

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

SOLANGE MUCHA

REMOÇÃO DE MICROCISTINA DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE
INTER-OXIDAÇÃO COM ÁCIDO PERACÉTICO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Versão Corrigida
São Carlos - SP
2011

EESC/USP
Serviço de Pós Graduação
Protocolado em 30/10/2011
Danika Moura

SOLANGE MUCHA

REMOÇÃO DE MICROCISTINA DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE
INTER-OXIDAÇÃO COM ÁCIDO PERACÉTICO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

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 Antonio Penalva Reali



São Carlos – SP

2011

Class.	TESE
Cutt.	8008
Tombo	To 262/11
Sysno	222 1169

311001/4766

10.11.11

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA
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.

Mucha, Solange

M942r

Remoção de microcistina de águas de abastecimento por
meio de inter-oxidação com ácido peracético e radiação
ultravioleta / Solange Mucha ; orientador Marco Antonio
Penalva Reali. -- São Carlos, 2011.

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

1. Radiação ultravioleta. 2. Inter-oxidação. 3. Ácido
peracético. 4. Microcistinas. 5. Flotação por ar
dissolvido. 6. Processos oxidativos avançados. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

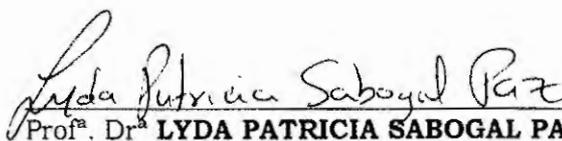
Candidato(a): Bacharel **SOLANGE MUCHA**.

Dissertação defendida e julgada em 03/06/2011 perante a Comissão Julgadora:



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

Aprovado



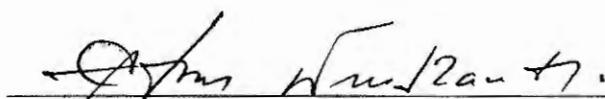
Prof.^a Dr.^a **LYDA PATRICIA SABOGAL PAZ**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

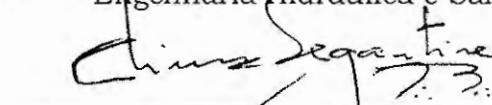


Prof.^a Dr.^a **JEANETTE BEBER DE SOUZA**
(Universidade Estadual do Centro-Oeste/UNICENTRO)

APROVADA



Prof. Titular **EDSON CEZAR WENDLAND**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.



Prof. Associado **PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho a minha família, especialmente aos meus queridos pais Wilson e Wanda, pelo carinho, preocupação, incentivo e principalmente pela compreensão e apoio em todas as minhas decisões. Sem dúvida vocês são o meu maior exemplo de vida e de caráter. Obrigada pelo modo que me ensinaram a seguir o meu caminho e encarar os desafios.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo na realização deste trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Hidráulica e Saneamento pela oportunidade de realizar o mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali, pela confiança, compreensão, ensinamentos e atenciosa orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel, sempre disposto a me atender, obrigada pela atenção, sugestões e pelo valoroso auxílio prestado a esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi, por ter participado da banca de qualificação, agradeço a boa vontade e as sugestões.

À Prof. Dra. Jeanette Beber de Souza e Prof. Dra. Lyda Patricia Sabogal Paz, por terem feito parte da banca examinadora, obrigada pela importante contribuição.

À Prof. Dra. Mirna Helena Regali Seleghim da UFSCar, pelas trocas de experiências e pela boa vontade em me receber.

À Eloisa Pozzi, pela atenção, auxílio prestado e parceria nos estudos feitos com a cultura de *Microcystis aeruginosa*.

Aos técnicos do laboratório LATAR, Maria Teresa, pela convivência e os momentos de descontração sempre muito bem vindos e principalmente pela colaboração durante o trabalho experimental da pesquisa, e Wagner, pela simpatia e disposição em ajudar sempre que precisei.

Ao Gabriel, que sempre esteve pronto a ajudar, pelas preciosas dicas e grande colaboração durante todo o procedimento experimental da pesquisa.

Aos colegas do LATAR e do Departamento, Lucas, Davi, Irene, André, ao Raphael pela ajuda prestada, Rodrigo Córdoba, e todos os queridos colegas da turma de mestrado, pela amizade e agradável companhia.

Aos funcionários e técnicos do laboratório de SANEAMENTO, em especial ao Júlio e ao Paulo pela realização das análises de nitrogênio, pela atenção e principalmente pela gentileza que me atenderam nas inúmeras vezes que necessitei.

Ao pessoal do laboratório BIOTACE, à técnica Adriana pela gentil realização das análises de COD, à Simone pela disposição em realizar as análises de Organismos Fitoplanctônicos e ao Paulo, sempre simpático, pela ajuda, dicas e troca de experiências.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, especialmente à Sá, Pavi, Rose, Bruno, André e Valdecir, pelo auxílio, paciência e gentil atendimento em todos os momentos.

Ao Alcino e Damiana pela ajuda, atenção e bom humor durante os dias de trabalho.

À AES Tietê S/A, por permitir a coleta de água do reservatório de Barra Bonita e a todos os funcionários, pela atenção, receptividade e também auxílio prestado durante a realização das coletas.

À Peróxidos do Brasil Ltda, pelo fornecimento do ácido peracético utilizado na pesquisa.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores da UNICENTRO, Cacá, Jeanette, Adelena e em especial ao professor Hélio, pelos ensinamentos e por ter me incentivado a fazer este mestrado.

Ao Beto, por todo carinho, companheirismo e amor. Obrigada por acreditar em mim e sempre me incentivar a seguir em frente.

Aos meus pais e meus irmãos: Uilson, Denilson, Cliceu e Denise, meus sobrinhos, meu cunhado e cunhadas, pela presença, mesmo que distante, pelo amor, incentivo e otimismo transmitidos.

Aos meus tios, Regina e Ládio, e meu primo Thiago pelo constante incentivo.

Às grandes e preciosas amigadas que fiz em São Carlos e que compartilharam comigo problemas e conquistas, pelo companheirismo em todos os momentos: Mariana, Aline, Eloá, Beatriz, Ludmila e às parceiras de república: Paty, Ise, Inês e Fillipa, pela paciência, boa convivência e amizade. A todas muito obrigada pelo carinho e por terem me proporcionado momentos tão especiais!

RESUMO

MUCHA, S. (2011). **Remoção de microcistina de águas de abastecimento por meio de inter-oxidação com ácido peracético e radiação ultravioleta.** São Carlos, 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da degradação de microcistina extracelular empregando a técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) na pré-clarificação da água de estudo associada à inter-oxidação com uso combinado de ácido peracético e radiação UV. Os ensaios foram realizados em escala de bancada, utilizando água de estudo preparada a partir de água coletada no reservatório de Barra Bonita-SP e extrato purificado de microcistina extracelular proveniente do cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório. Foram preparados três tipos de água de estudo com concentração de microcistina extracelular na faixa de 12; 50 e 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados obtidos mostraram que o ácido peracético foi ineficiente na remoção de microcistina quando aplicado isoladamente. Já o processo oxidativo associando-se o ácido peracético com a radiação UV se mostrou bastante eficiente para remoção da microcistina extracelular de todas as águas estudadas. Verificou-se que a associação de ácido peracético em dosagem na faixa de 0,5 a 2,5 mg.L^{-1} e doses de radiação UV entre 206 e 644 Wh.m^{-3} conduziram a residuais de microcistina abaixo de 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ atendendo a Portaria MS 518/2004, mesmo quando a concentração inicial dessa cianotoxina aumentou de 12 para 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Com base nos resultados verificou-se que o uso do ácido peracético proporcionou a redução da concentração de microcistina extracelular abaixo do limite da legislação vigente com doses de radiação UV significativamente menores em relação às doses aplicadas nos ensaios somente com radiação UV, ocasionando uma redução nas doses de UV aplicadas de até 71,3% para o caso da água de estudo com concentração de microcistina extracelular da ordem de 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: inter-oxidação; ácido peracético; radiação UV, microcistinas; flotação por ar dissolvido; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

MUCHA, S. **Removal of microcystin in drinking water by inter-oxidation with peracetic acid and ultraviolet radiation.** São Carlos, 2011. 117 p. Dissertation (Master) – School of Engineering of São Carlos, Hydraulics and Sanitation Department, University of São Paulo.

The aim of this study was to evaluate the efficiency of degradation of extracellular microcystin, employing the technique of dissolved air flotation (DAF) in the pre-clarification of raw water, associated with inter-oxidation with the combined use of peracetic acid and UV radiation. The tests were conducted at bench scale using water prepared from water collected in the Barra Bonita reservoir and purified extract of extracellular microcystin, from the cultivation of *Microcystis aeruginosa* in the laboratory. Three types of study water were prepared with extracellular microcystin concentration in the range of 12; 50 and 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$. The results showed that peracetic acid was ineffective to remove microcystin when applied alone. In contrast, the oxidation process that peracetic acid associated with UV radiation was very efficient for the removal of extracellular microcystin for all types of water studied. It was found that the combination of peracetic acid in doses ranging from 0.5 to 2.5 mg.L^{-1} and doses of UV radiation between 206 and 644 Wh.m^{-3} led to residual microcystin below 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ according to World Health Organization drinking water guideline, even when the initial concentration of cyanotoxin increased from 12 to 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Based on the results, it was found that the use of peracetic acid provided the reduction of extracellular microcystin concentration below the limit of legislation with doses of UV radiation significantly lower compared to doses in the trials with only UV radiation, causing a reduction in UV doses of up to 71,3% applied to the case of water studies with extracellular microcystin concentration of around 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

KEYWORDS: inter-oxidation; peracetic acid; UV radiation; microcystin; dissolved air flotation; advanced oxidation process.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
2 OBJETIVOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Cianobactérias e cianotoxinas	22
3.2 Tecnologias empregadas nos sistemas de tratamento de água para a remoção de cianobactérias e cianotoxinas.....	24
3.2.1 Processos oxidativos avançados (POA's)	26
3.2.1.1 Aplicação de POA's na remoção de microcistina	28
3.2.2 Estudos realizados pelo grupo de pesquisa do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC.....	29
3.3 Ácido peracético.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Considerações Iniciais.....	35
4.2 Reservatório de Barra Bonita	36
4.2.1 Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> em laboratório	38
4.2.2 Obtenção e purificação do extrato concentrado de microcistina.....	42
4.2.4 Coleta de água no reservatório de Barra Bonita.....	45
4.2.3 Métodos analíticos e reagentes utilizados	46
4.2.5 Equipamentos	49
4.3 Descrição das etapas da pesquisa	51
4.3.1 Etapa I: Pré-clarificação da água de estudo.....	52
4.3.2 Etapa II: ensaios de remoção de microcistina	55
4.3.3 Preparação da água de estudo.....	59
4.3.3.1 Ensaios com a água do Tipo I	60
4.3.3.2 Etapa II: ensaios com a água do Tipo II.....	62
4.3.3.3 Etapa III: ensaios com a água do Tipo III	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Purificação do extrato de microcistina	65
5.2 Resultados da Etapa I: pré-clarificação da água do reservatório de Barra Bonita	68
5.2.1 Pré-clarificação da água coletada no dia 02/02/2010	70
5.2.2 Pré-clarificação da água coletada no dia 22/02/2010	71
5.3 Resultados da Etapa II.....	73

5.3.1 Resultados obtidos com a água do Tipo I.....	73
5.3.1.1 Ensaio de inter-oxidação com ácido peracético.....	74
5.3.1.2 Ensaio de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV.....	79
5.3.1.2.1 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo I: Fase I.....	79
5.3.1.2.2 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo I: Fase II.....	83
5.3.2 Resultados obtidos com a água do Tipo II.....	88
5.3.2.1 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo II: Fase I.....	89
5.3.2.2 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo II: Fase II.....	93
5.3.2.3 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo II: Fase III.....	98
5.3.3 Resultados com a água do Tipo III.....	102
5.3.3.1 Ensaio combinado UV/CH ₃ CO ₃ H para a água do Tipo III – Fase I.....	102
5.4 Resumo dos principais resultados obtidos na etapa de inter-oxidação com radiação UV e ácido peracético.....	107
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	112
8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 4. 1 - Localização do reservatório de Barra Bonita e a divisão do Estado em UGRHI's, com destaque para a UGRHI 10 (Médio Tietê/Sorocaba).	38
Figura 4. 2 - a) Capela b) Sala de cultivo c) Sistema de aeração d) Climatizador temporizador.....	42
Figura 4. 3 - a)Vista geral da barragem e do local de coleta b)Detalhe do sistema de bombeamento.	45
Figura 4. 4 - Esquema da técnica de imunoensaio	47
Figura 4. 5 - a) Kit microcistina Beacon® b)Lavadora de placas c)Leitoras de placas. ...	48
Figura 4. 6 - Equipamento para mistura rápida.	49
Figura 4. 7 - Equipamento utilizado para flotação por ar dissolvido.	50
Figura 4. 8 – Centrifuga.....	51
Figura 4. 9 - Fluxograma geral da fase experimental da pesquisa.	52
Figura 4. 10 - Reator de radiação UV.....	55
Figura 4. 11 - Detalhes das dimensões do reator de radiação UV.....	56
Figura 4. 12 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo I.	62
Figura 4. 13 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo II.	63
Figura 4. 14 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo III.....	64
Figura 5. 1 - Amostras do extrato de <i>Microcystis aeruginosa</i> bruto e purificado.....	67
Figura 5. 2 - Residuais de cor aparente nas amostras flotadas da água coletada em 02/02. Cor aparente inicial: 284 uC, pH: 6,91	70
Figura 5. 3 - Residuais de turbidez nas amostras flotadas da água coletada em 02/02. Turbidez inicial: 48,0 uT, pH:6,91	70
Figura 5. 4 - Residuais de cor aparente nas amostras flotadas da água coletada em 22/02. Cor aparente inicial: 122 uC, pH: 7,13.....	72
Figura 5. 5 - Residuais de turbidez nas amostras flotadas da água coletada em 22/02. Turbidez inicial: 18,5 uT, pH: 7,13	72
Figura 5. 6 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I do ensaio com CH ₃ CO ₃ H. Microcistina extracelular inicial 12,23 µg.L ⁻¹	75
Figura 5. 7 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de oxidação na água do Tipo I do ensaio com CH ₃ CO ₃ H.....	75
Figura 5. 8 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo I do ensaio com CH ₃ CO ₃ H. 76	
Figura 5. 9 - Residuais de DQO na água do Tipo I do ensaio com ácido CH ₃ CO ₃ H.....	77
Figura 5. 10 - Residuais de COD na água do Tipo I do ensaio com ácido CH ₃ CO ₃ H.....	78
Figura 5. 11 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I. Microcistina extracelular inicial 12,54 µg.L ⁻¹	79
Figura 5. 12 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de radiação UV na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.....	81
Figura 5. 13 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.....	82

Figura 5. 14 - Residuais de DQO na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.....	82
Figura 5. 15 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II. Microcistina extracelular inicial 12,89 µg.L ⁻¹	84
Figura 5. 16 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de radiação UV na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II	86
Figura 5. 17 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II	87
Figura 5. 18 - Residuais de DQO água do Tipo I na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	87
Figura 5. 19 - Residuais de COD na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	88
Figura 5. 20 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I. Microcistina extracelular inicial 50,87 µg.L ⁻¹	89
Figura 5. 21 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de radiação UV na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.	91
Figura 5. 22 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.....	92
Figura 5. 23 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I	92
Figura 5. 24 - Residuais de microcistina extracelular na água Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II. Microcistina extracelular inicial 50,64 µg.L ⁻¹	93
Figura 5. 25 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de radiação UV na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	96
Figura 5. 26 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	96
Figura 5. 27 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	97
Figura 5. 28 - Residuais de COD na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase II.....	98
Figura 5. 29 - Residuais de microcistina extracelular na água Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase III. Microcistina extracelular inicial 50,98 µg.L ⁻¹	99
Figura 5. 30 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase III.....	101
Figura 5. 31 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase III.	101
Figura 5. 32 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase III.....	102
Figura 5. 33 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I. Microcistina extracelular inicial 112,94 µg.L ⁻¹	103
Figura 5. 34 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.	105

Figura 5. 35 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I	106
Figura 5. 36 - Residuais de DQO na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H - Fase I.....	106
Figura 5. 37 - Residuais de COD na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH ₃ CO ₃ H – Fase I.....	107
Figura 5. 38 - Melhor combinação dos ensaios de radiação UV e ácido peracético para cada água de estudo	108
Figura 5. 39 - Doses ótimas de radiação UV para as águas de estudo do Tipo I, II e III.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 Sistemas típicos de POA's .	27
Tabela 4. 1 - Composição do meio de cultura ASM-1	40
Tabela 4. 2 - Composição química do ácido peracético	49
Tabela 4. 3 - Parâmetros operacionais de coagulação, floculação e flotação adotados com base em Oliveira (2009)	54
Tabela 5. 1 - Residuais de cor aparente, turbidez e pH de coagulação do extrato purificado	65
Tabela 5. 2 - Residuais de cor aparente, turbidez e pH de coagulação do extrato purificado	66
Tabela 5. 3 - Resultados dos parâmetros avaliados com o extrato bruto e purificado	67
Tabela 5. 4 - Caracterização da água de Barra Bonita e da água pré-clarificada	68

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- Abs. 254 - Absorbância em 254 nm
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Sulfato de Alumínio
- APA – Ácido peracético
- APHA - American Public Health Association
- BIOTACE - Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- $^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius
- $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$ - Ácido Peracético
- COD - Carbono Orgânico Dissolvido
- cm - Centímetro
- $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ - centímetro por minuto
- $\text{cel}\cdot\text{mL}^{-1}$ - Células por mililitro
- Dr - Dose de radiação UV recebida por volume
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- EESC - Escola de Engenharia de São Carlos
- ELISA - Ensaio do Imunoabsorvente Ligado à Enzima
- FAD - Flotação por ar dissolvido
- FeCl_3 - Cloreto Férrico
- g - Gramas
- G_{mr} - Gradiente médio de mistura rápida
- G_{f} - Gradiente médio de velocidade de floculação
- H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio
- HCl - Ácido Clorídrico
- I - Intensidade de radiação
- I_0 - Intensidade média de radiação na superfície do reator
- I_m - Intensidade média de radiação UV
- $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ - Quilograma-força por centímetro quadrado
- LATAR - Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Água
- m - Metro
- $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ - Miligramas por litro
- $\text{mg}\cdot\text{Al}^{3+}\cdot\text{L}^{-1}$ - Miligramas por litro de Alumínio
- $\text{mg}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ - Miligramas por litro de carbonato de cálcio
- $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ - Milli-Watts por centímetro quadrado

μm - Micrômetro
 $\mu\text{g.L}^{-1}$ - Microgramas por litro
 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ - Microsiemens por centímetro
 O_3 - Ozônio
OH - Radical hidroxila
PAC - Policloreto de Alumínio
% - Porcentagem
POA's - Processos Oxidativos Avançados
pH - Potencial Hidrogeniônico
 P_{sat} - Pressão de saturação
R% - Razão de recirculação de água saturada
rpm - Rotações por minuto
SHS - Departamento de Hidráulica e Saneamento
s - Segundo
 s^{-1} - por segundo
SST - Sólidos Suspensos Totais
 T_r - Tempo de mistura rápida
 T_f - Tempo de floculação
 T_{sat} Tempo de saturação
UV - Ultravioleta
 u.a.cm^{-1} - Unidade de absorbância 254 nm por centímetro
uC - Unidade de cor
uT - Unidade de turbidez
UFSCar - Universidade Federal de São Carlos
UGHRI - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USP - Universidade de São Paulo
 V_f - Velocidade de flotação
 Wh.m^{-3} - Watt hora por metro cúbico
WDCM - World Data Centre for Microorganisms
WHO - World Health Organization

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As pesquisas por tecnologias de tratamento de água de abastecimento mais econômicas e eficientes têm sido cada vez mais intensas, principalmente no meio acadêmico. Ao mesmo tempo em que o conhecimento na área avança, surgem novos desafios fazendo com que a dificuldade em produzir água com quantidade e qualidade aumente. Grande parte deste desafio está relacionado à constante degradação dos corpos hídricos que abastecem os reservatórios das estações de tratamento. Esta degradação deve-se principalmente ao crescimento rápido e desordenado da população nos últimos anos, que resultou na poluição dos corpos hídricos por esgotos domésticos, bem como pela ocupação indevida das áreas de proteção dos mananciais e as atividades agrícolas e industriais irregulares desenvolvidas no entorno. Todos estes processos ocasionam a eutrofização dos corpos d'água, principalmente de lagos e represas.

A eutrofização se caracteriza pela elevada produção primária dos sistemas aquáticos, ou seja, ela se dá pelo aporte excessivo de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, sendo que estes conduzem a um aumento da atividade biológica do fitoplâncton. Dependendo de outras condições ambientais favoráveis como temperatura adequada da água e elevada intensidade luminosa podem ocorrer as florações de algas. Nas florações de algas é comum a presença de cianobactérias, muitas espécies destas apresentam como característica a produção de substâncias tóxicas chamadas cianotoxinas, além de compostos que conferem sabor e odor à água.

