagens de pré-oxidante.

7. RECOMENDAÇÕES

A presente pesquisa permitiu , além das conclusões apresentadas anteriormente, observações importantes, as quais levaram às seguintes recomendações:

Nas estações de tratamento de água, cujos mananciais são passíveis de eutrofização deve-se prever unidades de adsorção em carvão ativado. Ainda, em águas com elevadas concentrações de microcistina extracelular deve-se interromper a pré-oxidação ou substituir esta pela inter-oxidação com permanganato de potássio. Nesta situação hipotética, a inter-oxidação, realizada após a flotação, garantiria que parte das células fossem removidas sem que fossem lisadas e ainda removeria a toxina dissolvida no meio.

Realização de novos estudos com águas que contenham concentrações de microcistina extracelular superiores às estudadas na presente pesquisa (1,4 a 64,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$), além de estudos com outros tipos de cianotoxinas.

Realização de isotermas de adsorção de carvão ativado em pó para águas que contenham microcistina extracelular e substâncias húmicas, visando encontrar a dosagem precisa de carvão para tal situação.

Realização de estudos mais aprofundados para avaliar a competição entre as substâncias húmicas e a microcistina extracelular, tanto com relação à demanda pelo oxidante quanto pelos sítios do carvão ativado em pó. Avaliar ainda, a adsorção da microcistina extracelular pelas substâncias húmicas.

Realizar estudos em escala piloto com pré-oxidação com permanganato de potássio, coagulação, adsorção em carvão ativado, floculação, flotação por ar dissolvido, filtração e

pós-cloração para avaliar a remoção de microcistina, principalmente em águas com elevadas concentrações de toxina.

Realização de testes de toxicidade visando avaliar efeitos agudos e crônicos resultantes dos processos de oxidação da microcistina e de seus subprodutos, uma vez que os resultados mostraram que por mais que se associe processos sempre persiste um residual de microcistina extracelular.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APELDOORN, M. E.; EGMOND, H. P.; SPEIJERS G. J.; BAKKER, G. J. I.(2007) *Toxins of cyanobacteria: Review*. Molecular Nutritional Food Research. V. 51, p 7-60.

ASSIS, R. S. S.(2006) *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistinas por flotação por ar dissolvido – Estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Nacional de Brasília – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

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

AWWA (2005) – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association – 21st Edition.

AZEVEDO, S.V.F.O (1998). Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a Saúde Pública. Medicina On Line, V.1, Ano 1, n 3. Jul/Ago/Set.

AZEVEDO, S. M. F. O; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K .L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. (2002). *Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru- Brazil* Toxicology. V. 441 p.181-182.

AZEVEDO, M. T. P.; SANT'ANNA, C. L. (2006). *Morfologia e reprodução*. Em: SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P.; AGUIJARO, L. F.; CARVALHO, M. C.; CARVALHO, L. R.; SOUZA, R. C. R. (orgs). *Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras*. Editora: Interciência. Cap. 2, p.

5-8.

AZEVEDO, S. M. F. °; VASCONCELOS, V. M. (2006). *Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a saúde pública*. Em: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (orgs.) *Ecotoxicologia aquática – Princípios e aplicações*. Editora Rima. Cap 18, p. 433-452.

BARTRAM, J.; CARMICHAEL, W. W.; CHORUS, I.; JONES, G.; SKULGERG, O.(1999) *Introduction*. Em CHORUS, I. e BARTRAM, J. (editores) *Toxic Cyanobacteria in water: A Guide to their Public Health – Consequences, Monitoring and Management*, p. 369-405. Londres: E. & F. N. Spon.

BERNARDO, L. ; LUCA, S. J. ; KURODA, E. K. ; PEGORER, M. G. L..(2006) . *Capítulo 9 - Oxidação*. Em Válter Lúcio de Pádua. (Org.). *Contribuição ao Estudo da REmoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano*. 1ª Edição, V. 1.p. 381-414.

BERNHARDT, H., CLASEN, J. (1994) – *Investigations into the Flocculation Mechanisms of Small Algae Cells*. J. Water SRT – AQUA. Vol. 43, London, UK.