A presença de cianobactérias em águas destinadas ao abastecimento público acarreta diversos problemas ao sistema de tratamento, tais como: dificuldade de coagulação e floculação, baixa eficiência do processo de sedimentação, colmatação dos filtros, maiores gastos com produtos para a desinfecção e ineficiência das operações de tratamento quanto à remoção de cianotoxinas dissolvidas (DI BERNARDO, 1995).

Em relação aos efeitos sobre a saúde humana, algumas doenças gastrintestinais e hepáticas podem ser atribuídas à presença de cianotoxinas em águas de abastecimento. De acordo com WHO (1998) estudos reportam que o contato ou ingestão de água contaminada com microcistina pode ocasionar desde lesões no fígado até o desenvolvimento de câncer hepático. Entretanto, casos fatais decorrentes de intoxicação por cianotoxinas também já foram registrados. O caso mais letal ocorrido no Brasil aconteceu em Paulo Afonso (BA), onde foram registradas em um período de 42 dias mais de 2.000 ocorrências de gastroenterites, das quais 88 resultaram em morte por intoxicação provocada por toxinas liberadas pela floração de *Anabaena* e de *Microcystis* no reservatório de abastecimento de Itaparica. Ainda, no ano de 1996, em Caruaru (PE) foram registrados 50 casos de morte provocada por intoxicação por via venosa decorrente do uso de água contaminada com cianotoxinas em sessões de hemodiálise (DI BERNARDO & PAZ, 2008).

Com o intuito de assegurar a qualidade da água oferecida à população, o Ministério da Saúde por meio da Portaria nº 518/2004, instituiu limite de concentração para microcistina em $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e atribuiu às instituições responsáveis pelo tratamento e distribuição da água para consumo, o dever de monitorar a ocorrência de cianobactérias e cianotoxinas nos mananciais de abastecimento (BRASIL, 2004).

Com o intuito de atender aos requisitos estabelecidos pela legislação e devido ao grau de eutrofização em que se encontram os reservatórios brasileiros utilizados para abastecimento público, verifica-se a importância e a necessidade da realização de estudos

para o desenvolvimento de técnicas eficientes de tratamento de água, bem como o aperfeiçoamento das técnicas existentes, que visem a remoção das algas e suas toxinas em níveis seguros para o consumo humano.

Avanços na área já são conhecidos, como a aplicação da técnica de flotação por ar dissolvido associada a técnicas de oxidação e adsorção para clarificação e remoção de cianotoxinas de águas com elevada concentração de algas e cianobactérias. Nesses tipos de água proveniente de manancial eutrofizado, normalmente verifica-se a presença de cianotoxinas tanto no interior das células de cianobactérias (cianotoxinas intracelulares) quanto células dissolvidas na água (cianotoxinas extracelulares).

A técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) é capaz de remover de maneira eficiente a cianotoxina intracelular. Associando a técnica de flotação à processos de adsorção e ou oxidação é possível a remoção também da parcela extracelular de cianotoxinas, conduzindo a remoções globais bastante elevadas.

Dentre os vários tipos de oxidantes utilizados para remoção de cianotoxinas, os mais empregados são o cloro, o ozônio, o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio. Estudos empregando a radiação ultravioleta (UV) têm mostrado resultados bastante eficazes na remoção de microcistina (QIAO et al., 2005; BANDALA et al., 2004). Entretanto, dependendo de alguns fatores como a concentração de toxina, torna-se necessário uma dose de radiação UV muito elevada para uma degradação satisfatória, o que inviabiliza a sua aplicação em relação aos custos (GAJDEK et al., 2004). Devido a esse aspecto tem crescido os estudos a respeito dos processos de oxidação avançados (POA's). Nesses sistemas o radical hidroxila (OH) atua como principal agente oxidante, tais radicais hidroxila podem ser gerados com o emprego de oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3) por meio fotoquímico ou não-fotoquímico

(DANIEL, 2001). Essa combinação conduz a resultados bastante satisfatórios em termos de eficiência no tratamento e economia de energia.

O presente trabalho se insere em linha de pesquisa estabelecida desde 2002 junto ao Departamento de Hidráulica e Saneamento-SHS, da Escola de Engenharia de São Carlos-EESC, que desenvolve estudos sobre a remoção de microcistina em águas de abastecimento utilizando água proveniente do reservatório de Barra Bonita-SP, o qual apresenta-se eutrofizado e com presença constante de concentração significativa de *Microcystis aeruginosa*. As pesquisas desenvolvidas até o momento envolveram a associação dos processos de flotação por ar dissolvido, oxidação química, adsorção em carvão ativado e processos com membranas. Nessa linha de pesquisa já foram desenvolvidos cinco trabalhos de mestrado: Oliveira (2009), Rosa (2008), Bueno (2005), Silva (2005) e Ferreira (2004), um de doutorado: Perez (2008) e uma iniciação científica: Sacchi (2010).

Dentro desta linha, a presente pesquisa teve como proposta realizar um estudo sobre a remoção de diferentes concentrações de microcistina extracelular de água destinada ao abastecimento público, pré-clarificada por FAD, através de uma etapa de inter-oxidação com o uso combinado de ácido peracético e radiação UV. Optou-se pela adoção do processo FAD na etapa de pré-clarificação tendo em vista a elevada eficiência do mesmo quando se tem água bruta com algas em suspensão, bem como pelo fato do processo ser capaz de proporcionar efluente com baixa cor, turbidez e concentração de sólidos suspensos, e, portanto propícia para aplicação eficiente da técnica de oxidação com ácido peracético e radiação UV.

2 OBJETIVOS

A pesquisa teve como objetivo empregar a técnica de flotação por ar dissolvido na pré-clarificação da água proveniente de um manancial eutrofizado associada a uma etapa de inter-oxidação com o uso combinado do ácido peracético e radiação UV para avaliar a eficiência deste processo na remoção de diferentes concentrações de microcistina extracelular.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cianobactérias e cianotoxinas

As cianobactérias são microrganismos aeróbios fotoautotróficos, cujas atividades metabólicas requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz. O seu sistema fotossintético é semelhante ao das algas (vegetais eucariontes) e, do mesmo modo, apresentam os pigmentos (clorofila-a, ficobilinas, ficocianinas, ficoeritrinas e carotenóides) que absorvem a energia solar para realização da fotossíntese. A estrutura e organização celular das cianobactérias são caracterizadas pela ausência de núcleo individualizado, ou seja, são organismos procariontes e, portanto, bioquímica e morfológicamente muito semelhantes às bactérias (AZEVEDO, 1998).

Estas características metabólicas e estruturais conferem uma classificação um tanto ambígua às cianobactérias. Segundo Calijuri et al. (2006) tradicionalmente a classificação das cianobactérias segue a nomenclatura botânica, e devido a isso são também conhecidas como algas azuis ou Cyanophyceae. Por outro lado, os microbiologistas preferem classificá-las como bactérias (cianobactérias).

As cianobactérias apresentam uma considerável diversidade morfológica, podendo ser unicelulares (*Chroococcus* sp.) ou filamentosas (*Cylindrospermopsis* sp.), e podem ocorrer individualmente (gênero *Synechococcus* sp.) ou agrupadas em colônias (*Microcystis* sp.) (CALIJURI et al., 2006).

Outra característica das cianobactérias é a formação de florações, ou seja, crescimento excessivo e rápido, bem delimitado e de curta duração, envolvendo uma ou poucas espécies. Tal fenômeno ocorre devido a interação entre fatores físicos, químicos e

biológicos que favorecem o intenso crescimento das cianobactérias na superfície da água, formando uma densa camada de células com vários centímetros de profundidade (YUNES et al., 2003). O maior problema relacionado com as florações é a capacidade de algumas espécies de produzir e liberar metabólitos tóxicos secundários, as cianotoxinas (YOO et al., 1995). A ocorrência destas florações tem sido bastante relatada nos mananciais de abastecimento de água no Brasil, pois estes fornecem as condições necessárias ao crescimento destes microrganismos durante todo ano.

As cianotoxinas formam um grupo de diversas toxinas que são produzidas pelas cianobactérias. De acordo com Carmichael (1992) as toxinas são compostos secundários que produzem efeitos nocivos em outros tecidos, células ou organismos. Conforme a sua estrutura química, as toxinas das cianobactérias podem ser classificadas em três grandes grupos: peptídeos cíclicos; alcalóides e lipopolissacarídeos. No entanto, a principal classificação baseia-se na sua ação sobre determinados tecidos, órgãos-alvo ou organismos. Segundo esta classificação, as cianotoxinas são agrupadas em hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas. As hepatotoxinas são a causa mais comum de intoxicação pelas cianobactérias (AZEVEDO, 1998), sendo os tipos mais conhecidos as microcistinas (heptapeptídeos cíclicos), nodularinas (pentapeptídeos) e cilindrospermopsina (alcalóide). As hepatotoxinas atingem os hepatócitos causando uma desorganização do citoesqueleto das células e danos ao fígado, podendo causar morte por hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico (aumento excessivo do fígado) (CARMICHAEL, 1992).

Dentre as hepatotoxinas, a microcistina tem recebido especial atenção, não somente devido ao fato de provocar envenenamento agudo, mas também devido a seu potencial em provocar câncer por exposição crônica em humanos mesmo em baixas concentrações na água, o que torna essa toxina um risco para a saúde pública (FIGUEIREDO et al., 2004).

3.2 Tecnologias empregadas nos sistemas de tratamento de água para a remoção de cianobactérias e cianotoxinas

A seguir é feita uma breve revisão sobre trabalhos desenvolvidos acerca do emprego de algumas técnicas de tratamento visando a remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento, principalmente no que tange a remoção de microcistina extracelular.

A aplicação de tecnologias convencionais de tratamento de água é eficaz para a remoção de células de cianobactérias, e, portanto, da parcela de cianotoxina intracelular, mas ineficaz na remoção da cianotoxina extracelular, que se encontra dissolvida no meio líquido. Dentre as técnicas de tratamento convencionais, a FAD tem sido considerada como a melhor alternativa para a remoção da cianotoxina intracelular comparada ao processo de sedimentação (CHORUS & BARTRAM, 1999). De acordo com Reali e Gianotti (1993) em condições adequadas de coagulação e floculação prévias foi possível em uma unidade de FAD em escala de bancada remoção superior a 97% de algas de água bruta preparada em laboratório contendo elevada concentração de algas. Peres (2008) em sua pesquisa comprovou eficiência de remoção de fitoplâncton de 99,9% pelas etapas de coagulação, floculação e FAD.

Um estudo realizado por Teixeira e Rosa (2006) mostrou vantagem da FAD na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* em relação ao processo de sedimentação. Através da aplicação da coagulação, floculação e FAD foi possível remoção de cianobactérias superior a 92%, expressas em clorofila-a, além disso, a FAD foi menos influenciada pelo teor e tipo de matéria orgânica natural dissolvida na água e demandou menores dosagens de coagulante. A sedimentação, no entanto, proporcionou melhor eficiência de remoção de turbidez.

Em relação à microcistina extracelular, esta pode ser eliminada das águas de abastecimento através dos oxidantes e desinfetantes normalmente aplicados nos tratamentos de água, como o cloro, ozônio, dióxido de cloro e permanganato de potássio (RODRÍGUEZ et al., 2007). Além da oxidação química, outras tecnologias têm sido empregadas para remoção da microcistina extracelular, como os processos de separação por membranas, adsorção em carvão ativado e processos biológicos.

Jie Ding et al., (2010) compararam diversos métodos de desinfecção (oxidativos, químicos, físicos e baseados em radiação UV) sobre a remoção e liberação de microcistina por *Microcystis* sp.. Os estudos indicaram que a aplicação do permanganato de potássio, em dosagens convencionais de desinfecção em sistemas de tratamento de água (100 a 200 mg min.L⁻¹), demonstrou ser o método mais eficiente de desinfecção e de remoção da microcistina dissolvida, promovendo uma remoção de microcistina entre 60 e 99% com a aplicação das referidas dosagens. No entanto, o tratamento com permanganato de potássio ocasionou a formação de dióxido de manganês particulado na água tratada.

De acordo com Gijsbertsen-Abrahamse et al., (2006), a ultrafiltração é capaz de remover mais de 99,99% dos microrganismos presentes na água, no entanto, no caso das cianobactérias, o processo pode ocasionar o rompimento das células e a consequente liberação da cianotoxina intracelular. Avaliando a remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela ultrafiltração e nanofiltração, os referidos autores verificaram que o processo de ultrafiltração provocou lise em apenas 2% das células de *Microcystis* sp., resultando, portanto, em uma remoção de células intactas superior a 98%. No entanto, o processo não foi eficiente na remoção da microcistina extracelular, a concentração de toxinas no permeado foi igual ou levemente inferior a concentração de microcistina na água de alimentação. Já em relação à nanofiltração, não foi detectada presença de

microcistina no permeado, com remoções de 99% para as microcistina-RR e microcistina-LR.

Campinasa & Rosa (2009) estudaram a aplicação de carvão ativado em pó e da ultrafiltração (CAP/UF) na remoção de microcistinas e avaliaram o impacto da matéria orgânica natural presente na água a ser tratada. Foi observado que na ausência de matéria orgânica natural a concentração de 10 mg.L⁻¹ de CAP atingiu níveis de remoção entre 93-98% em concentrações de microcistina-LR de até 20 µg.L⁻¹. Já na presença de matéria orgânica natural, em concentrações de 2,5 mg.L⁻¹, a dosagem de 10 mg.L⁻¹ de CAP foi suficiente para remoção de microcistina-LR na concentração de 5 µg.L⁻¹. No entanto, em valores de 5 mg.L⁻¹ de matéria orgânica natural e concentração de microcistina-LR de 20µg.L⁻¹, a dosagem de 15 mg.L⁻¹ de CAP não possibilitou atingir remoção abaixo do limite de 1,0 µg.L⁻¹, estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1998).

3.2.1 Processos oxidativos avançados (POA's)

Os chamados processos oxidativos avançados (POA's) são definidos como processos de oxidação baseados na geração de radicais (OH), que são espécie altamente reativas e que possuem elevado poder oxidante, com capacidade para remover uma grande variedade de poluentes (USEPA, 1998).

Existem vários métodos capazes de gerar os radicais OH, sendo assim, em relação ao modo como os radicais são gerados, os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais OH podem ser gerados com ou sem irradiação. Os sistemas heterogêneos são aqueles em os radicais OH são gerados na presença de

catalisadores sólidos, enquanto que os demais são chamados de sistemas homogêneos (Nogueira & Jardim, 1997).

Dentre os processos capazes de gerar radicais OH os que são mais empregados envolvem o ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente Fenton, ou a combinação de alguns desses processos. Na Tabela 3.1 são apresentados os sistemas típicos de POA's:

Tabela 3. 1- Sistemas típicos de POA's .

SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra-som (US)
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	Eletro-fenton

Fonte: Teixeira & Jardim, 2004.

Teixeira & Jardim (2004) destacam que as principais vantagens da utilização dos POA's em relação aos demais tratamentos, de maneira geral são: a capacidade de mineralização completa do poluente e não apenas a transferência de fase; a eficiência na degradação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; a capacidade do uso juntamente com outros processos de tratamento; alta velocidade de reação (geralmente minutos); melhora das propriedades organolépticas da água e capacidade de trabalho *in situ*.

3.2.1.1 Aplicação de POA's na remoção de microcistina

A realização de pesquisas envolvendo a aplicação dos POA's na remoção de microcistina de águas de abastecimento, mostraram que os processos envolvendo H_2O_2/UV , TiO_2/UV , Fenton e Foto-Fento foram bastante eficientes, promovendo degradações completas da cianotoxina. Estudos usando fotólise por UV na presença de TiO_2 demonstraram que as microcistinas são rapidamente oxidadas a produtos de degradação não tóxicos sob condições apropriadas (Lawton, et al., 1999).

Bandala et al., (2004) realizaram uma investigação experimental sobre a remoção de microcistina-LR usando o processo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e Foto-Fenton. Os pesquisadores avaliaram a influência da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a taxa de degradação da toxina no processo fenton para concentrações constantes de Fe^{2+} (0,25 mM). Observou-se que em baixas concentrações de H_2O_2 (0,25 e 5,0 mM) a degradação da microcistina-LR foi baixa, mesmo com tempos de contato de até 600 minutos. Já na presença de concentrações elevadas de H_2O_2 (2,5 a 5,0mM) as taxas de degradação de microcistina-LR chegaram a 60% em 180 minutos de tempo de contato. Entretanto, a maior eficiência de degradação foi conseguida com o processo de Foto-Fenton, no qual a radiação UV esteve envolvida. Com apenas 25 minutos cerca de 84% da concentração de microcistina-LR foi removida e chegou a 100% de remoção entre 30 e 40 minutos.

O processo em que a radiação UV é associada ao H_2O_2 é capaz de produzir uma grande quantidade de radicais OH. Devido a isso, Qiao et al., (2005) estudaram o efeito deste processo na degradação da microcistina-RR, e avaliaram a influencia, dentre outros parâmetros, da concentração inicial de H_2O_2 e da intensidade de radiação sobre a taxa de degradação da toxina. Sendo assim, foram aplicadas as dosagens de 0,0 a 3,0 mM.L⁻¹ de

H₂O₂ e intensidades de radiação UV de 1,46 a 7,32 mW.cm⁻² em água de estudo preparada com concentração inicial de microcistina-RR de 0,72 mg.L⁻¹. Verificou-se que dosagens de H₂O₂ acima de 1,0 mM.L⁻¹ exerceram um efeito inibitório sobre a taxa de degradação da cianotoxina, e que a intensidade de radiação de 3,66 mW.cm⁻² foi suficiente para proporcionar a degradação dentro do esperado. Sob essas condições e um tempo de exposição à radiação de 60 minutos foi possível uma eficiência de remoção da microcistina-RR de 94,83%. O estudo também mostrou que as taxas de degradação da cianotoxina foram consideravelmente maiores nos ensaios combinados H₂O₂/UV do que nos casos em que utilizou-se somente a radiação UV.

3.2.2 Estudos realizados pelo grupo de pesquisa do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC

O grupo de pesquisa do Departamento de Hidráulica e Saneamento EESC/USP, coordenado pelo professor Marco Antonio Reali, vem estudando desde o ano de 2002 a remoção de microcistina em mananciais eutrofizados destinados ao abastecimento através da associação dos processos de flotação por ar dissolvido, oxidação química e adsorção em carvão ativado. Todas as pesquisas foram realizadas com água de estudo preparada a partir de água proveniente do reservatório Barra Bonita-SP, e alíquotas de cultura de *Microcystis aeruginosa* cultivada em laboratório. A seguir será apresentado de maneira resumida os principais resultados obtidos pelo grupo de pesquisa.

Ferreira (2004) deu início às pesquisas do grupo estudando um fluxograma de tratamento para remoção de biomassa algal e microcistina composto por coagulação,

floculação, sedimentação e filtração com e sem a aplicação de CAP. Verificou-se com o estudo que a pré-clarificação desse tipo de água pelo processo de coagulação seguido de sedimentação apresentou baixa eficiência de remoção de microcistina quando o CAP não foi aplicado. Apenas com a aplicação de CAP a microcistina foi reduzida à níveis que atendessem os padrões de potabilidade, no entanto, a dosagem aplicada foi extremamente elevada (300 mgCAP.L^{-1}).

Com o intuito de melhorar a remoção da biomassa algal e microcistina, Silva (2005) investigou um sistema composto por coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido em substituição a sedimentação, adsorção em CAP e filtração. O estudo buscou também minimizar a dosagem de CAP necessária para remover altas concentrações de toxinas. Para tal variou-se os instantes e os pontos de aplicação do carvão. Os resultados mostraram que a aplicação de 60 mgCAP.L^{-1} no tempo de 90 minutos antes da mistura rápida apresentou melhor desempenho na remoção de microcistina, atendendo à legislação, bem como o melhor desempenho da flotação por ar dissolvido em relação à sedimentação.

Bueno (2005) realizou em escala de laboratório ensaios de coagulação/floculação, seguidos de flotação sem adição e com adição de cloro como pré-oxidante e CAP (sempre após a coagulação). Constatou-se que a pré-oxidação e o tempo de contato do oxidante exerceram influência na remoção de microcistina. Os melhores resultados foram obtidos com a pré-oxidação feita durante 10 s antes da coagulação, o que proporcionou o atendimento aos padrões de potabilidade. Entretanto, a associação de pré-oxidação e adsorção em carvão ativado no tempo de contato de 10 s elevou a eficiência de remoção de toxina.

Rosa (2008) estudou água preparada com diferentes concentrações de microcistina aplicando processos de pré-cloração, adsorção em carvão ativado em pó, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido. O autor estudou diferentes fluxogramas de aplicação

de CAP durante o tratamento. O fluxograma de tratamento com aplicação de CAP logo após a mistura rápida foi o que apresentou melhores resultados em termos de cor aparente, turbidez e concentração residual de microcistina. Observou-se também que à medida que se aumenta a concentração de microcistina, torna-se necessário a incorporação de etapas de tratamento complementares como a oxidação e adsorção para atender a legislação, pois, constatou-se que para $104,92 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina a aplicação de $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio (10 segundos antes da mistura rápida) e 30 mg.L^{-1} de CAP (logo após a mistura rápida) não foram capazes de reduzir a concentração de microcistina a níveis aceitáveis.