BORGES, J. T.; GUIMARÃES, J. R. (2002). *A formação e os riscos associados à presença de trialometanos em águas de abastecimento*. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

BRASIL (2004).*Portaria nº518 de 25 de março de 2004*. Brasília: Ministério da Saúde. 21p.

BUENO, F. B. A. (2005). *Tratamento de Água para Abastecimento Contendo Cianobactérias e Microcistina em Sistema Constituído por Etapas de Pré-Cloração, Coagulação/Floculação e*

Adsorção em Carvão Ativado. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento.

CALIJURI M. C. (1999). *A Comunidade Fitoplanctônica em um Reservatório Tropical (Barra Bonita, SP)*. Tese de Livre-Docência. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. 211pp.

CALIJURI, M. C. ; ALVES, M. S. A. ; SANTOS, A. C. A. (2006). *Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais*. Editora Rima, 1ª Edição, São Carlos – SP.

CAMPOS, J. R; REALI, M. A . P.; DANIEL, L. A . (2000). *Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção*. Apostila . Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. 48pp.

CARVALHO, L. R. (2006). *Cianotoxinas*. Em: SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P.; AGUIARO, L. F.; CARVALHO, M. C.; CARVALHO, L. R.; SOUZA, R. C. R. (orgs). *Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras*. Editora: Interciência. Cap.3, p. 9-19.

CHORUS, I. e BARTRAM, J. (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water*. E & FN Spon, Londres, 416 p.

CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; VELZEBOER, R. M. A.; DRIKAS, M.; BURCH, M.D. & STEFFENSEN, D. A. (1999) – *The Impact of Conventional Water Treatment Processes on Cells of the Cyanobacterium Microcystis aeruginosa*. Water Research V. 33 , No 15, p. 3253 – 3262.

DAWSON, R. M.(1998) *The toxicology of microcystins*. Toxicon. V. 36, nº 7 p. 953-962.

DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R.; NEWCOMBE, G. (1994). *Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon*. Water Research. V. 28, nº. 8, p. 1735-1742.

DRIKAS, M., CHOW, C. W. K., HOUSE, J.; BURCH, M. D.(2001). *Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria*. **Journal AWWA**, V. 93, nº 2, p.100- 111.

EDZWALD, J.K. (1995) – *Principles and Applications of Dissolved Air Flotation*. In: IVES, K.J. , BERNHARDT, H.J., Flotation Processes in Water and Sludge Treatment. Water Science & Technology, Great Britain, v. 31, n.3 – 4, p. 1-23.

EPA (1999). *Guidance Manual – Alternative Disinfectants and Oxidants*. Environmental Protection Agency

FERREIRA, L. P. H. (2004). *Remoção da Biomassa Algal e Determinação da Concentração de Microcistina em Ensaios de Coagulação, Sedimentação, Filtração e Adsorção com Emprego do Método ELISA*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo.

FUNASA (2003). *Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano*. Brasília: Ministério da Saúde.

GIFFORD, J. S.; GEORGE, D. B.; ADAMS, V. D. (1989). *Synergistic effects of potassium permanganate and pac in direct filtration systems for thm precursor removal*. Water Research. V. 23, nº. 10, p. 1305-1312.

HALL, T.; HART, J.; CROLL, B.; MPHILL, R. G. (2000). *Laboratory-scale investigations of algal toxin removal by water treatment*. J.Ciwen V, 14, p.143-149.

HIMBERG, K.; KEIJOLA, M.; HURVIRTA, L.; PVYSALO, H.; SIVONEN, K (1989). *The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from microcystis and oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study.*

HOEHN, R. C., BARNES, D. B.; THOMPSON, S.C.; RANDALL, C. W.; GRIZZARD, T. J., SHAFFER, P. T. B. (1980). *Algae as Sources of Trihalomethane Precursors* JAWWA, V. 72, nº. 6, p: 344 – 350..

HUANG, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. (2006). *Adsorption of microcystin-LR by three types of actived carbon.* Journal of Hazardous Materials. Article in Press.

KURODA, E. K. (2006) *Remoção de células e subprodutos de Microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção.* São Carlos. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006.