Perez (2008) avaliou a remoção de fitoplancton e microcistina em cinco fluxogramas de tratamento de água para abastecimento, que tiveram como seqüência básica as etapas de coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração, complementados com oxidação química em diferentes pontos da seqüência básica de tratamento estabelecida. A concentração de microcistina na água de estudo foi mantida no intervalo de 14 a $17 \mu\text{g.L}^{-1}$. O estudo revelou que as etapas de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido apresentaram eficiência de remoção de fitoplancton de cerca de 99,9 % e, conseqüentemente, remoção de microcistina contida no interior das células íntegras. A oxidação da água bruta com permanganato de potássio associada à oxidação da água flotada com cloro apresentou o melhor desempenho de remoção de microcistina extracelular, com eficiência superior a 98%. Observou-se também a remoção de trihalometanos pela flotação por ar dissolvido e redução da formação dos mesmos quando da oxidação feita associando permanganato de potássio e cloro.

Oliveira (2009) estudou a remoção de três concentrações diferentes de cianotoxina extracelular em diferentes combinações de tratamento composto pela clarificação por coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e centrifugação associada ou não a

processos de pré-oxidação com permanganato de potássio, adsorção com CAP e pós-cloração. Foi avaliada também a influência da matéria orgânica na remoção de microcistina. Verificou-se que a etapa de clarificação por si só foi suficiente para atender ao padrão de potabilidade e remover microcistina extracelular em torno de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em água de estudo com concentração de microcistina extracelular de $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi necessário associar a clarificação à pré-oxidação e à pós-cloração. Com concentrações elevadas de microcistina extracelular de $64,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi necessário a adsorção com 60 mg.L^{-1} de CAP e pós-cloração com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de dióxido de cloro atingir níveis de microcistina extracelular abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. Nas águas com concentração de $1,4$ e $64,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de microcistina extracelular a presença de matéria orgânica consumiu parte do permanganato de potássio destinado a oxidação, entretanto na água com $21,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina extracelular a demanda de permanganato pelas substâncias húmicas parece ter interrompido a lise das células de *Microcystis* sp.

O trabalho mais recente do grupo de pesquisa foi realizado por Sacchi (2010) que estudou a eficiência de remoção de *Microcystis* sp. e microcistina em um fluxograma de tratamento, em escala de laboratório, envolvendo pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, FAD, microfiltração, ultrafiltração e desinfecção com hipoclorito de sódio. A água de estudo foi preparada através da adição de alíquotas de cultura de *Microcystis* sp. em água bruta de um poço profundo. Os resultados mostraram que somente a ultrafiltração utilizando membrana na faixa de 5 KDa promoveu remoção de 97% de microcistina extracelular. No entanto, com as melhores condições de pré-oxidação, coagulação/floculação, FAD e pós-cloração foi possível a redução de até 99,9% na concentração de microcistina extracelular, demonstrando assim a eficiência do fluxograma de tratamento proposto.

3.3 Ácido peracético

As aplicações do ácido peracético (APA) na área de saneamento, de acordo com as informações da literatura, têm sido feitas principalmente no tratamento de águas residuárias. O ácido peracético é um líquido incolor, com odor acre e irritante, explosivo quando aquecido acima de 110°C, é formado pela reação de ácido acético e peróxido de hidrogênio, de acordo com a reação (DANIEL, 2001):



De acordo com Kitis (2004) as principais vantagens da utilização do ácido peracético na desinfecção de águas residuárias são a simples implementação do tratamento, pois não são necessários altos investimentos, o grande espectro de atividade microbiana mesmo na presença de matéria orgânica heterogênea, ausência de persistência tóxica, resíduos mutagênicos ou subprodutos, pequena dependência do pH, curto tempo de contato e eficiência para o tratamento de efluente primário e secundário. Já a maior desvantagem associada ao uso do ácido peracético é o aumento do conteúdo orgânico no efluente, podendo provocar crescimento microbiano, devido ao ácido acético que se forma na decomposição do ácido peracético, além disso, o custo do produto ainda é elevado (devido a baixa produção).

Souza (2006) realizou um estudo de desinfecção comparativo entre hipoclorito de sódio, ácido peracético, ozônio e processo de desinfecção sequencial ozônio/cloro para águas com características de cor baixa (< 5uH) e cor elevada (>100 uH). O desempenho dos desinfetantes foi avaliado pela inativação de *Escherichia coli*, colifagos e *Clostridium perfringens*. As concentrações de todos os desinfetantes variaram de 2,0 a 5,0 mg.L⁻¹, e tempos de contato de 5 a 20 minutos. Os resultados dos ensaios de desinfecção com o

ácido peracético indicaram efetiva redução dos microrganismos indicadores empregados, mesmo em elevada concentração de matéria orgânica, proveniente dos meios de cultura, o que significa que tal desinfetante não reagiu com a matéria orgânica. Observou-se também que sob as mesmas condições utilizadas na pesquisa, o ácido peracético foi mais efetivo que o hipoclorito de sódio na inativação dos três microrganismos estudados. A desvantagem detectada a respeito do emprego do ácido peracético foi o aumento dos parâmetros COD e absorbância 254 após a desinfecção.

Veschetti et al (2003) avaliaram a utilização do ácido peracético na desinfecção de águas residuárias em uma planta piloto alimentada pelo efluente de lodo ativado convencional. Foi estudado a influência da concentração inicial de 0,5 a 4,0 mg.L⁻¹ de ácido peracético e tempos de contato de 8 a 38 minutos, para inativação de sete microrganismos (coliformes totais, coliformes fecais, estreptococos, *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp., *Salmonella* sp. e bacteriófagos anti-*E. coli*) e também as concentrações de residual e compostos orgânicos halogenados. Os dados obtidos foram comparados com os resultados correspondentes adquiridos utilizando hipoclorito de sódio nas mesmas condições experimentais. O efeito biocida do ácido peracético contra coliformes totais e fecais, *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. e *Salmonella* sp. foi semelhante ao demonstrado pelo hipoclorito de sódio. O ácido peracético, contudo, foi menos eficiente do que hipoclorito de sódio na redução de estreptococos fecal e bacteriófagos anti-*E. coli*. Em ambos os casos houve a presença de concentrações significativas de residual no final do tempo de contato. Quanto à presença de compostos orgânicos halogenados, não houve variação significativa do conteúdo no efluente tratado com ácido peracético, enquanto que um incremento progressivo de tais compostos foi encontrado quando quantidades crescentes de hipoclorito de sódio foram adicionadas ao esgoto.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Considerações Iniciais

Em função do fato do presente trabalho estar inserido no grupo de pesquisa do Departamento de Hidráulica e Saneamento-SHS, que desde o ano de 2002 desenvolve estudos no âmbito da remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas destinadas ao abastecimento público, a maior parte dos procedimentos adotados no desenvolvimento desta pesquisa foi baseada na experiência e nos melhores resultados obtidos pelo referido grupo. Tal experiência diz respeito aos procedimentos experimentais, parâmetros operacionais, métodos analíticos e preparação da água de estudo, que contempla: cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório, produção de extrato concentrado de microcistina e coleta de água no reservatório de Barra Bonita.

A fase experimental, bem como a maior parte das análises dos parâmetros físico-químicos, foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas – LATAR, que faz parte do Departamento de Hidráulica e Saneamento - SHS, da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC. As análises de COD e Organismos Fitoplanctônicos foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) e as análises de Nitrogênio Total e Amoniacal foram feitas no Laboratório de Saneamento Ambiental, pertencentes ao mesmo departamento.

O presente estudo consistiu na avaliação da remoção de microcistina presente em água destinada ao abastecimento público através da aplicação das técnicas de inter-

oxidação química com ácido peracético e radiação UV. A água coletada no reservatório de Barra Bonita era inicialmente submetida a um processo de pré-clarificação por coagulação com cloreto férrico, floculação e flotação por ar dissolvido. Após este processo era adicionado extrato purificado com elevada concentração de microcistina extracelular. Foram estudadas águas com concentrações de microcistina extracelular na faixa de 12, 50 e 112 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para facilitar o entendimento tais águas foram denominadas respectivamente de água do Tipo I, Tipo II e Tipo III.

No decorrer deste capítulo será relatado o desenvolvimento experimental da pesquisa. Inicialmente serão fornecidas informações sobre o reservatório de Barra Bonita e o preparo da água de estudo, que compreende o cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório para a preparação de extrato de microcistina purificado. Em seguida serão apresentadas as metodologias e os parâmetros de monitoramento dos ensaios, os equipamentos, reagentes, e soluções utilizadas e a descrição detalhada da execução dos ensaios.

4.2 Reservatório de Barra Bonita

O reservatório de Barra Bonita localiza-se na bacia hidrográfica do Médio Tietê, entre os municípios de Barra Bonita e Igarapu, no interior do estado de São Paulo. Foi construído no ano de 1963 como parte integrante do complexo de barragens situadas ao longo do rio Tietê, cuja principal finalidade é a geração de energia elétrica. No entanto, além de representar um importante recurso hídrico-energético o reservatório de Barra

Bonita também se destina a outros importantes usos como: irrigação, piscicultura, recreação, abastecimento urbano, transporte fluvial e uso industrial (CALIJURI, 1999).

As sub-bacias de drenagem que alimentam o reservatório pertencem às Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos Médio Tietê/Sorocaba - UGRHI 10, conforme proposta do Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (Lei 9.034/94) que divide o estado em 22 UGRHI's. A UGRHI 10 é composta por 34 municípios que abrigam 4% da população do Estado de São Paulo, cerca de 1.798.118 habitantes, sendo que 88% destes vivem em áreas urbanas. Aproximadamente 88% do esgoto produzido é coletado e o índice de tratamento é da ordem de 51% do esgoto gerado. A atividade econômica predominante na unidade é a industrial, com destaque para os ramos da indústria alimentícia, metalúrgica e extrativista. Na agricultura destaca-se o cultivo da braquiária, cana-de-açúcar, milho e hortaliças. Quanto a cobertura vegetal cerca de 15% do total da área da UGRHI 10 é composta por remanescentes extremamente fragmentados da Floresta Estacional Semidecídua e Cerrado (CETESB, 2009).

A CETESB desempenha desde o ano de 1974 a operação de uma rede de monitoramento de águas superficiais doces que é voltada para a realização de um diagnóstico dos mananciais utilizados para o abastecimento público. Desde então, verifica-se, que um dos principais problemas do reservatório de Barra Bonita consiste na eutrofização de suas águas. O excesso de nutrientes favorece o crescimento acelerado de algas, sobretudo de cianobactérias, que estão associadas à ocorrência de toxicidade nas águas deste reservatório.

De acordo com os mais recentes Relatórios de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo emitidos pela CETESB, o reservatório de Barra Bonita mantém sua condição Eutrófica. Em 2008 foram constatadas elevadas concentrações de Fósforo Total e concentrações de Clorofila *a* acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA

357/2005 em diversos meses do ano. O número de Células de Cianobactérias também ultrapassou o limite estabelecido pela legislação em 2008 e aumentou em 2009 (CETESB, 2009; 2010).

A Figura 4.1 mostra a localização do reservatório de Barra Bonita junto ao complexo de barragens do rio Tietê e a divisão do estado de São Paulo nas 22 UGRHI's:



Figura 4. 1 - Localização do reservatório de Barra Bonita e a divisão do Estado em UGRHI's, com destaque para a UGRHI 10 (Médio Tietê/Sorocaba).

4.2.1 Cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório

A água pertencente ao reservatório de Barra Bonita embora em condições consideradas eutróficas e com predominância de *Microcystis aeruginosa* não apresentava concentrações de cianotoxina extracelular tão elevadas a ponto de suprir por si só os níveis almejados para o desenvolvimento do presente estudo. De acordo com Peres (2008) tal fato verifica-se desde o início das pesquisas do grupo em 2002, e se constatou novamente neste estudo através das análises de microcistina extracelular realizadas com a água coletada no referido reservatório. Portanto, foi necessário o cultivo de *Microcystis aeruginosa* para a

produção de extrato concentrado de microcistina extracelular a fim de complementar as concentrações de microcistina na água do referido reservatório de modo a adequá-la ao desenvolvimento do estudo.

O cultivo foi realizado nas dependências do LATAR. A cultura provém de uma cepa comprovadamente tóxica de *Microcystis aeruginosa* (BB005) isolada do reservatório de Barra Bonita adquirida junto ao banco de cultura registrado no World Data Centre for Microorganisms (WDCM), pertencentes ao Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira, do laboratório de Ficologia do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos–UFSCar. Tal cepa foi adquirida no ano de 2002 quando do início dos estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa e veio sendo mantida por meio de cultivo baseado no método Estático ou Batch (Repique) realizado em determinados intervalos de tempo.

Os repiques eram feitos aproximadamente a cada três semanas (quando a cultura atingia uma coloração verde-amarelada). Este período antecede a fase estacionária do crescimento das células das cianobactérias, por isso é a fase ideal para realizar o procedimento. Tal método consiste na transferência de uma parcela da cultura contendo células de cianobactérias, aproximadamente 200 mL, para o volume de 1,8 litros de meio de cultura específico e apropriado para o cultivo de *Microcystis aeruginosa* denominado ASM-1, proposto por Gorham et al., (1964). Tal meio é composto por quatro soluções que contêm diferentes compostos inorgânicos que servem como nutrientes para o crescimento das cianobactérias. A Tabela 4.1 a seguir apresenta a composição de cada uma das soluções que compõe o meio ASM-1 e o volume necessário para o preparo de 1 litro do meio de cultura:

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

Solução Estoque	Nutriente	Concentração (g.L ⁻¹)	Volume de solução adicionada (mL)*
A	NaNO ₃	8,5	20,0
	MgSO ₄ .7H ₂ O ou	2,45	
	MgCl ₂ .7H ₂ O	2,05	
	CaCl ₂ .2H ₂ O	1,95	
	CaCl ₂ anidro	1,45	
B	KH ₂ PO ₄ ou	8,7	2,0
	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

Fonte: Gorham et al., (1964).

* Volume a ser adicionado para preparo de 1 litro de meio de cultura.

O meio de cultura é preparado colocando-se água deionizada em balão volumétrico de 2 litros, sem encher totalmente. Adicionam-se os volumes das soluções do meio ASM-1 e completa-se com água deionizada e mistura-se bem. Logo após transfere-se aproximadamente 1,8 litros do meio para um erlenmeyer com capacidade de 2 litros. O erlenmeyer deve ser colocado sob um agitador magnético e então o pH do meio ajustado para $8,0 \pm 0,1$ com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). Feito isso, o erlenmeyer é fechado com tampões feitos de algodão hidrófilo e gaze. Finaliza-se cobrindo o tampão com papel alumínio e fita adesiva. Após este procedimento o meio de cultura passa por um processo de esterilização sendo autoclavado por 20 minutos com pressão de 1 kgf.cm⁻² e posteriormente (após resfriamento à temperatura ambiente) submetido a radiação ultravioleta por mais 20 minutos.

Para manter as condições estéreis da cultura os erlenmeyers eram transportados até a capela equipada com bico de *Bunsen* para a realização do repique. Tal procedimento consistia na transferência de parcela da cultura de cianobactéria para os meios de cultura previamente preparados. Este procedimento era realizado o mais próximo possível da chama gerada pelo bico de *Bunsen*. Feito isso, os erlenmeyers eram novamente fechados com o tampão e transferidos imediatamente para a sala própria de cultivo na qual permaneciam sob condições controladas.

A sala de cultivo é composta de uma ante-sala para evitar o contato direto com o ambiente externo. Possui ainda um conjunto de prateleiras onde eram dispostos os erlenmeyers com a cultura e bancada para o armazenamento de vidrarias e demais utensílios inerentes ao cultivo. A iluminação é gerada por lâmpadas brancas fluorescentes controladas por temporizador, o fotoperíodo adotado foi de 12 horas claro e 12 horas escuro. A temperatura era mantida em torno de 20 ± 2 °C por um climatizador externo e controlada simultaneamente por um termômetro.

Para a aeração foi instalado um sistema em que o ar é gerado por um compressor que se encontram na parte exterior da sala e controlada por um manômetro. O ar é então transferido por uma tubulação até o interior da sala e antes de ser distribuído passa por um sistema de purificação composto por carvão ativado e algodão hidrófilo para evitar a contaminação da cultura. O ar é então distribuído por um sistema de válvulas reguláveis que distribuem o ar até a cultura através de mangueiras plásticas e pipetas Pasteur. A aeração permite a homogeneização dos nutrientes e impede a sedimentação das células.

É importante ressaltar ainda que toda a vidraria utilizada na manipulação e armazenamento da cultura passa por um processo especial de lavagem. As vidrarias são previamente lavadas com água da torneira e mergulhadas em solução de hipoclorito de sódio a 1% durante pelo menos 12 horas e posteriormente permanecem por mais 12 horas

em solução de ácido clorídrico a 5%. Finalmente são enxaguadas 3 vezes com água da torneira e 3 vezes com água deionizada. As ponteiros Pasteur são ainda envoltas em papel alumínio e levadas à autoclave. Os materiais que não forem de vidro são colocados na câmara de UV para esterilização (tampões, mangueiras, entre outros).

Na Figura 4.2 é possível visualizar a capela onde eram feitos os repiques e alguns detalhes da sala de cultivo:

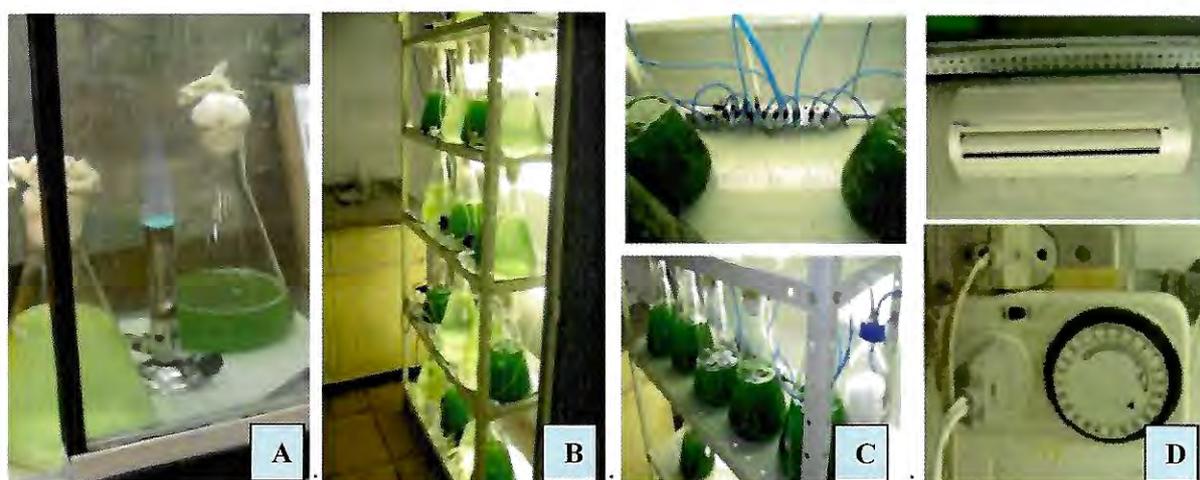


Figura 4. 2 - a) Capela b) Sala de cultivo c) Sistema de aeração d) Climatizador e temporizador.

4.2.2 Obtenção e purificação do extrato concentrado de microcistina

Para a obtenção do extrato concentrado de microcistina extracelular a cultura contendo elevada quantidade de células de *Microcystis aeruginosa* era congelada e descongelada quatro vezes para liberação da toxina intracelular. Esse procedimento foi aperfeiçoado na pesquisa realizada por Peres (2008), que constatou que após o 4º ciclo de congelamento/descongelamento praticamente 100% das células das cianobactérias ficavam lisadas e a toxina contida no interior das mesmas tornava-se dissolvida no meio líquido.

Entretanto, o extrato bruto apresentava características que dificultavam a sua utilização. Quando adicionado à água de estudo alterava consideravelmente as características físicas e químicas da mesma, vindo a interferir no tratamento aplicado, aumentando a demanda de coagulante, por exemplo. Tal fato ocorria porque o extrato bruto continha uma série de substâncias, principalmente matéria orgânica resultante da cultura das cianobactérias, que proporcionava um aumento significativo nos valores dos parâmetros físico-químicos da água de estudo. Além disso, o extrato bruto acelerava a degradação da água de estudo e conferia um odor desagradável.

Como na presente pesquisa seria estudada uma etapa de inter-oxidação que contemplava além de ácido peracético a aplicação de radiação UV, era de interesse produzir uma água de estudo o mais próximo possível da água originalmente coletada junto ao reservatório de Barra Bonita, ou seja, com incremento apenas da concentração de microcistina e não de outras substâncias orgânicas sub-produtos do processo de obtenção do extrato a partir da cultura. Devido a isso decidiu-se estudar um método de purificação do extrato bruto a fim de remover parte de seu conteúdo orgânico por meio de técnicas que estivessem ao alcance de serem executadas para um volume grande de extrato, e usufruindo dos equipamentos e métodos experimentais disponíveis no laboratório LATAR.