LAMBERT, T. W.; HOLMER, C. F. B.; HRUDEY, S. E. (1996). *Adsorption of microcystin-LR by actived carbon and removal in full scale water treatment.* Water Research, V.30, nº.6, p. 1411-1422.

LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K.J. (1999). *Physico-chemical treatment methods for teh removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters.* Chemical Society. V. 28, p. 217-224.

METCALF e EDDY.(1991) *Wastewater Engineering: Treatment, Reuse and Disposal.* McGraw-Hill Book Co, Singapura, 1333p.

MONTANHA, W. A. A.; PASCHOALATO, C.F.P.R; DANTAS, A.D.B; TRIMAILOVAS,

M.R.; SILVEIRA, A.V. (2007). *Estudo da formação de subprodutos orgânicos halogenados na pré-oxidação com dióxido de cloro em águas contendo substâncias húmicas aquáticas.* 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

MOYERS, B.; WU, J.S. (1995). *Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation.* Water Research. V. 19, nº. 3. p. 309-314.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. (1998). *Solving algae problems: French expertise and world-wide applications.* Journal Water SRT-Aqua V. 47, nº.3, p. 125-141.

OLIVEIRA, J. M. B. (2005). Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e flotação: Avaliação em escala de bancada. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nacional de Brasília – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

PÁDUA, V. L (2006). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.* ABES.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; WIECHETECK, G. K.; LATENZE, R.; TRIMAILOVAS, M.; BERNARDO, L. (2005). *Pré-oxidação com cloro ou permanganato de potássio, coagulação e filtração de água contendo substâncias húmicas e comparação dos subprodutos formados com pós-cloração.* 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - Campo Grande.

PENDELTON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. (2001). *Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon.* Journal of Colloid and Interface Science V. 240,p. 1–8 .

PITOIS, S. JACKSON, M. H. WOOD, B.J.B. (2000). *Problems associated with the presence of cyanobacteria in recreational and drinking waters* .International Journal of Environmental Health Research. V. 10, p. 203–218,.

REYNOLDS, T. D. e RICHARDS, P. A. (1995). *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. 2ª Edição. Editora PWS Publishing Company. 798p.

RODRIGUEZ, E. M.; ACERO, J. L.; SPOOF, L.; MERILUOTO, J.(2008). *Oxidation of MC-LR and -RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products*. Water Research. V. 42 p. 1744– 1752.

SÁ, J. C.; OLIVEIRA, A. C. P.; AZEVEDO, S. M. F. O; BRANDÃO, C. C. S. (2004). *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina com a utilização de filtro lento sanduíche*. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – Joinville.

SILVA, A. L. V. (2005). *Remoção de Fitoplâncton e Microcistina de Águas para Abastecimento em Sistema que Associa Unidades de Adsorção por Carvão Ativado em Pó, Flotação por Ar Dissolvido e Filtração em Escala de Laboratório*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento.

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

TEIXEIRA, M. R. ; ROSA, M. J. (2006a). *Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to remove Cyanobacterial cells of Microcystis aeruginosa. Part I – The Key Operating Conditions*. Separation and Purification Technology.

TEIXEIRA, M. R. ; ROSA, M. J. (2006b). *Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to remove Cyanobacterial cells of Microcystis aeruginosa. Part II – The Effect of Water Background Organics.* Separation and Purification Technology.

TOMINAGA E MIDIO (1999) *Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada.* Revista de Saúde Pública. V. 34, nº 4.

VLASKI, A.; VAN BREEMEN, A. N.; ALAERTS, G. J. (1996). *The algae problem in Netherlands from water treatment perspective.* Journal Water SRT- Aqua. V 45, N°4, p.184-194.

YOO, R.S.; CARMICHAEL, W.W.; HOEHN, R.C.; HRUDEY, S.E.(1995) *Cyanobacterial (Blue-Green Algae) toxins: a resource guide.* American Water Works Association – AWWA, Research Foundation, Denver

WHO (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management.* World Health Organization. Geneva.