Sendo assim, o método adotado para a purificação do extrato foi a coagulação com sulfato de alumínio seguida de centrifugação. Inicialmente foram realizados testes de coagulação com várias dosagens de sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC e polímero catiônico.

Os testes preliminares não demonstraram bons resultados com o polímero catiônico, e quanto ao PAC apenas dosagens muito elevadas forneceram resultados mais satisfatórios. Então, em uma segunda fase de testes, apenas o cloreto férrico e o sulfato de

alumínio foram avaliados. Foram preparadas soluções dos referidos coagulantes na concentração de 10 g.L^{-1} , e testadas as seguintes dosagens:

- Cloreto férrico: 160; 170; 180; 190; 200 e 220 mg.L^{-1}
- Sulfato de alumínio: 200; 250; 300; 330; 350 e 400 mg.L^{-1}

Os testes eram feitos em beakers de 250 mL. O coagulante era adicionado com o auxílio de pipetas automáticas em 200 mL de amostra de extrato bruto e submetidas a mistura rápida com o auxílio de um “mixer” por 20 segundos. Após a medição do pH de coagulação, era realizada a centrifugação por 15 minutos a 3000 rpm. Posteriormente eram feitas leituras de cor e turbidez das amostras. Também foram feitas análises de microcistina na amostra bruta e nas amostras purificadas que apresentaram os melhores resultados de cor aparente e turbidez, com o intuito de avaliar se o método de purificação não estaria removendo uma quantidade de microcistina que inviabilizasse a sua aplicação. Como o método apresentou excelentes resultados em termos de purificação do extrato, e sem diminuição significativa da concentração original de microcistina, o mesmo foi adotado para obtenção do extrato que seria utilizado na pesquisa. No próximo capítulo (Resultados e Discussões) serão apresentados os resultados da etapa de purificação do extrato.

Para assegurar a eficiência do tratamento, todo o extrato disponível, cerca de 16 litros, foi descongelado de uma única e vez e homogeneizado. Os testes preliminares e todo o processo de purificação foram feitos em uma única etapa. Após o tratamento o extrato purificado permaneceu armazenado em câmara fria ($\pm 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) para ser utilizado conforme a demanda dos ensaios.

4.2.4 Coleta de água no reservatório de Barra Bonita

Durante a fase experimental foram realizadas duas coletas de água no reservatório de Barra Bonita, respectivamente nos dias 02/02/2011 e 22/02/2011, sempre durante o período da manhã. O ponto de coleta se localiza na margem esquerda da represa, próximo à barragem. Foram coletados cerca de 120 litros de amostra com o auxílio de uma mangueira que conduzia água oriunda de um sistema de captação localizado à montante da barragem e que tem como finalidade bombear água para alimentar os tanques de piscicultura existentes na área próxima à represa. A água era acondicionada em galões de 20 e 25 litros para o transporte. As condições climáticas nos dias das coletas foram sempre de sol forte e com pouco vento. A Figura 4.3 ilustra o local da coleta e o ponto de bombeamento da água do reservatório. Durante os dias da coleta foi possível verificar na superfície da represa, nas proximidades do ponto de coleta, a ocorrência de uma “nata” verde decorrente do florescimento de algas, com predominância de *Microcystis* sp., como pode ser visualizado na Figura 4.3.

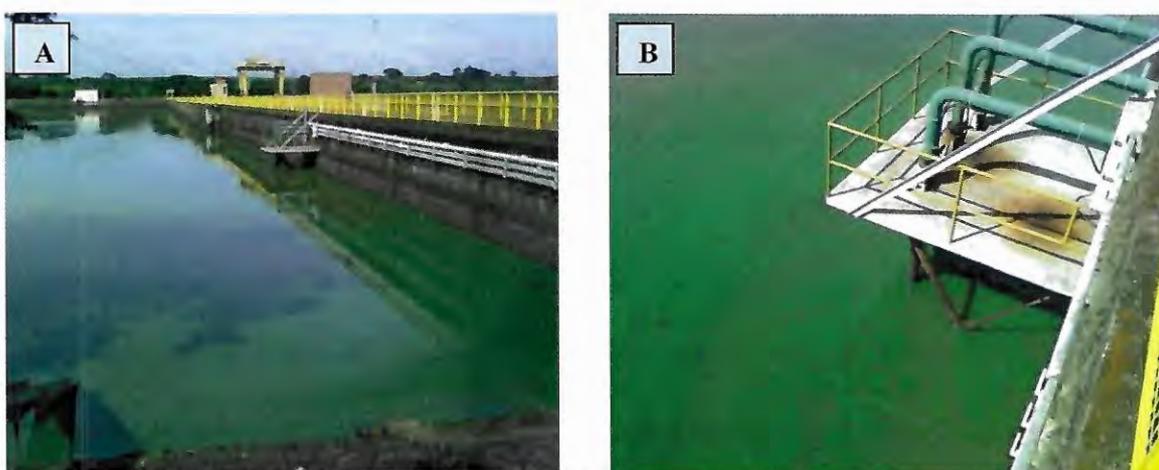


Figura 4.3 - a) Vista geral da barragem e do local de coleta b) Detalhe do sistema de bombeamento.

A água coletada no reservatório de Barra Bonita era transportada até as dependências do laboratório LATAR no qual procedia-se imediatamente a coleta de amostras para a realização da caracterização da água do reservatório através de parâmetros físico-químicos. A água era submetida ao processo de clarificação posteriormente armazenada em câmara fria com temperatura em torno de ± 4 °C . A água era utilizada nos experimentos dentro de no máximo dez dias, tal prazo de uso foi estabelecido com intuito de minimizar risco de mudança da qualidade da mesma.

4.2.3 Métodos analíticos e reagentes utilizados

A água bruta do reservatório de Barra Bonita e a água clarificada foram caracterizadas através da análise dos seguintes parâmetros: pH, cor aparente, turbidez, temperatura, alcalinidade, absorbância 254 nm, condutividade, DQO bruta, nitrogênio total e amoniacal e COD, empregados de acordo com os procedimentos descritos no *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21^a edição (APHA, 2005). As análises de Contagem de Fitoplâncton foram feitas pelo método de sedimentação e observação em microscópio invertido – Método de Utermöhl - somente para a água bruta do reservatório de Barra Bonita.

Para a determinação das concentrações de microcistina extracelular foi utilizado o método ELISA (*Enzyme Linked Immunosorbent Assays*). No método ELISA a toxina microcistina presente na amostra compete com o conjugado microcistina-enzima (peroxidase) por um número limitado de anticorpos ligados à superfície interna de cada cavidade da placa. Após uma simples etapa de lavagem, o resultado deste processo

competitivo pode ser visualizado com o desenvolvimento de cor, sendo que a leitura de intensidade de cor indica de forma inversamente proporcional a concentração da toxina analisada. A Figura 4.4 ilustra o processo que ocorre no método ELISA:

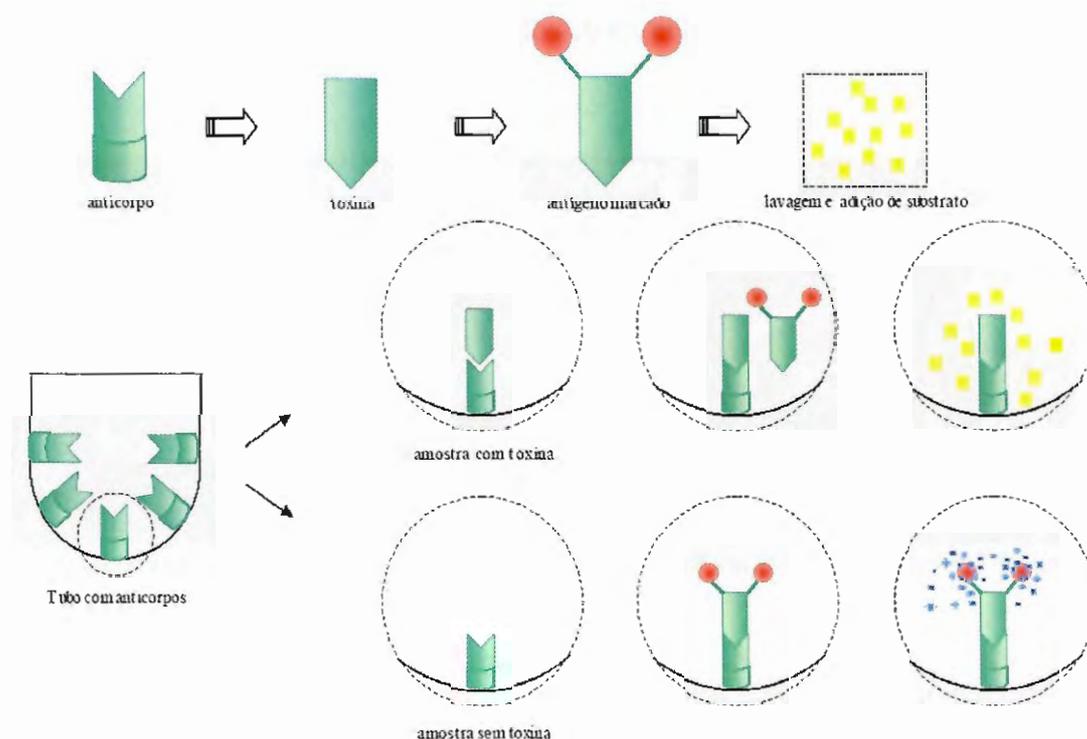


Figura 4. 4 - Esquema da técnica de imunoenensaio.

O método ELISA foi adotado devido à rapidez (aproximadamente 90 minutos) e simplicidade de determinação e também a possibilidade de se trabalhar com pequenos volumes de amostra (50 μL). A lavagem das placas foi realizada em lavadora de placas automática e a leitura das placas feita por espectrofotometria no comprimento de onda de $\lambda = 450 \text{ nm}$. A faixa de detecção dos kits de microcistina vai de 0,10 a 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, por isso as amostras com concentrações acima da faixa de detecção eram diluídas com água deionizada para evitar erros de leitura.

Foram usados kits microcistina placa da marca *Beacon*[®], tais kits são compostos por 96 cavidades com capacidade para análises de 46 amostras em duplicata. O armazenamento do kit era feito em geladeira à temperatura de 5 °C. A Figura 4.5 mostra a composição do kit utilizado para a determinação de microcistina e também os equipamentos usados na lavagem e leitura das placas:

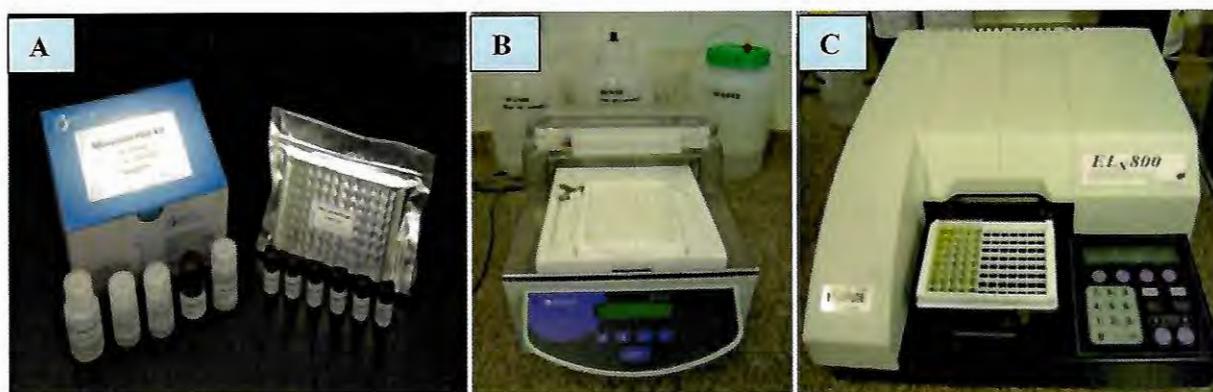


Figura 4. 5 - a) Kit microcistina Beacon[®] b) Lavadora de placas c) Leitoras de placas.

Para medir o residual de ácido peracético nas etapas de inter-oxidação foi utilizado o Kit *Vacu-vials*[®] da *CHEMetrics*. O método empregado é o DDPD, desenvolvido e patenteado pela *CHEMetrics*. Neste método a amostra é pré-tratada com excesso de iodeto de potássio. O ácido peracético oxida o iodeto a iodo e este oxida o DDPD formando uma cor azul violeta cuja intensidade é diretamente relacionada com a concentração de ácido peracético na amostra. A leitura do residual é feita em espectrofotômetro no comprimento de onda de 610 nm e o resultado é expresso em ppm (mg.L^{-1}).

O ácido peracético ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) utilizado para os ensaios de inter-oxidação foi o Proxitane[®] 1512, fornecido pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda, cuja composição química está descrita na Tabela 4.2. Após a determinação da concentração de ácido peracético da solução comercial feita pelo método de Langeveld (Sartori, 2004) era preparada uma solução-mãe na concentração de 1.000 mg.L^{-1} a fim de facilitar a dosagem

do produto durante os ensaios. Para interromper a ação do ácido peracético durante os ensaios de inter-oxidação foi utilizada solução de tiosulfato de sódio a 0,01%.

Tabela 4. 2 - Composição química do ácido peracético.

Composição	%
Ácido peracético	15
Peróxido de hidrogênio	23
Ácido acético	16
Veículo estabilizante q.s.p.,	100

4.2.5 Equipamentos

Os ensaios de coagulação foram realizados em misturadores de bancada “jarteste” (Figura 4.6). Tal equipamento é provido de seis jarros de acrílico com capacidade para 2 litros. Cada jarro possui uma haste agitadora. O equipamento dispõe também de controladores da velocidade de rotação que permitem o ajuste para o gradiente de velocidade desejado.



Figura 4. 6 - Equipamento para mistura rápida.

As etapas de floculação e flotação por ar dissolvido foram realizadas em equipamento de flotação por ar dissolvido em escala de bancada “flotateste” (Figura 4.7). O equipamento de flotateste é composto por quatro colunas independentes de flotação feitas de acrílico com capacidade para a realização de ensaios com 2 litros de amostra cada uma. As colunas de flotação são dotadas de palhetas metálicas cuja rotação é controlada por inversores de frequência que possibilitam o controle da rotação das mesmas e consequentemente o controle do gradiente de velocidade médio de floculação. O equipamento também possui uma câmara de saturação que é interligada às colunas. Um compressor é responsável pela alimentação de ar para a saturação da água existente no interior da câmara a alta pressão, na faixa de 1,0 a 7,0 kgf.cm⁻². Após a saturação, a água contendo ar dissolvido é liberada para o interior das câmaras de flotação por meio de uma válvula do tipo agulha localizada na parte inferior das mesmas.



Figura 4. 7 - Equipamento utilizado para flotação por ar dissolvido.

Para a centrifugação do extrato de microcistina foi utilizada uma centrífuga de marca *Eppendorf* modelo 5810 (Figura 4.8). O equipamento dispõe de um painel de controle que possibilita o ajuste manual da velocidade e do tempo de centrifugação desejados. A capacidade máxima do equipamento é de até 1.600 mL.



Figura 4. 8 – Centrifuga.

4.3 Descrição das etapas da pesquisa

O fluxograma da Figura 4.9 esquematiza de maneira geral a fase experimental da pesquisa. Como pode ser visualizado no mesmo, os ensaios iniciavam com a pré-clarificação da água coletada no reservatório de Barra Bonita, esta etapa será denominada de Etapa I. Posteriormente, era adicionado extrato purificado de microcistina e em seguida, tendo a água de estudo com a concentração de microcistina extracelular desejada, prosseguia-se para a etapa de remoção de microcistina, chamada Etapa II, que consistiu na realização de ensaios de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV. A seguir serão apresentados maiores detalhes sobre cada uma das etapas.

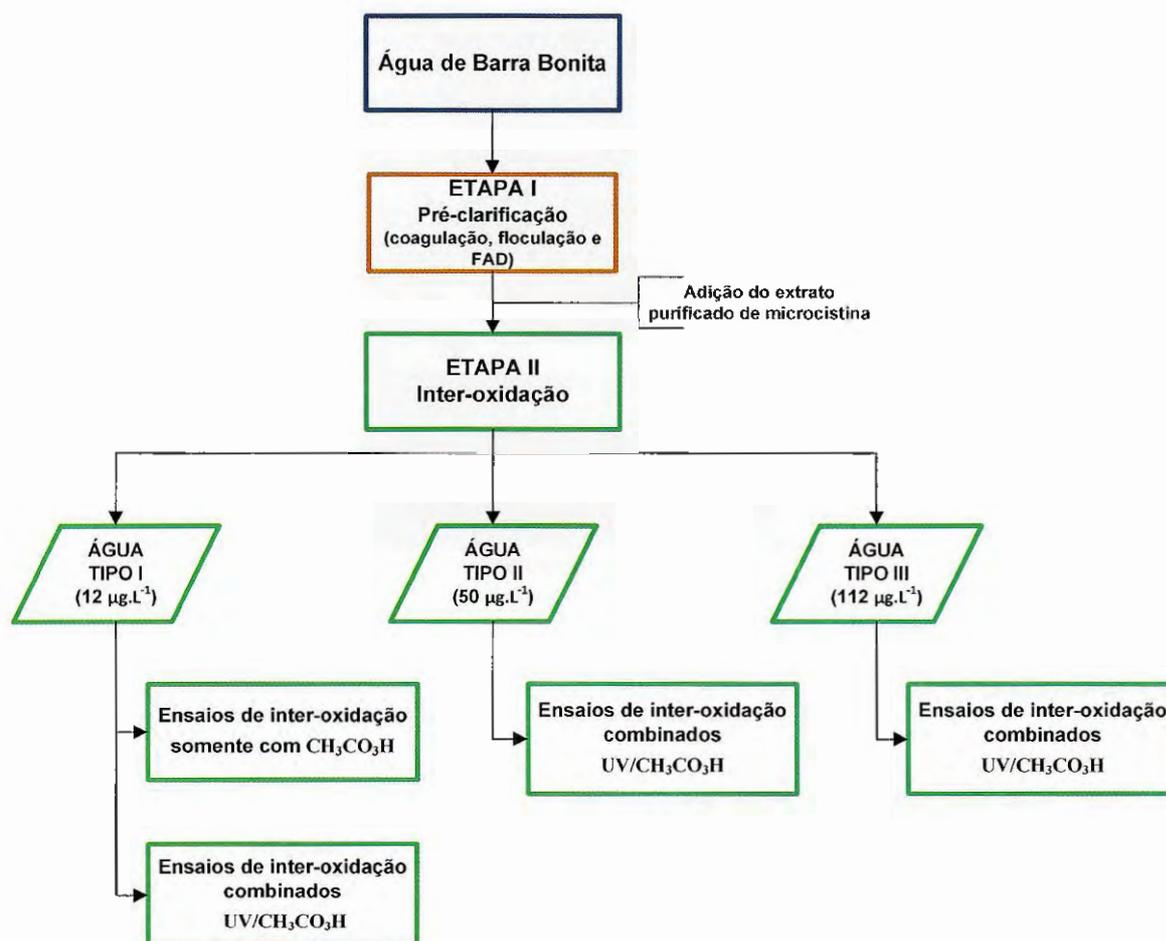


Figura 4. 9 - Fluxograma geral da fase experimental da pesquisa.

4.3.1 Etapa I: Pré-clarificação da água de estudo

A etapa de pré-clarificação contemplou ensaios de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido no tratamento da água do reservatório de Barra Bonita. A escolha da FAD se deu devido a já comprovada eficiência deste processo no tratamento de água proveniente de manancial eutrofizado contendo algas e cianobactérias. Trabalhos feitos pelo grupo de pesquisa demonstraram excelentes resultados na pré-clarificação da

água do reservatório de Barra Bonita com o uso da FAD: Oliveira (2009), Perez (2008), Rosa (2008), Bueno (2005) e Silva (2005).

Foi de suma importância a realização de um processo de pré-clarificação eficiente da água do reservatório de Barra Bonita pelo fato de que durante a Etapa II da pesquisa seria aplicado o processo de inter-oxidação que contemplava o uso da radiação UV. Sendo que quanto melhor a qualidade da água submetida ao processo de radiação UV mais eficiente seria o a remoção da microcistina dissolvida.

Tal fato ocorre porque a matéria em suspensão e dissolvida, seja ela de origem orgânica ou inorgânica, interfere diretamente na eficiência do processo com UV (DANIEL, 2001). Os sólidos em suspensão podem impedir que a radiação UV atinja a estrutura química da microcistina, e a matéria dissolvida absorve a radiação ultravioleta. O resultado disso é a diminuição na eficiência do tratamento e aumento na quantidade de energia aplicada e por consequência aumento dos custos.

Inicialmente durante a Etapa I foram feitos ensaios preliminares de coagulação, floculação e FAD a fim de estipular a dosagem ótima de coagulante que fornecesse o melhor resultado em termos de cor, turbidez, potencial Zeta e pH de coagulação. Foram estudadas dosagens de cloreto férrico na faixa de 20 a 45 mg.L⁻¹. Foi utilizado Cloreto Férrico Anidro (FeCl₃) e a solução foi preparada na concentração de 20 g.L⁻¹ para facilitar a dosagem de modo que cada 1mL dosado em 2 litros correspondia a 10 mg.L⁻¹ de coagulante.