APÊNDICE 1

Ensaio Preliminares

Considerando que um dos objetivos da pesquisa era avaliar influência da matéria orgânica na remoção de microcistina, era fundamental estabelecer uma concentração de ácido húmico a ser acrescentado às águas de estudo. Tal concentração foi escolhida baseando-se em estudos preliminares que avaliaram a demanda de permanganato de potássio por soluções de ácido húmico com diferentes concentrações preparadas com água deionizada.

Os resultados mostraram que a demanda de permanganato de potássio, para concentrações a partir de $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico, aumentou consideravelmente (de 3% para 12% para a concentração inicial de $1,5 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$ e de 6% para 18% para a concentração inicial de $2,0 \text{ mg KMnO}_4.\text{L}^{-1}$), portanto optou-se por preparar uma água com $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido húmico para a pesquisa.

Figura 5.1 – Relação entre diferentes concentrações de ácido húmico comercial (Aldrich) e a demanda de permanganato de potássio.
Tempo de oxidação – 60 min

ANEXO A

Tabelas com os resultados dos ensaios de oxidação – ETAPA A - das águas de estudo das três fases estudadas.

Água I-FASE 1

Água I-FASE 1				
Tempo (min)	Concentração KMnO_4 (mg.L^{-1})			
0,0	0,50	1,00	1,50	2,00
1,0	0,42	1,00	1,18	1,81
1,5	0,37	0,81	1,18	1,81
2,0	0,34	0,73	1,13	1,75
5,0	0,31	0,63	1,07	1,62
10,0	0,34	0,60	0,99	1,44
20,0	0,29	0,58	0,92	1,23
40,0	0,24	0,55	0,81	1,18
60,0	0,24	0,55	0,80	1,15
Consumo Total	0,26	0,45	0,70	0,85

Água II-FASE 1

Água II-FASE 1				
Tempo (min)	Concentração KMnO_4 (mg.L^{-1})			
0,0	0,50	1,00	1,50	2,00
1,0	0,26	0,71	1,07	1,60
1,5	0,26	0,73	1,07	1,52
2,0	0,26	0,68	0,99	1,52
5,0	0,26	0,50	0,68	1,31
10,0	0,24	0,42	0,65	1,18
20,0	0,24	0,42	0,47	1,07
40,0	0,24	0,39	0,45	0,89
60,0	0,18	0,31	0,45	0,71
Consumo Total	0,32	0,69	1,05	1,29

Águas I e II – FASE 2

Tempo (min)	Concentração KMnO ₄ (mg.L ⁻¹)			
	Água I-FASE 2		Água II-FASE 2	
0,0	1,00	2,00	1,00	2,00
1,0	0,99	1,86	0,90	1,65
1,5	0,99	1,75	0,90	1,60
2,0	0,87	1,65	0,87	1,41
5,0	0,82	1,65	0,68	1,07
10,0	0,73	1,49	0,48	1,07
20,0	0,62	1,44	0,31	1,07
40,0	0,42	1,31	0,31	0,68
60,0	0,42	1,18	0,31	0,68
Consumo Total	0,58	0,82	0,69	1,32

Águas I e II-FASE 3

Tempo (min)	Concentração KMnO ₄ (mg.L ⁻¹)			
	Água I-FASE 3		Água II-FASE 3	
0,0	1,00	2,00	1,00	2,00
1,0	0,37	1,75	0,68	1,39
1,5	0,34	1,60	0,31	1,15
2,0	0,31	1,54	0,21	1,10
5,0	0,31	1,44	0,13	0,91
10,0	0,31	1,44	0,10	0,84
20,0	0,08	1,25	0,08	0,58
40,0	0,05	0,99	0,05	0,50
60,0	0,05	0,86	0,02	0,37
Consumo Total	0,95	1,14	0,98	1,63

ANEXO B

Tabelas com os resultados dos ensaios de coagulação – ETAPA B - das águas de estudo das três fases estudadas.