Imediatamente após a coagulação uma amostra de aproximadamente 100 mL era coletada e realizado as análises do pH de coagulação e potencial Zeta. As análises de cor aparente e turbidez foram feitas com amostras coletadas de acordo com a velocidade de flotação adotada por meio de dispositivos localizados a 30 cm da base das câmaras de flotação. As amostras coletadas eram agitadas e aguardava-se 10 minutos para a realização

da leitura de cor aparente e turbidez. Este procedimento é necessário para que as bolhas de ar inseridas durante a FAD sejam removidas e não interfiram nos valores das leituras dos parâmetros.

Os parâmetros operacionais de mistura rápida, floculação e FAD foram adotados com base em estudos anteriores realizados por Oliveira (2009). Os valores de tais parâmetros são apresentados na Tabela 4.3:

Tabela 4. 3 - Parâmetros operacionais de coagulação, floculação e flotação adotados com base em Oliveira (2009).

Ensaio	Parâmetro	Valor aplicado
Coagulação	Tempo de mistura rápida (T_r)	20 s
	Gradiente médio de velocidade de mistura rápida (G_{mr})	800 s^{-1}
Floculação	Gradiente médio de velocidade de floculação (G_f)	90 s^{-1}
	Tempo de floculação (T_f)	15 min
Flotação	Pressão de saturação (P_{sat})	5 kgf.cm^{-2}
	Tempo de saturação (T_{sat})	12 min
	Razão de recirculação de água saturada (R%)	10%
	Velocidade de flotação (V_f)	12 cm.min^{-1}

Após a escolha da dosagem ótima de coagulante toda a água coletada no reservatório de Barra Bonita foi submetida ao processo de pré-clarificação. Como se tratava de um volume elevado, em torno de 100 litros, foi necessário maximizar a quantidade de água coletada após a etapa de flotação. Sendo assim, foram coletados aproximadamente 1,8 litros de água de cada câmara de flotação. A água pré-clarificada era armazenada em galões de 25 litros e mantida em câmara fria e sem iluminação, a temperatura de aproximadamente $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento de uso na Etapa II da pesquisa. Foi estabelecido um prazo de no máximo dez dias para a realização dos ensaios com o intuito de evitar a degradação da água de estudo.

4.3.2 Etapa II: ensaios de remoção de microcistina

Esta fase da pesquisa teve como objetivo simular uma etapa de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV para remoção de diferentes concentrações de microcistina extracelular da água proveniente de um reservatório eutrofizado.

Os ensaios com radiação UV foram feitos em um reator de bancada para realização de ensaios em batelada, construído em aço inox com formato retangular de 40 cm x 45 cm e altura de 10 cm. O reator é dotado de seis lâmpadas tubulares de 15 W de baixa pressão de vapor de mercúrio. As lâmpadas permanecem emersas ao meio líquido e encontram-se fixas na tampa do reator de modo igualmente espaçado. A tampa, em alumínio, possui dimensões de 44,4 cm x 39,6 cm e 10 cm de altura. Na Figura 4.10 é possível visualizar o reator utilizado para realização de ensaios com radiação UV e a Figura 4.11 mostra de maneira detalhada as dimensões do reator:



Figura 4. 10 - Reator de radiação UV.

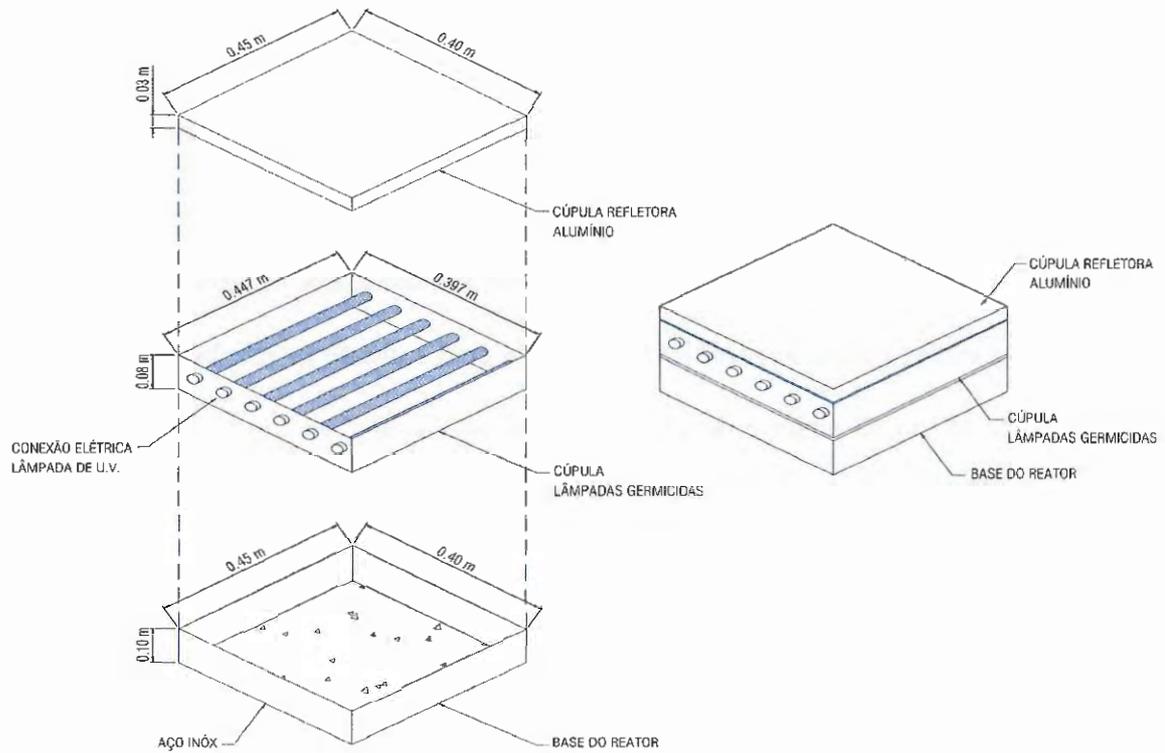


Figura 4.11 - Detalhes das dimensões do reator de radiação UV.

Antes de dar início aos ensaios foi necessário realizar a medição da intensidade média da radiação no interior do reator. As medições foram feitas por radiometria no comprimento de onda de 254 nm. Para coletar as medidas, a superfície interna do reator foi dividida em nove partes de igual área e a medição da radiação feita em pontos localizados no centro de cada uma das áreas.

De posse dos valores de intensidade de radiação de todos os pontos, foi possível calcular o valor da intensidade média ponderada de radiação emitida pelas lâmpadas na superfície do reator (I_0) através da Equação 4.1:

$$I_0 = \frac{I_1 \times A_1 + I_2 \times A_2 + \dots + I_n \times A_n}{\sum A} \quad (4.1)$$

I_0 : intensidade média de radiação na superfície do reator (mW.cm^{-2});

I_i : intensidade de radiação no ponto i (mW.cm^{-2});

A_i : área de influência do ponto de medição i ($a \times a$);

i : pontos de medição (1,2,3...).

Sabendo-se o valor da intensidade média de radiação na superfície do reator (I_0) é possível obter pela Lei de Beer-Lambert o valor da intensidade média de radiação UV em um determinado meio (I_m), dada pela seguinte Equação 4.2:

$$I_m = \frac{I_0}{\alpha \cdot L} (1 - e^{(-\alpha \cdot L)}) \quad (4.2)$$

I_m : intensidade média de radiação UV (mW.cm^{-2});

I_0 : intensidade média na superfície do reator (mW.cm^{-2});

L : espessura da lâmina líquida ou caminho óptico (cm);

α : coeficiente de absorvância, dado por:

$\alpha: A \cdot \ln(10) = 2,303 A$

A : absorvância da amostra no comprimento de onda de 254 nm (u.a.cm^{-1}).

O valor da intensidade de radiação UV emitida pela fonte é um dos elementos necessários para o cálculo da dose de radiação UV. A dose é o principal parâmetro de projeto e de controle operacional quando se trata da aplicação da radiação UV (DANIEL, 2001).

Na presente pesquisa as doses de radiação empregadas serão apresentadas em valores de dose de radiação UV recebida por volume (Equação 4.3). A dose recebida está relacionada a dose em comprimento de onda específico, no caso 254 nm, e diz respeito a energia total que efetivamente está disponível:

$$D_r = \frac{I_m \cdot t}{L} 0,2778 \quad (4.3)$$

D_r : dose de radiação UV recebida por volume ($Wh.m^{-3}$);

I_m : intensidade média na superfície do reator ($mW.cm^{-2}$);

t : tempo de exposição (s);

L : espessura da lâmina líquida (cm);

0,2778: fator de conversão de mW para W , s para h e cm para m .

Antes de iniciar os ensaios o reator era ligado com 30 minutos de antecedência para aquecer e estabilizar as lâmpadas. O reator permanecia apoiado sobre quatro agitadores magnéticos espaçados de modo equidistante e que promoviam agitação constante da água de estudo durante os ensaios.

Para coletar as amostras, as lâmpadas do reator eram desligadas e retirava-se um volume de 160 mL. Logo em seguida fazia-se a análise do residual de ácido peracético com 25 mL de amostra e no restante era adicionado tiosulfato de sódio para posterior análise de microcistina, COD, DQO e abs. 254 nm.

Adotou-se para os ensaios uma lâmina de espessura líquida inicial de 1,5 cm, que correspondia a 2,7 litros de água de estudo. Entretanto, a retirada das amostras do reator de radiação UV alterava o valor da espessura da lâmina líquida, sendo necessário corrigir os

cálculos do tempo de contato após cada coleta, pois conforme a lei de Beer-Lambert com a diminuição do caminho óptico a dose de radiação recebida aumenta.

4.3.3 Preparação da água de estudo

O termo água de estudo será utilizado para designar a água do reservatório de Barra Bonita após a etapa de pré-clarificação mais o extrato de microcistina purificado que foi adicionado a mesma. Como se conhecia a concentração de microcistina extracelular do extrato purificado, as águas de estudo eram preparadas antes de cada ensaio de acordo com a concentração de microcistina desejada. Foram preparadas águas de estudo com três diferentes concentrações de microcistina extracelular, a composição e a quantidade aproximada preparada de cada uma delas para os experimentos será descrito a seguir:

- **Água de estudo do Tipo I:** foram utilizados aproximadamente 35 litros de água de Barra Bonita pré-clarificada e 1,3 litros de extrato purificado de microcistina (com concentração de microcistina de $327,95 \mu\text{g.L}^{-1}$) resultando em 36,3 litros de água de estudo preparada com concentração de microcistina extracelular na faixa de $12 \mu\text{g.L}^{-1}$.

- **Água de estudo do Tipo II:** foram utilizados aproximadamente 57 litros de água de Barra Bonita pré-clarificada e 8,7 litros de extrato purificado de microcistina (com concentração de microcistina de $327,95 \mu\text{g.L}^{-1}$) resultando em 65,7 litros de água de estudo com concentração de microcistina extracelular na faixa de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$.

- **Água de estudo do Tipo III:** foram utilizados aproximadamente 25 litros de água de Barra Bonita pré-clarificada e 7,7 litros de extrato purificado de microcistina (com concentração de microcistina de $327,95 \mu\text{g.L}^{-1}$) resultando em 32,6 litros de água de estudo com concentração de microcistina extracelular na faixa de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Anteriormente aos ensaios era realizada a leitura dos parâmetros: microcistina extracelular, absorvância 254 nm, DQO e COD de cada água de estudo.

4.3.3.1 Ensaio com a água do Tipo I

Com a água do Tipo I (microcistina extracelular de $12 \mu\text{g.L}^{-1}$) foram realizados em um primeiro instante ensaios de inter-oxidação somente com ácido peracético a fim de avaliar a eficiência do mesmo na remoção da microcistina extracelular sem influência da radiação UV.

Os ensaios com ácido peracético eram feitos com 2 litros de amostra em misturadores do tipo jarteste, com gradiente de mistura constante de 60 s^{-1} . Foram estudados os seguintes tempos de contato: 5, 10, 30, 60 e 90 minutos. A coleta das amostras iniciava 10 segundos antes dos tempos de oxidação estabelecidos, eram coletados 160 mL de amostra, deste volume, 25 mL era separado e destinado para análise imediata do residual de ácido peracético, no restante adicionava-se tiosulfato de sódio visando interromper a ação do oxidante para posterior análise de microcistina, COD, DQO e abs. 254 nm. Foram feitos ensaios com as seguintes dosagens de ácido peracético: 0,5; 1,0; 4,0; 8,0 e $12,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Após os ensaios com ácido peracético foram realizadas ainda com a água do Tipo I ensaios de inter-oxidação combinados de ácido peracético e radiação UV, tais ensaios foram realizados em duas fases denominadas de Fase I e II. Durante os ensaios combinados a adição do ácido peracético era feita nos misturadores de bancada onde realizava-se a mistura do oxidante por durante 30 segundos com gradiente de velocidade de mistura de 800 s^{-1} . Em seguida a água de estudo era transferida para o reator de UV.

As fases de ensaio I e II se diferenciaram pela aplicação de diferentes doses de radiação UV por volume, que foi possível através da variação do tempo de contato, ou seja, as amostras permaneciam no reator UV o tempo necessário para a aplicação da dose de radiação UV estipulada.

Para obtenção dos tempos de contato, primeiramente calculou-se o valor da intensidade média de radiação no meio (I_m), através da Equação 4.2. O valor de I_m levou em consideração a leitura da absorbância a 254 nm da água de estudo e intensidade média de radiação medida na superfície do reator (I_o), calculada por meio da Equação 4.1, e que resultou em $2,61 \text{ mW.cm}^{-2}$. Desta maneira, tendo-se os valores de intensidade média de radiação no meio (I_m) foi possível calcular através da Equação 4.3 o tempo de contato correspondente à aplicação das doses de radiação UV estipuladas.

Para a Fase I de ensaios com a água do Tipo I foram estudadas as seguintes doses de radiação UV: 21, 45, 143, 309, 504 Wh.m^{-3} , que corresponderam aos seguintes tempos de contato: 0'43", 1'25", 4'16", 8'31" e 12'43". Juntamente com cada uma das doses de radiação UV foram testadas as dosagens de ácido peracético de: 0,0; 0,5 e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Posteriormente foi realizada uma nova série de ensaios com a água do Tipo I (Fase II), nos quais foram estudadas diferentes doses de radiação UV: 30, 85, 206, 444 e 722 Wh.m^{-3} , correspondentes aos tempos de contato: 1'01", 2'44", 6'09", 12'14" e 18'15". Nestes ensaios as dosagens de ácido peracético testadas com cada uma das doses de radiação UV foram as seguintes: 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

O fluxograma da Figura 4.12 esquematiza os ensaios realizados com a água do Tipo I:

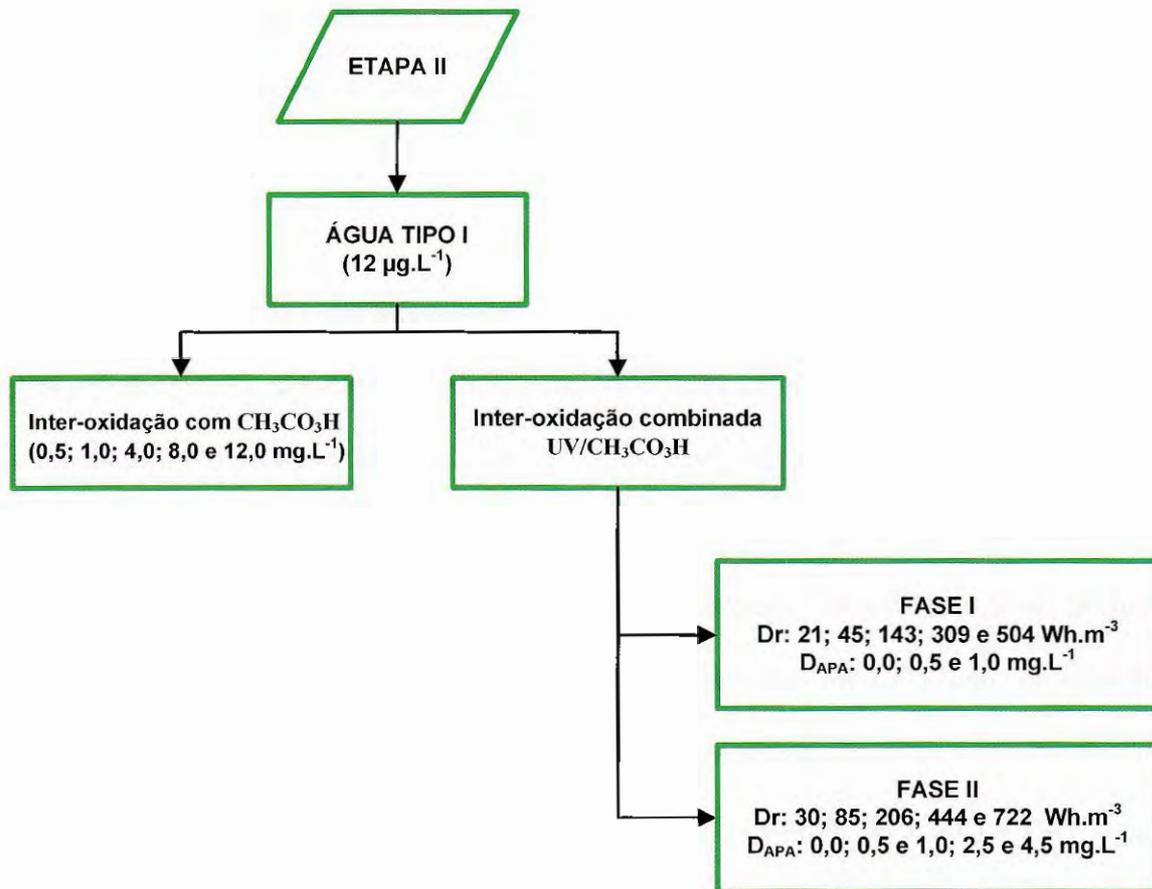


Figura 4. 12 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo I.

4.3.3.2 Etapa II: ensaios com a água do Tipo II

Em função do fato de que os ensaios de inter-oxidação somente com ácido peracético realizados com a água do Tipo I não demonstraram resultados satisfatórios, para a água do Tipo II e III foram realizados apenas ensaios combinados de ácido peracético e radiação UV.

Nos estudos com a água do Tipo II, com concentração de microcistina extracelular em torno de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, os ensaios foram realizados em três fases que se diferenciaram pelos valores das doses de radiação UV. Durante a Fase I, as doses de UV estudadas foram

de: 31, 87, 209, 450 e 732 Wh.m^{-3} , que corresponderam aos seguintes tempos de contato: 1'03", 2'46", 6'15", 12'25" e 18'30".

Posteriormente, na Fase II, foram feitos ensaios com doses de radiação UV na ordem de: 46, 98, 316, 579 e 1.104 Wh.m^{-3} e tempos de contato de 1'35", 3'09", 9'25", 18'43" e 27'54". Por fim, durante a Fase III, foram realizados ainda ensaios com doses de radiação UV na faixa de: 93, 197, 633, 1.362 e 2.213 Wh.m^{-3} , correspondentes aos tempos de contato de: 3'11", 6'21", 18'54", 37'34" e 55'57". Em todos os ensaios com a água do Tipo II foram estudadas as dosagens de ácido peracético de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 e 4,5 mg.L^{-1} . O fluxograma da Figura 4.13 ilustra os ensaios feitos com a água do Tipo II:

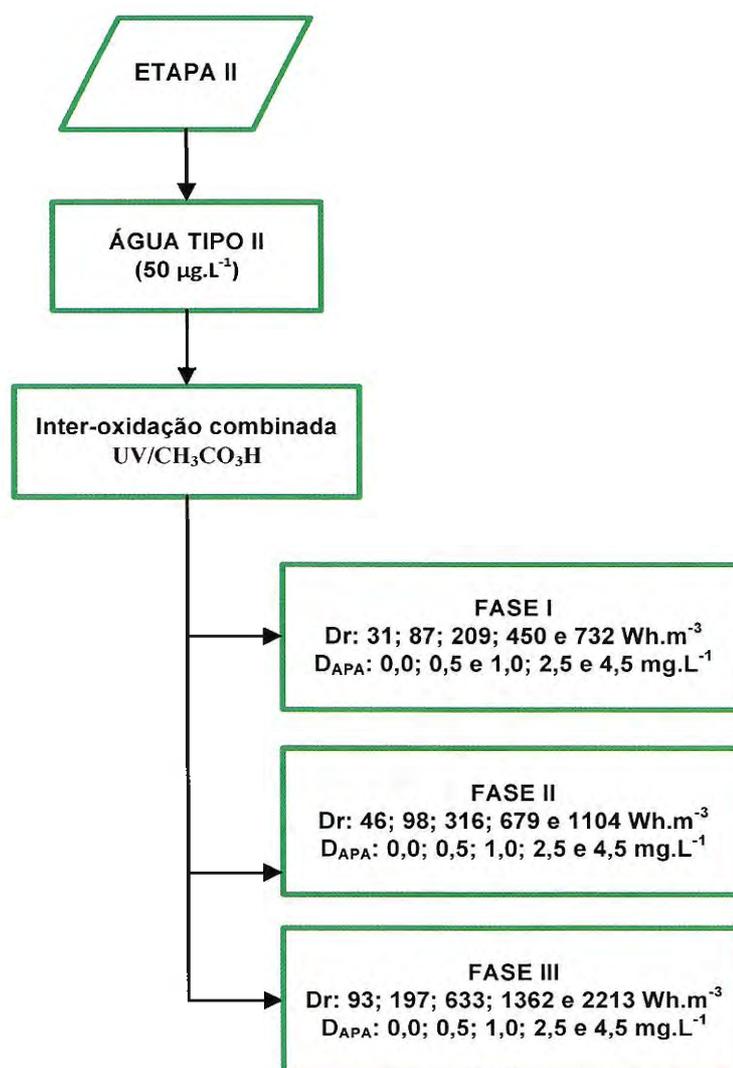


Figura 4. 13 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo II.

4.3.3.3 Etapa III: ensaios com a água do Tipo III

Com a água do Tipo III, que possuía concentração de microcistina extracelular em torno de $112 \mu\text{g.L}^{-1}$, os ensaios combinados de ácido peracético e radiação UV foram feitos em apenas uma fase, na qual foram estudadas as seguintes doses de radiação UV: 95, 201, 644, 1.384 e 2.246 Wh.m^{-3} , que corresponderam aos tempos de contato de 3'15", 6'27", 19'14", 38'10" e 56'47": Os ensaios com cada uma das doses de radiação estudadas foram combinados com dosagens de ácido peracético de: 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$. No fluxograma da Figura 4.14 é possível visualizar os ensaios feitos com a água do Tipo III:

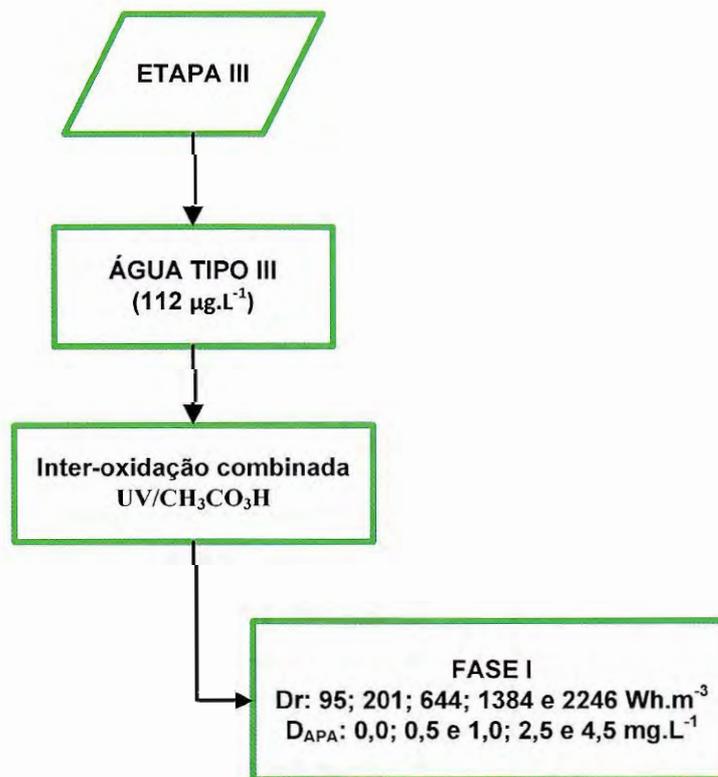


Figura 4. 14 - Fluxograma de ensaios com a água do Tipo III.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho experimental em escala de bancada que contemplou as etapas de pré-clarificação da água do reservatório de Barra Bonita por coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, e a etapa de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV para remoção de microcistina extracelular.

5.1 Purificação do extrato de microcistina

Conforme descrito no capítulo anterior o extrato de microcistina necessitou passar por um processo de purificação para que pudesse ser utilizado na presente pesquisa.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os resultados de cor aparente, turbidez e pH de coagulação obtidos com as amostras de extrato bruto submetidas aos testes iniciais de coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico e posterior centrifugação:

Tabela 5. 1 - Residuais de cor aparente, turbidez e pH de coagulação do extrato purificado.

Extrato purificado	Dosagem FeCl ₃ (mg.L ⁻¹)				
	160	170	180	190	200
Cor aparente (uC)	194	183	259	294	295
Turbidez (uT)	5,78	5,58	6,00	8,76	10,40
pH de coagulação	4,01	3,79	3,42	3,21	3,04

Tabela 5. 2 - Residuais de cor aparente, turbidez e pH de coagulação do extrato purificado.

Extrato purificado	Dosagem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg.L^{-1})				
	200	250	300	330	350
Cor aparente (uC)	187	149	116	36	21
Turbidez (uT)	32,40	20,20	16,80	3,52	1,19
pH de coagulação	5,98	5,78	5,44	5,28	5,01

Pode-se observar que o cloreto férrico ofereceu bons resultados de turbidez com dosagens menores, no entanto conduzia a valores de pH de coagulação muito baixos. Além disso, os resultados de cor aparente não foram satisfatórios, o coagulante conferia cor amarelada ao extrato purificado. A análise de microcistina extracelular foi realizada apenas com a dosagem de 170 mg.L^{-1} e verificou-se redução de 16,2 % na concentração da toxina.

O sulfato de alumínio proporcionou os melhores resultados tanto em termos de cor aparente quanto turbidez. A dosagem que conduziu ao melhor resultado e que foi aplicada no processo de purificação foi de 350 mg.L^{-1} . Na Tabela 5.3 encontram-se resultados referentes a caracterização feita com o extrato bruto e com o extrato purificado. Nota-se que foi possível remoção de aproximadamente 97,5% de cor aparente, 98,9% de turbidez e 66,2% de abs. 254 nm, parâmetros estes de bastante importância visto a aplicação de radiação ultravioleta na etapa posterior.

Também foi feita análise de alumínio solúvel na amostra purificada para verificar se a alta dosagem de sulfato de alumínio não havia disponibilizado espécies solúveis de alumínio no extrato purificado. O resultado indicou um residual de alumínio de $0,14 \text{ mgAl}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, o que significa que a coagulação com o pH de em torno de 5,01 proporcionou boas condições de coagulação e precipitação de hidróxidos. Quanto a quantidade de

microcistina dissolvida, a aplicação de 350 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio no extrato bruto provocou alteração muito pequena em relação ao valor inicial, redução de apenas 1,8%.

Tabela 5. 3 - Resultados dos parâmetros avaliados com o extrato bruto e purificado.

Parâmetros	Extrato bruto	Extrato purificado	(%) de remoção
Abs. 254 nm (u.a.cm^{-1})	0,423	0,143	66,2
Alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	131,48	12,32	90,6
Cor Aparente (uC)	859	21	97,5
COD (mg.L^{-1})	*	63,82	-
DQO (mg.L^{-1})	745,35	246,34	66,9
Microcistina ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	334,27	327,95	0,6
pH	8,3	5,4	-
Residual Al^{3+} ($\text{mgAl}^{3+}.\text{L}^{-1}$)	*	0,14	-
Turbidez (uT)	110	1,19	98,9

* Análise não realizada.

Na Figura 5.1 é possível visualizar uma amostra do extrato bruto após quatro ciclos de congelamento/descongelamento para lise das células de *Microcystis aeruginosa* e outra amostra do extrato após o processo de purificação:



Figura 5. 1 - Amostras do extrato de *Microcystis aeruginosa* bruto e purificado.

5.2 Resultados da Etapa I: pré-clarificação da água do reservatório de Barra Bonita

A seguir serão descritos os resultados obtidos durante a caracterização e pré-clarificação da água do reservatório de Barra Bonita pelos processos de coagulação, floculação e FAD.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos da água bruta coletada nos dias 02/02/2011 e 22/02/2011 no reservatório de Barra Bonita e da água após a etapa de pré-clarificação:

Tabela 5. 4 - Caracterização da água de Barra Bonita e da água pré-clarificada.

Parâmetros	Água coletada dia 02/02/11		Água coletada dia 22/02/11	
	Água Barra Bonita	Água pré-clarificada	Água Barra Bonita	Água pré-clarificada
Absorbância 254 nm u.a.cm ⁻¹ *	0,222	0,053	0,178	0,026
Alcalinidade (mg CaCO.L ⁻¹)	55,4	18,49	42,6	13,86
Cor Aparente (uC)	284	6,0	122	6,0
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	147,0	164,7	144,8	157,5
COD (mg.L ⁻¹)	6,73	4,23	5,78	3,25
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	15,3	7,9	16,4	3,6
Microcistina Extracelular (µg.L ⁻¹)	ND	ND	ND	ND
Microcistina Intracelular (µg.L ⁻¹)	0,35	ND	0,24	ND
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	51,0	50,0	46,0	41,0
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	<1,0
Org. Fitoplanctônicos (cel.mL ⁻¹)	387	-	2.061	-
pH	6,9	6,2	7,1	6,3
SST (mg.L ⁻¹)	9,63	4,7	7,42	3,4
Temperatura (°C)	21,4	20,0	22,0	20,6
Turbidez (uT)	48,0	0,66	18,5	0,34

ND - Não detectado (abaixo do limite de detecção do método)

* - Comprimento do caminho óptico 5 cm

Conforme a Tabela 5.4 as análises dos parâmetros de microcistina extracelular demonstraram que durante o mês em que foram realizadas as duas coletas no reservatório de Barra Bonita, mesmo com a ocorrência do florescimento de *Microcystis* sp., a água se

enquadrou dentro dos limites da legislação quanto a concentração de microcistina extracelular que é de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Portaria MS 518/2004). A concentração da toxina em todas as análises realizadas ficou abaixo do limite de detecção do método ELISA que é de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A análise de contagem de fitoplâncton indicou também uma baixa quantidade de organismos em relação ao número encontrado durante a pesquisa realizada por Oliveira (2009), onde o número de organismos fitoplanctônicos variou entre $3,0 \times 10^3$ a $3,3 \times 10^6$ cel.mL^{-1} . No entanto essa disparidade pode ser atribuída à diferente época das coletas da água no reservatório de Barra Bonita. Dentre as espécies de cianobactérias identificadas na análise, houve abundância relativa de *Microcystis aeruginosa* de 85,5% na água coletada dia 22/02/2011 e de 92,3% na água coletada no dia 02/02/2011.

As análises de microcistina intracelular foram realizadas com amostras da água do reservatório de Barra Bonita e da água pré-clarificada submetidas a 4 ciclos de congelamento/descongelamento. Os resultados indicaram uma quantidade baixa também de microcistina intracelular. A água coletada no dia 02/02/2011 apresentou $0,35 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina intracelular e a água coletada em 22/02/2011 apenas $0,24 \mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, a etapa de pré-clarificação foi bastante eficiente na remoção das células de *Microcystis*. Os resultados das análises após essa etapa não indicaram presença detectável de microcistina intracelular. Isso comprova a eficiência da FAD no tratamento de água contendo cianobactérias e microcistina intracelular.

5.2.1 Pré-clarificação da água coletada no dia 02/02/2010

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios realizados para obter a dosagem adequada de coagulante para a água coletada no dia 02/02/2011. Foram realizados sete ensaios de coagulação, floculação e FAD com diferentes dosagens de coagulante. As respectivas dosagens testadas e os resultados dos parâmetros: pH de coagulação, cor aparente e turbidez podem ser visualizados nos gráficos das Figuras 5.2 e 5.3:

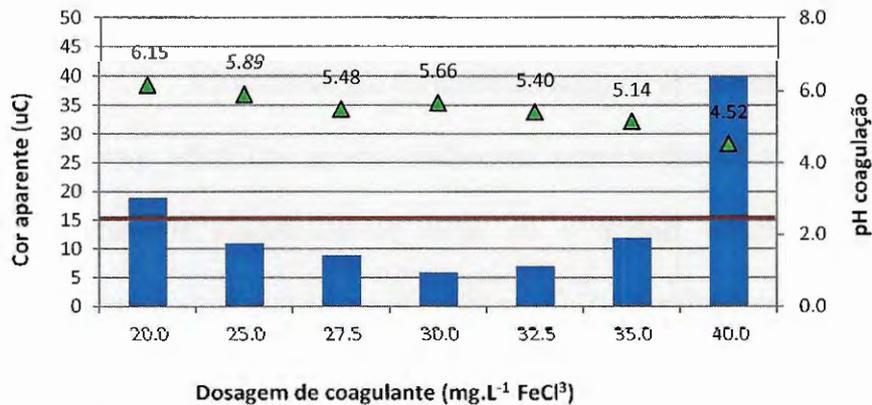


Figura 5. 2 - Residuais de cor aparente nas amostras flotadas da água coletada em 02/02. Cor aparente inicial: 284 uC, pH: 6,91.

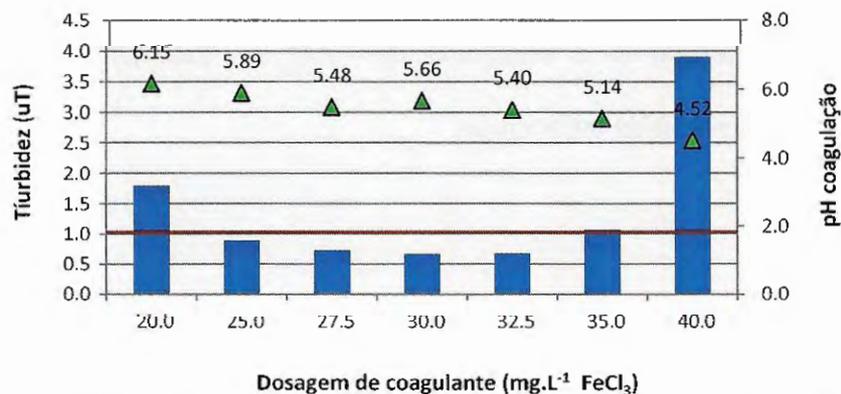


Figura 5. 3 - Residuais de turbidez nas amostras flotadas da água coletada em 02/02. Turbidez inicial: 48,0 uT, pH:6,91.

A escolha da dosagem ideal de coagulante se deu a partir dos valores de referência estabelecidos pela Portaria MS 518/2004 de 15 uC para cor aparente e 1 uT de turbidez para amostras filtradas. Como tratava-se de amostras flotadas a escolha da dosagem mais adequada teve uma grande margem de segurança. Os resultados mostraram que a partir da dosagem de 25 mg.L⁻¹ de cloreto férrico foi possível obter amostras com valores de cor aparente e turbidez menores do que os valores utilizados como referência.

Como várias dosagens apresentaram resultados satisfatórios optou-se por escolher aquela que apresentou o melhor valor de potencial Zeta, ou seja, o valor de potencial Zeta mais próximo de zero. A dosagem de 30 mg.L⁻¹ proporcionou um potencial Zeta de - 0,2, bem como, conduziu a valores de 6 uC para cor aparente (remoção de 97,9%) e 0,66 uT para turbidez (remoção de 98,6%), sendo adotada para a pré-clarificação do restante da água coletada no dia 02/02/2011.

5.2.2 Pré-clarificação da água coletada no dia 22/02/2010

A seguir nas Figuras 5.4 e 5.5 serão apresentados os resultados de pH de coagulação, cor aparente e turbidez dos ensaios preliminares realizados com a água coletada no dia 22/02/2011, nos quais foram testadas oito dosagens de cloreto férrico. Nota-se que a água coletada apresentava valores iniciais de cor aparente e turbidez menores que a água anterior:

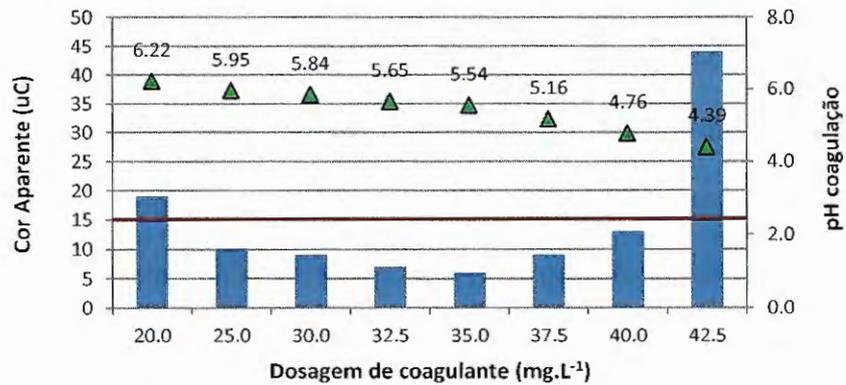


Figura 5. 4 - Residuais de cor aparente nas amostras flotadas da água coletada em 22/02.
Cor aparente inicial: 122 uC, pH: 7,13.

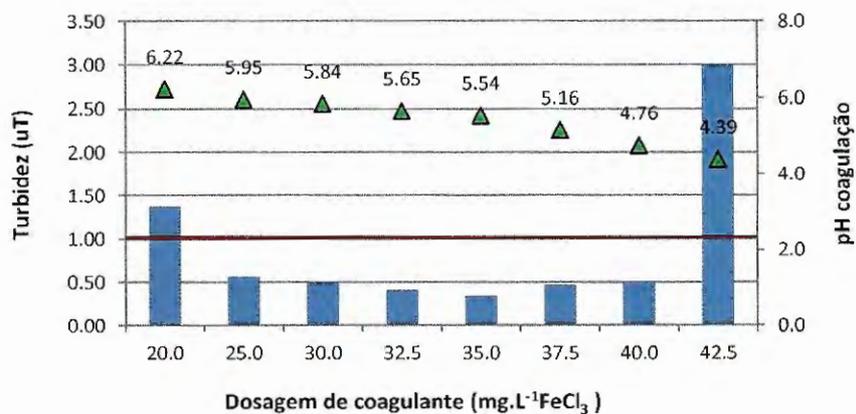


Figura 5. 5 - Residuais de turbidez nas amostras flotadas da água coletada em 22/02.
Turbidez inicial: 18,5 uT, pH: 7,13.

Observando os gráficos acima é possível perceber que os resíduos de cor aparente e turbidez abaixo do limite estabelecido foram obtidos com todas as dosagens de cloreto férrico entre 25,0 e 40,0 mg.L⁻¹. No entanto a dosagem de 35,0 mg.L⁻¹ foi a que forneceu potencial Zeta mais próximo de zero (+ 0,4) e remoção de cor aparente de 95,1% (residual de 6 uC) e 98,1% de turbidez (residual de 0,34 uT). Tal dosagem era ligeiramente superior

a aplicada na pré-clarificação da água coletada no dia 02/02/2011, mas foi a que conduziu aos resultados mais próximos, principalmente em relação a cor aparente.

Os resultados obtidos demonstram que a etapa de pré-clarificação empregada conduziu a bons resultados em termos de remoção da matéria (orgânica e inorgânica) que se encontrava suspensa e dissolvida na água do reservatório de Barra Bonita, o que proporcionou condições muito favoráveis para a aplicação da etapa de inter-oxidação com radiação UV e ácido peracético.

5.3 Resultados da Etapa II

A Etapa II da pesquisa consistiu na realização de ensaios de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV. Nesta fase foram estudados três tipos de água que variaram em função da concentração inicial de microcistina extracelular. Os resultados serão apresentados de acordo com cada tipo de água estudada e serão avaliados os parâmetros: microcistina extracelular, demanda de ácido peracético, absorbância 254 nm, DQO e COD.

5.3.1 Resultados obtidos com a água do Tipo I

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com a água do Tipo I com concentração de microcistina extracelular na faixa de $12 \mu\text{g.L}^{-1}$. Com esta água foram realizados ensaios de inter-oxidação com ácido peracético e ensaios combinados com

radiação UV e ácido peracético. Primeiramente serão apresentados os ensaios com ácido peracético.

5.3.1.1 Ensaio de inter-oxidação com ácido peracético

O gráfico da Figura 5.6 mostra os resultados obtidos para microcistina extracelular. Nota-se que o ácido peracético não provocou alterações nos valores iniciais de microcistina, que era de $12,23 \mu\text{g.L}^{-1}$, nem mesmo com as dosagens mais elevadas empregadas, em torno de $8,0$ e $12,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Algumas amostras apresentaram concentração de microcistina extracelular superior à concentração inicial da água de estudo. Este fato poderia ser atribuído à presença de microcistina intracelular na água pré-clarificada, no entanto, conforme demonstrado por análises anteriores, não foi detectado esse tipo de microcistina na mesma.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 5.6, as diferenças nos resultados não foram significativas, os resultados das análises de microcistina foram todos próximos ao valor da concentração inicial, a maior variação no resultado foi uma redução de $2,12 \%$ que ocorreu com a amostra coletada após 10 minutos de tempo de contato e dosagem de ácido peracético de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Estas pequenas variações nos resultados de microcistina extracelular podem ser atribuídas ao próprio erro experimental do método de análise ELISA. Também não foi possível visualizar uma tendência de remoção de microcistina, nem mesmo com o aumento da dosagem e do tempo de contato do oxidante.