Água I-FASE 1

Água I-FASE 1							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
6,2	6,7	240	83	8,81	2,35	0,564	0,329
8,3	6,6	118	105	4,02	3,40	0,408	0,346
10,3	6,4	69	31	1,39	0,47	0,126	0,112
12,4	6,2	73	15	0,67	0,32	0,098	0,083
13,5	6,1	60	5	0,88	0,26	0,090	0,078
14,1	6,1	58	2	0,83	0,25	0,088	0,078
14,5	5,9	68	4	0,59	0,42	0,084	0,075
16,6	5,3	79	5	0,77	0,48	0,081	0,065
18,6	4,7	31	11	0,54	0,52	0,075	0,064
20,7	4,6	28	7	0,33	0,28	0,094	0,068

Água II-FASE 1

Água II-FASE 1							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
6,3	6,6	350	198	11,7	4,97	0,675	0,583
8,3	6,6	176	122	5,04	3,03	0,422	0,385
10,4	6,4	62	50	1,97	0,67	0,194	0,162
12,4	6,2	40	23	0,53	0,45	0,094	0,075
14,5	5,9	13	8	0,43	0,26	0,075	0,065
15,5	5,9	14	12	0,28	0,13	0,075	0,065
16,1	5,7	15	14	0,33	0,17	0,070	0,065
16,6	5,4	8	3	0,40	0,26	0,073	0,058
18,6	5,2	6	1	0,32	0,21	0,063	0,054
20,7	4,6	3	1	0,37	0,21	0,078	0,062

Água I-FASE 2

Água I-FASE 2							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
6,2	6,85	215	68	10,6	2,65	0,410	0,239
8,3	6,78	99	36	5,38	0,68	0,208	0,159
10,4	6,6	44	13	2,25	0,22	0,102	0,057
11,4	6,42	39	12	1,88	0,28	0,066	0,044
12,0	6,35	36	7	1,22	0,36	0,045	0,035
12,4	6,39	29	9	0,7	0,22	0,073	0,073
14,5	6,14	57	21	0,45	0,32	0,081	0,063
16,6	5,89	35	22	0,43	0,25	0,065	0,050
18,6	---	90	35	4,37	0,51	0,196	0,149
20,7	---	49	17	2,14	0,33	0,088	0,061

Água II-FASE 2

Água II-FASE 2							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
6,2	6,73	305	154	13,2	6,07	0,5	0,44
8,3	6,61	126	65	5,41	2,01	0,28	0,24
10,4	6,36	76	26	3,57	0,45	0,14	0,09
12,4	6,27	40	12	2,04	0,39	0,08	0,06
14,1	6,13	17	5	0,48	0,21	0,05	0,04
14,5	6	20	8	0,61	0,28	0,07	0,05
14,9	6,05	16	5	0,6	0,24	0,04	0,04
16,6	5,76	16	4	0,44	0,33	0,06	0,04
18,6	---	29	13	0,62	0,46	0,08	0,06
20,7	---	18	5	0,49	0,11	0,06	0,05

Água I-FASE 3

Água I-FASE 3							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
8,3	6,79	392	130	21,8	6,46	0,52	0,42
10,4	6,68	333	101	21,9	5,02	0,42	0,34
12,4	6,44	199	50	13,5	3,12	0,24	0,18
14,5	6,1	88	17	6,88	0,62	0,09	0,06
15,5	6,01	117	9	8,37	0,46	0,11	0,05
16,1	5,95	75	5	5,05	0,39	0,08	0,04
16,6	5,93	51	5	4,25	0,35	0,07	0,04
18,6	5,65	24	5	1,79	0,22	0,05	0,04
20,7	5,52	12	2	0,43	0,29	0,04	0,03

Água II-FASE 3

Água II-FASE 3							
Dosagem Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	Cor Aparente		Turbidez		Absorbância 254	
		Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada	Flotada	Centrifugada
10,4	6,37	387	130	23,6	5,57	0,541	0,417
12,4	6,26	362	61	21,9	2,82	0,365	0,206
14,5	6	183	23	12,6	1,16	0,144	0,080
16,6	5,89	48	8	4,44	0,32	0,076	0,043
17,0	5,84	75	6	9,28	0,34	0,124	0,045
17,6	5,78	71	5	13,8	0,27	0,187	0,420
18,6	5,54	36	5	2,56	0,21	0,060	0,036
20,7	5,35	18	3	1,52	0,23	0,045	0,032