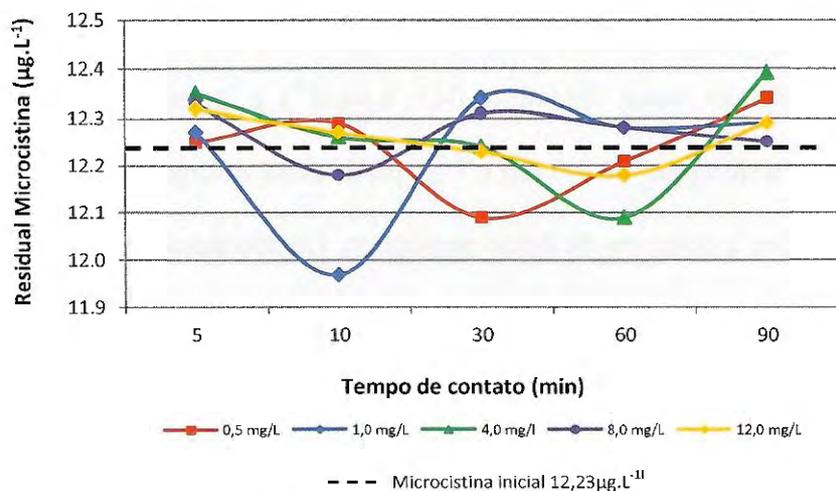


Figura 5. 6 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I do ensaio com $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Microcistina extracelular inicial $12,23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

As análises do residual de ácido peracético mostraram que o consumo do oxidante ao longo do tempo foi pequeno. Em nenhuma das dosagens aplicadas houve consumo total após os 90 minutos de tempo de oxidação. Esse baixo consumo e os resultados do residual de microcistina indicam que realmente não houve degradação da toxina pelo ácido peracético. A demanda também não aumentou de maneira proporcional ao aumento da dosagem. Como pode ser visto na Figura 5.7 após o último tempo de contato, exceto para as dosagens menores ($0,5$ e $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), os residuais de ácido peracético ainda eram elevados:

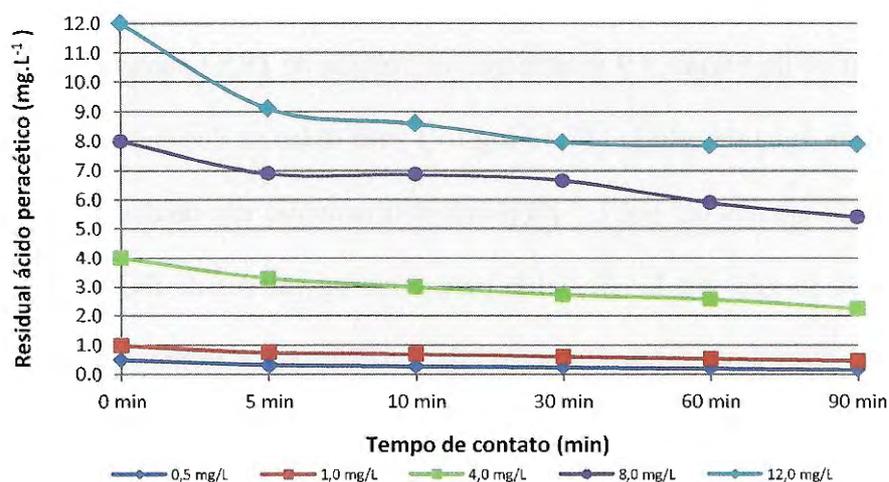


Figura 5. 7 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo I do ensaio com $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

Quanto à absorvância 254 nm (Figura 5.8) verifica-se que os valores reduziram um pouco em relação ao valor inicial ($0,043 \text{ u.a.cm}^{-1}$) e permaneceram sem variações significativas até a dosagem de $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$. A partir desta dosagem os valores aumentaram conforme aumentou a dosagem de ácido peracético. De acordo com Kitis (2004) quando se utiliza ácido peracético o aumento nos valores de absorvância 254 nm já é esperado e é atribuído ao fato de que o ácido peracético decompõe-se em ácido acético que contém carbono em sua composição.

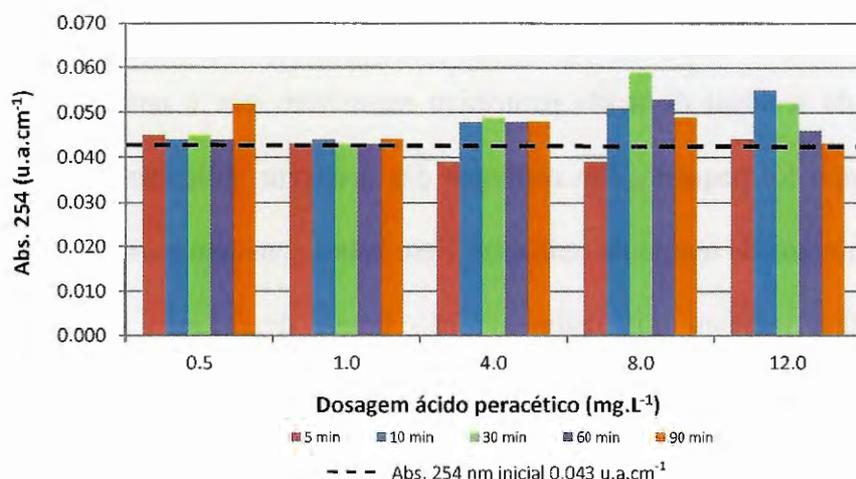


Figura 5. 8 - Residuais de absorvância 254 nm na água do Tipo I do ensaio com $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

O gráfico da Figura 5.9 mostra que os valores de DQO aumentaram em relação ao valor inicial da água de estudo ($17,42 \text{ mg.L}^{-1}$) para todas as dosagens de ácido peracético. A aplicação de apenas $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ proporcionou aumento em média de 20% dos valores. Quando dosou-se $12,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético os valores de DQO chegaram até $39,8 \text{ mg.L}^{-1}$, que representou um aumento de 56,2%. Não foram observadas variações significativas entre os resultados no decorrer dos tempos de oxidação para uma mesma dosagem de ácido peracético.

Análises feitas com o ácido peracético utilizado mostraram que ao dosar $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a partir da solução mãe preparada, acrescia-se aproximadamente $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO a água de estudo. Segundo Kitis (2004) uma dosagem de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético é capaz de gerar até $13,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido acético (segundo a estequiometria teórica da decomposição do ácido peracético), resultando em uma DQO em torno de $14,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

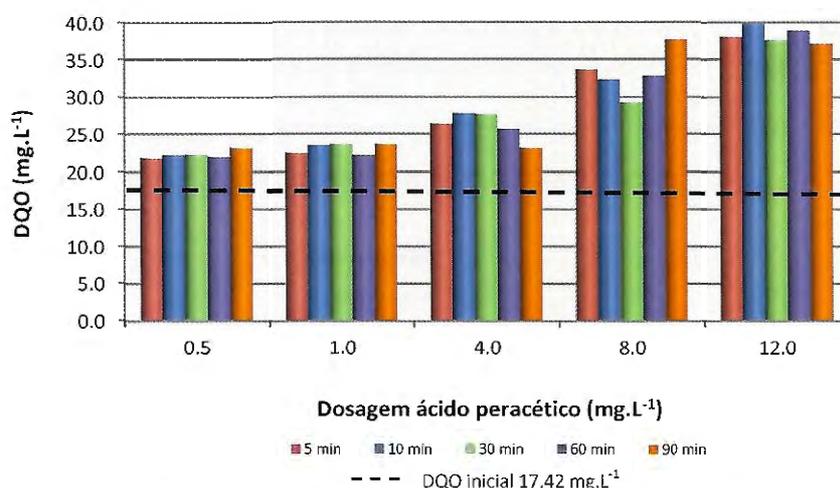


Figura 5. 9 - Residuais de DQO na água do Tipo I do ensaio com $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

Devido ao número elevado de amostras optou-se em realizar as análises de COD somente com as amostras coletadas nos tempos de contato de 5, 30 e 60 minutos durante o ensaio em que foi dosado $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético. No gráfico da Figura 5.10 é possível perceber que os resultados de COD foram superiores ao valor inicial medido na água de estudo, que era de $5,13 \text{ mg.L}^{-1}$, chegando a $6,9 \text{ mg.L}^{-1}$ na amostra coletada no tempo de contato de 5 minutos.

O aumento no conteúdo orgânico se deve em parte ao ácido acético formado após a decomposição do ácido peracético. Análises feitas com a solução de ácido peracético preparada, indicaram que $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ contribui com algo em torno de $1,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD. Além disso, de acordo com Souza & Daniel (2005) é provável que ocorra a oxidação dos

sólidos em suspensão e conseqüente diminuição do tamanho das partículas, sendo que, como as amostras são submetidas à filtração em filtro com porosidade de 0,45 μm anteriormente à análise de COD, é possível que as partículas passem pela membrana do filtro e sejam mais facilmente detectadas durante as análises.

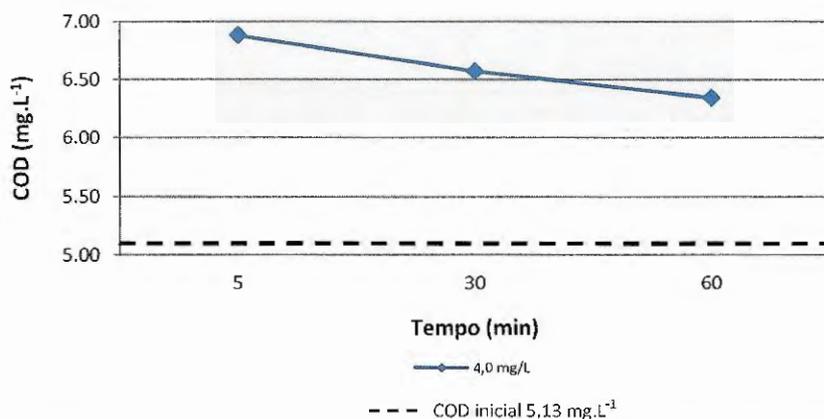


Figura 5. 10 - Residuais de COD na água do Tipo I do ensaio com $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

Com base nos resultados obtidos constatou-se que o ácido peracético foi ineficiente na remoção de microcistina extracelular para a água do Tipo I contendo 12,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A sua aplicação não alterou a concentração inicial de microcistina, nem mesmo com as dosagens e tempos de contato mais elevados empregados na pesquisa. Desta maneira para as águas do Tipo II e III não foram realizados ensaios de inter-oxidação somente com o ácido peracético e sim apenas ensaios combinados com radiação UV.

5.3.1.2 Ensaios de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV

Ainda com a água do Tipo I foram realizados ensaios de inter-oxidação com radiação UV e ácido peracético nos quais foi avaliada a eficiência de diferentes doses de radiação UV aplicadas por volume, combinadas com diferentes dosagens de ácido peracético, para remoção de microcistina extracelular.

5.3.1.2.1 Ensaios combinados UV/CH₃CO₃H para a água do Tipo I: Fase I

Durante a primeira fase de experimentos com a água do Tipo I foram estudadas doses de radiação UV por volume de: 21, 45, 143, 309 e 504 Wh.m⁻³, conjuntamente com dosagens de ácido peracético de 0,5 e 1,0 mg.L⁻¹. A concentração inicial de microcistina era de 12,54 µg.L⁻¹. O gráfico da Figura 5.11 ilustra os resultados dos residuais de microcistina extracelular obtidos após os ensaios:

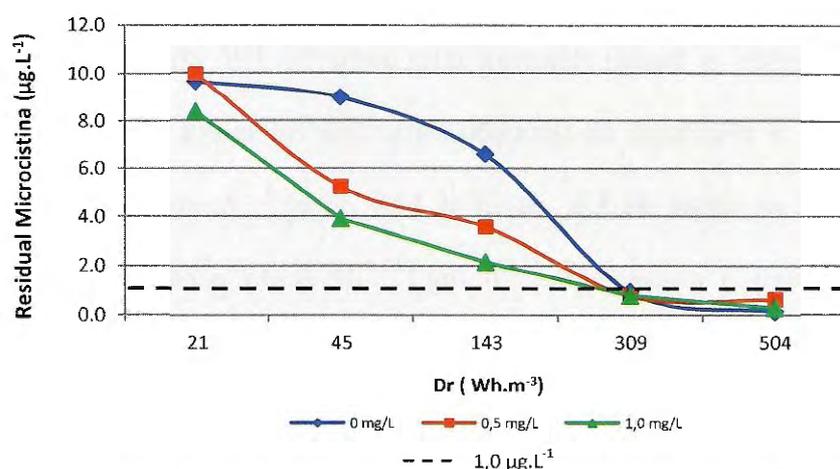


Figura 5. 11 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I. Microcistina extracelular inicial 12,54 µg.L⁻¹.

Verificou-se que o uso combinado do ácido peracético com a radiação UV resultou na remoção crescente da microcistina extracelular na medida em que se aumentou a dose de UV ou de ácido peracético. Houve uma redução de até 33,3% do valor inicial de microcistina com a aplicação da menor dose de UV (21 Wh.m^{-3}) e dosagem de ácido peracético de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

A concentração de microcistina extracelular inicial foi reduzida a menos de $1,0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, que é o limite máximo estabelecido pela portaria MS 518/2004 para água de abastecimento público, a partir da dose de UV de 309 Wh.m^{-3} , tanto no ensaio sem ácido peracético quanto com as dosagens de $0,5$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Percebe-se que a partir da dose de 309 Wh.m^{-3} , mesmo sem a aplicação de ácido peracético, as remoções de toxina foram bastante elevadas, demonstrando que para doses de UV dessa ordem, a presença de ácido peracético não influenciou na remoção de microcistina.

Nos ensaios com doses de radiação UV na faixa de 21 a 143 Wh.m^{-3} , independente da dosagem associada de ácido peracético, não foram obtidos residuais de microcistina abaixo de $1,0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. Porém as eficiências de remoção foram significativamente maiores nos ensaios em que foram aplicadas dosagens crescentes de ácido peracético.

Comparando o ensaio somente com radiação UV com os ensaios combinados percebe-se que a eficiência de remoção da toxina foi maior com a aplicação de ácido peracético para as doses de UV de 21 a 143 Wh.m^{-3} . A associação de 21 Wh.m^{-3} de radiação UV com a dosagem de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético forneceu resultados melhores (residual de microcistina extracelular de $8,36 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) do que quando foi aplicado a dosagem de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (residual de microcistina extracelular de $9,96 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). Quando a dose de UV passou para 143 Wh.m^{-3} , a associação de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético forneceu residual de microcistina de $3,57 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, já o aumento da dosagem de ácido peracético para $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ forneceu residual de microcistina extracelular de $2,14 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.

O gráfico da Figura 5.12 mostra o consumo de ácido peracético ao longo do tempo. Para as duas dosagens aplicadas o oxidante foi totalmente consumido até o tempo de contato de 8'31" (dose UV de 309 Wh.m⁻³) no qual mais de 92% da concentração de microcistina já havia sido degradada.

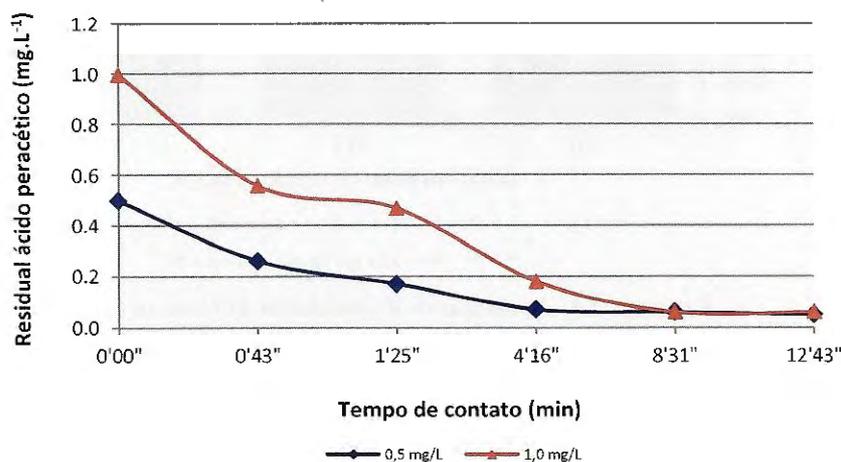


Figura 5. 12 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

De maneira geral, os valores de absorbância 254 nm (Figura 5.13) diminuíram com a aplicação da radiação UV. Esse fato pode ser melhor visualizado ao se comparar os resultados com os obtidos nos ensaios anteriores com a água do Tipo I onde usou-se somente o ácido peracético. Para todas as doses de UV aplicadas os valores foram menores que o valor inicial da água de estudo (0,044 u.a.cm⁻¹).

O padrão de redução de absorbância 254 nm em função do aumento da dose de UV foi bastante parecido para as três dosagens de ácido peracético (0,0; 0,5 e 1,0 mg.L⁻¹). Para as três dosagens, observou-se redução do valor da absorbância 254 nm de 0,044 u.a.cm⁻¹ para faixa de valores residuais de até 0,029 u.a.cm⁻¹, quando foi aplicada a dose de UV de 504 Wh.m⁻³, representando uma redução de 35,5%. Isso mostra que a radiação ultravioleta,

como era de se esperar, promoveu a oxidação da matéria orgânica presente na água de estudo.

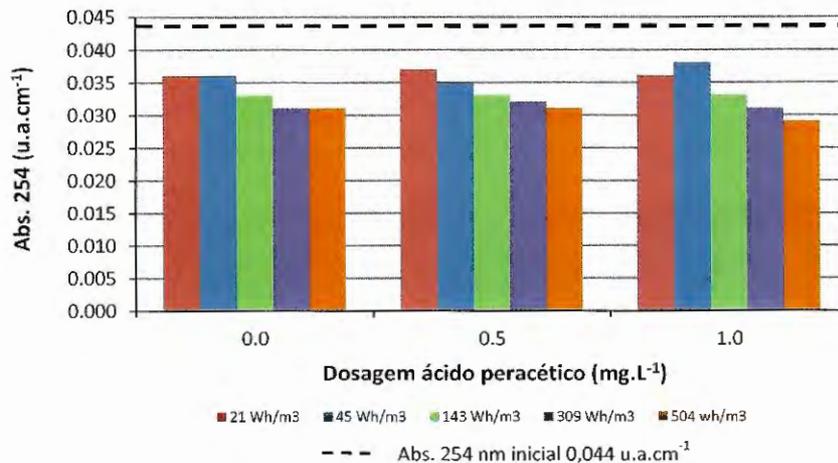


Figura 5. 13 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

Em relação aos valores de DQO nota-se no gráfico da Figura 5.14, que assim como nos ensaios somente com ácido peracético realizados anteriormente com a água do Tipo I, os valores da DQO também aumentaram nos ensaios combinados com radiação UV. O aumento da DQO nos ensaios em que dosou-se 0,5 e 1,0 mg.L⁻¹ de ácido peracético chegou a 20,4% em relação ao valor inicial (18,79 mg.L⁻¹).

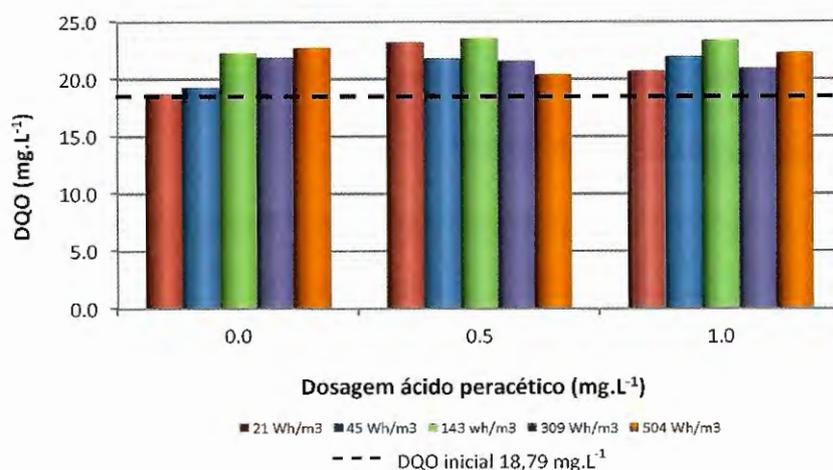


Figura 5. 14 - Residuais de DQO na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

Os ensaios combinados indicaram que a associação do ácido peracético com a radiação UV proporcionou a remoção da microcistina extracelular da água de estudo de maneira eficiente. Sendo assim, foi realizada uma nova fase de ensaios com a água do Tipo I. Entretanto, para a próxima fase, optou-se por aumentar as doses de radiação UV e acrescentar aos ensaios dosagens também maiores de ácido peracético, na ordem de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹, a fim de avaliar se com doses de radiação UV maiores o ácido peracético poderia interferir de maneira mais efetiva na taxa de degradação da microcistina.

5.3.1.2.2 Ensaios combinados UV/CH₃CO₃H para a água do Tipo I: Fase II

A segunda fase de ensaios com a água do Tipo I, que apresentava concentração inicial de microcistina extracelular de 12,89 µg.L⁻¹ teve como objetivo avaliar o efeito sobre a remoção de microcistina da aplicação de doses de radiação UV por volume diferentes das aplicadas na Fase I e das dosagens de ácido peracético de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹. Desta maneira, as doses de radiação UV estudadas foram as seguintes: 30, 85, 206, 444 e 722 Wh.m⁻³. O gráfico da Figura 5.15 mostra os valores dos residuais de microcistina obtidos com a realização dos ensaios:

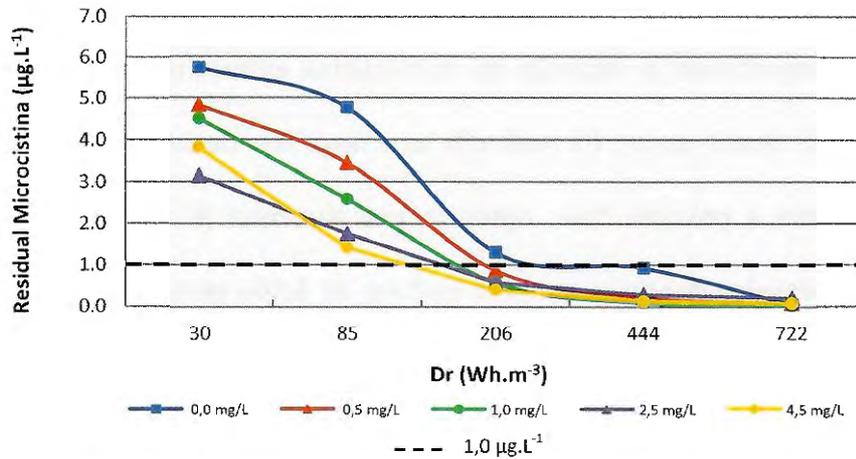


Figura 5. 15 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H - Fase II. Microcistina extracelular inicial 12,89 µg.L⁻¹.

De acordo com o gráfico da Figura 5.15 é possível observar que a taxa de remoção inicial de microcistina aumentou em relação ao conjunto de ensaios da Fase I. A dose de UV de 30 Wh.m⁻³ proporcionou uma redução de mais de 60% da concentração inicial de microcistina, tanto para os ensaios com dosagens crescentes de ácido peracético (0,5 a 4,5 mg.L⁻¹), quanto no ensaio somente com radiação UV. Nos ensaios em que ocorreu a aplicação de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético as taxas de remoção inicial de microcistina foram superiores a 70%, indicando que as dosagens mais elevadas de ácido peracético influenciaram consideravelmente na degradação da toxina para a dose de UV de 30 Wh.m⁻³.

Fato semelhante ocorreu com a aplicação da dose de UV de 85 Wh.m⁻³, para esta dose de UV e dosagem de 2,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético a remoção de microcistina foi de 86,5% e com a dosagem de 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético a remoção chegou 89,1% em relação a concentração inicial. Isso indicou que a aplicação de dosagens maiores de ácido peracético melhorou a remoção da microcistina para as doses de UV de 30 e de 85 Wh.m⁻³.

Os residuais de microcistina abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foram obtidos com a dose de UV de 206 Wh.m^{-3} para todas as dosagens de ácido peracético, exceto no ensaio somente com radiação UV, indicando que houve a influência do ácido peracético sobre a taxa de remoção da microcistina neste caso. Entretanto, a partir desta dose de UV (206 Wh.m^{-3}) nota-se que as dosagens de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético já não mais influenciaram significativamente a taxa de degradação da toxina, pois as dosagens de $0,5$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ do oxidante proporcionaram praticamente a mesma eficiência de remoção.

No ensaio somente com radiação UV a microcistina foi removida abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ com uma dose de UV de 444 Wh.m^{-3} , isso representou um aumento de $53,6\%$ na dose de UV aplicada para alcançar a mesma eficiência em relação aos ensaios com a presença do ácido peracético.

Os ensaios da Fase II com a água de estudo do Tipo I revelaram que a concentração de ácido peracético a partir da dose de UV de 206 Wh.m^{-3} praticamente não interferiu na taxa de remoção de microcistina. Já para as doses de UV de 30 e de 85 Wh.m^{-3} os resultados obtidos com a dosagem de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foram nitidamente melhores que os resultados obtidos com as dosagens de $0,5$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, e apresentaram eficiência muito semelhante entre si, como por exemplo, para a dose de UV de 85 Wh.m^{-3} o residual de microcistina extracelular no ensaio em que foi dosado $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético foi de $1,74 \mu\text{g.L}^{-1}$ e no ensaio com $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético o residual de microcistina foi de $1,40 \mu\text{g.L}^{-1}$. Esses resultados indicaram que dosagens acima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético seriam desnecessárias para a dose de UV em questão.

Os resultados indicaram que as doses de radiação UV de 30 e 85 Wh.m^{-3} possivelmente aumentaram a formação de radicais hidroxila (OH) quando da dosagem de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético. A formação desses radicais é esperada porque o ácido peracético utilizado possui cerca de 23% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua

composição química. A radiação UV no comprimento de onda de 254 nm faz que com o H_2O_2 produza radicais hidroxila (OH), que atuam como potentes agentes oxidantes químicos (CRITTENDEN et al., 1999). Neste caso, é possível que a maior quantidade de radicais hidroxila disponível provocou um aumento na taxa de degradação da toxina.

O gráfico da Figura 5.16 mostra que o aumento das doses de radiação UV induziu a um maior consumo de ácido peracético nos ensaios da Fase II. Para todas as dosagens de ácido peracético mais de 40% do oxidante foi consumido já no primeiro tempo de contato, que era 1'01" correspondente a dose de UV de 30 Wh.m^{-3} , onde em média mais de 60% da toxina já havia sido degradada, mostrando mais uma vez a relação existente entre o consumo de ácido peracético e a degradação da microcistina.

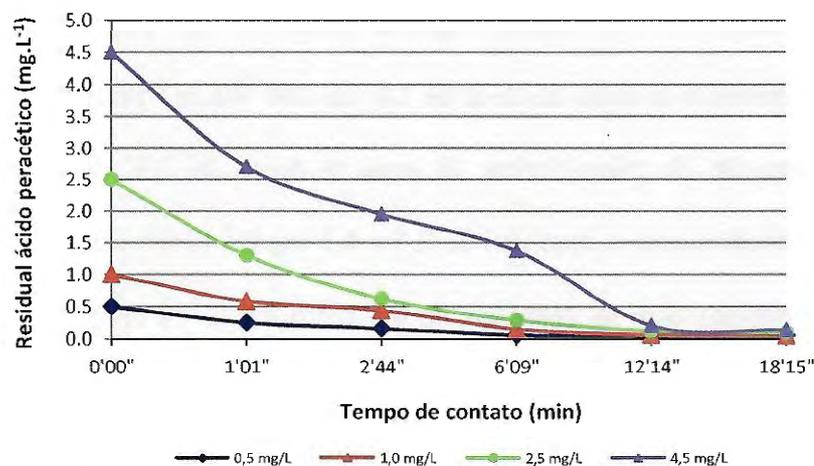


Figura 5. 16 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – Fase II.

Os resultados de absorvância 254 nm (Figura 5.17) mostraram que o aumento nas doses de UV proporcionou também um aumento na redução de absorvância 254 nm da água de estudo, que era de $0,046 \text{ u.a.cm}^{-1}$. A absorvância 254 nm chegou a diminuir até um valor de $0,026 \text{ u.a.cm}^{-1}$ na amostra coletada após a aplicação da dose de UV de

722 Wh.m⁻³, significando uma redução de 43,4% da absorvância inicial. Para as doses de UV menores (30 Wh.m⁻³) a redução dos valores foram de até 17,3%.

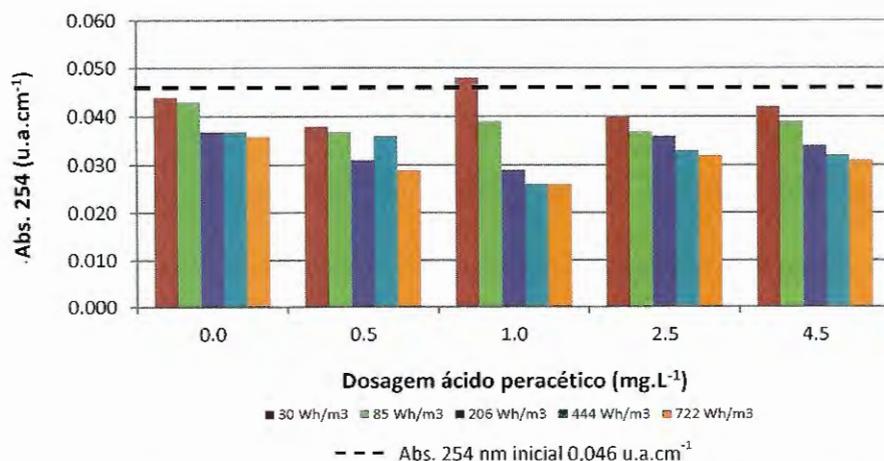


Figura 5. 17 - Residuais de absorvância 254 nm na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

Os resultados de DQO aumentaram em relação ao valor inicial da água de estudo, que era de 17,42 mg.L⁻¹ (Figura 5.18). Os maiores resultados foram para os ensaios com as dosagens de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético. No entanto, verificou-se uma tendência de redução da DQO para as doses mais altas de UV, exceto para o ensaio sem ácido peracético.

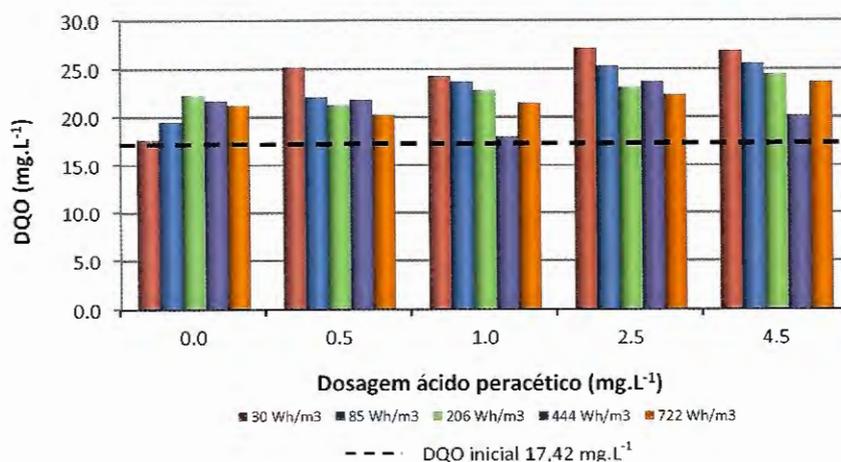


Figura 5. 18 - Residuais de DQO água do Tipo I na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

As análises de COD foram realizadas com amostras coletadas após a aplicação das doses de UV de 30, 206 e 444 Wh.m⁻³ no ensaio somente com radiação UV e também no ensaio em que dosou-se 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético. No gráfico da Figura 5.19 percebe-se que os valores de COD aumentaram em ambos os casos em relação ao valor inicial. Os valores mais elevados ocorrerem no ensaio em que foi adicionado ácido peracético, que provavelmente disponibilizou ácido acético que conduziu ao aumento do conteúdo orgânico. No ensaio sem adição de ácido peracético, o aumento dos valores de COD se deu possivelmente devido à oxidação das partículas do material orgânico pela radiação UV.

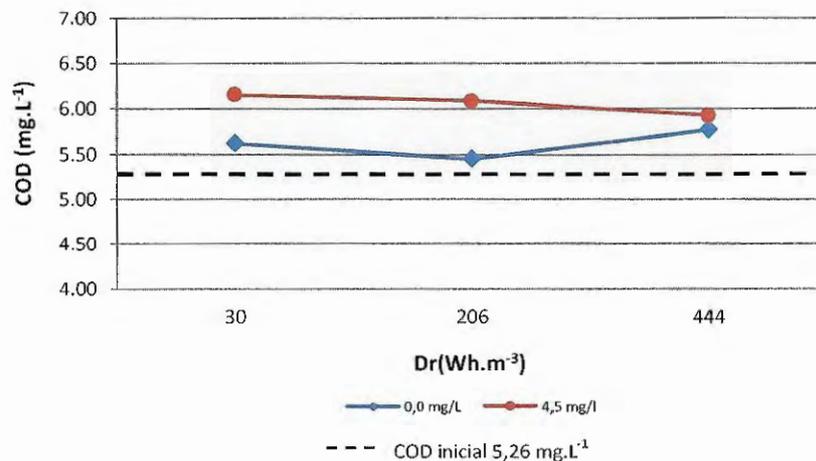


Figura 5. 19 - Residuais de COD na água do Tipo I dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

5.3.2 Resultados obtidos com a água do Tipo II

Os estudos feitos com a água do Tipo II objetivaram avaliar se o tratamento utilizado para a remoção de microcistina seria igualmente eficiente para uma água com concentração de microcistina extracelular superior, em torno de 50 µg.L⁻¹. Os experimentos conduzidos com a água do Tipo II foram realizados em três fases.

5.3.2.1 Ensaios combinados UV/CH₃CO₃H para a água do Tipo II: Fase I

A água de estudo preparada para esta fase de ensaios resultou em uma concentração de microcistina extracelular de 50,87 µg.L⁻¹. Os ensaios foram feitos em condições semelhantes aos da Fase II com a água do Tipo I. Sendo assim, as doses de radiação UV estudadas foram respectivamente: 31, 87, 209, 450, 732 Wh.m⁻³, e dosagens de ácido peracético de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹.

O gráfico da Figura 5.20 traz os resultados dos residuais de microcistina obtidos. Os resultados revelaram que a dose de radiação UV de 31 Wh.m⁻³ foi suficiente para remover em média 70% da toxina. Essa taxa de remoção inicial, foi de maneira geral, superior ao percentual obtido com uma dose de UV semelhante para a água do Tipo I, que tinha concentração de microcistina na faixa de 12 µg.L⁻¹. Esse fato pode estar relacionado com a maior concentração de toxina na água de estudo.

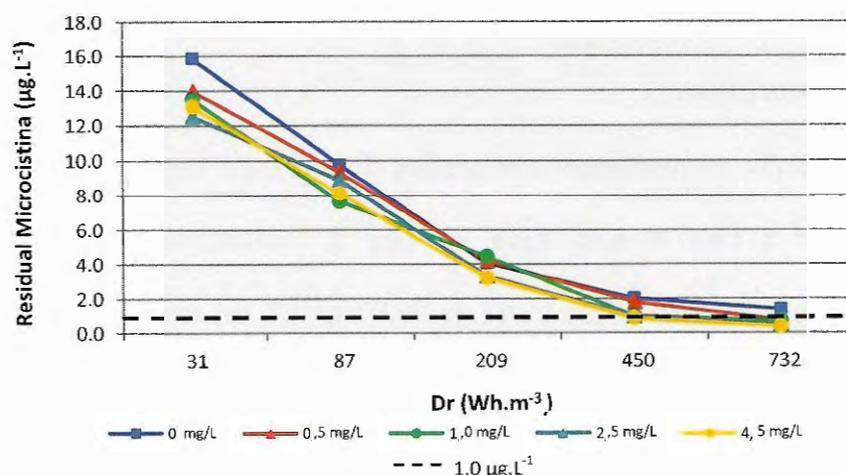


Figura 5. 20 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I. Microcistina extracelular inicial 50,87 µg.L⁻¹.

É possível perceber que a eficiência de remoção de microcistina entre o ensaio somente com radiação UV e os demais foi bastante semelhante para todas as doses de UV aplicadas. Entretanto no ensaio sem ácido peracético não ocorreu a remoção da toxina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ nem mesmo com a aplicação da dose de UV de 732 Wh.m^{-3} .

Os percentuais de remoção também não variaram consideravelmente entre as diferentes dosagens de ácido peracético aplicadas até a dose de UV de 450 Wh.m^{-3} . A partir desta dose de radiação UV a remoção da toxina abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi atingida somente nos ensaios em que dosou-se $1,0$, $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético.

Os resultados também indicaram que as dosagens de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético não provocaram uma melhoria significativa na eficiência da degradação de microcistina para as doses de UV de 31 e 87 Wh.m^{-3} na proporção como ocorreu com as doses de radiação UV semelhantes a estas nos ensaios com a água do Tipo I.

Neste caso, para as doses de UV de 209 a 732 Wh.m^{-3} , os ensaios com a dosagem de ácido peracético de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentaram eficiência apenas ligeiramente superior comparada às demais dosagens de ácido peracético sobre a remoção da microcistina extracelular.

Comparando os resultados dos ensaios desta Fase I com a água do Tipo II e os obtidos durante a Fase II com água do Tipo I, verificou-se que para a água com concentração de microcistina em torno de $50,87 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi necessária uma dose de UV 54% maior para atingir os níveis de eficiência de remoção (residuais de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$) semelhante aos obtidos para a água com concentração de microcistina extracelular de $12,89 \mu\text{g.L}^{-1}$.

No gráfico que ilustra a demanda de ácido peracético (Figura 5.21) percebe-se que a taxa de consumo do ácido peracético ocorreu de maneira semelhante a da água do Tipo I. No entanto, nota-se um aumento no consumo para todos os tempos de contato. Esse

aumento na taxa de consumo, principalmente durante o primeiro tempo de contato, foi compatível com o aumento da taxa de degradação inicial de microcistina, e possivelmente está relacionado com a maior concentração de microcistina na água de estudo, que resultou em um aumento na demanda do oxidante para sua degradação.

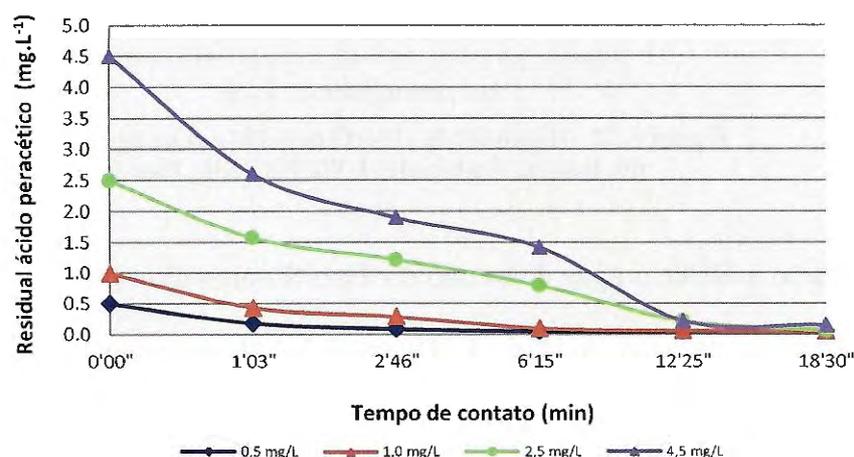


Figura 5. 21 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

A água de estudo do Tipo II apresentou valores iniciais de absorvância 254 nm superiores aos valores da água do Tipo I. Esse aumento se deve à adição de um volume maior de extrato de microcistina. Entretanto, os resultados da absorvância 254 nm (Figura 5.22) seguiram a mesma tendência dos ensaios com a água do Tipo I. A radiação ultravioleta provocou remoção da absorvância 254 nm. Os valores sofreram redução de até 31,5% do valor inicial, que era de $0,057 \text{ u.a.cm}^{-1}$, com as doses de UV de 732 Wh.m^{-3} e de até 14% para as doses de UV de 31 Wh.m^{-3} .

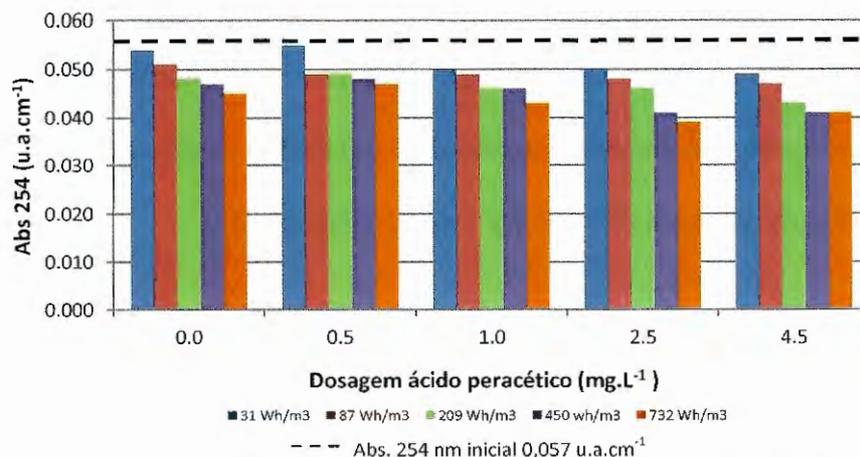


Figura 5. 22 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H- Fase I.

Em relação à DQO, a água de estudo do Tipo II apresentou DQO inicial em torno de 40% superior ao da água do Tipo I (Figura 5.23). Esse aumento foi atribuído ao conteúdo orgânico presente no extrato de microcistina que foi adicionado em maior quantidade à água de estudo para se obter concentração de microcistina extracelular em torno de 50 µg.L⁻¹. Mesmo passando por um processo de purificação o extrato de microcistina apresentava DQO relativamente alta, em torno de 246,34 mg.L⁻¹. A DQO inicial medida para a água de estudo do Tipo II foi de 34,4 mg.L⁻¹, e em praticamente todos os ensaios os valores foram superiores ao inicial.

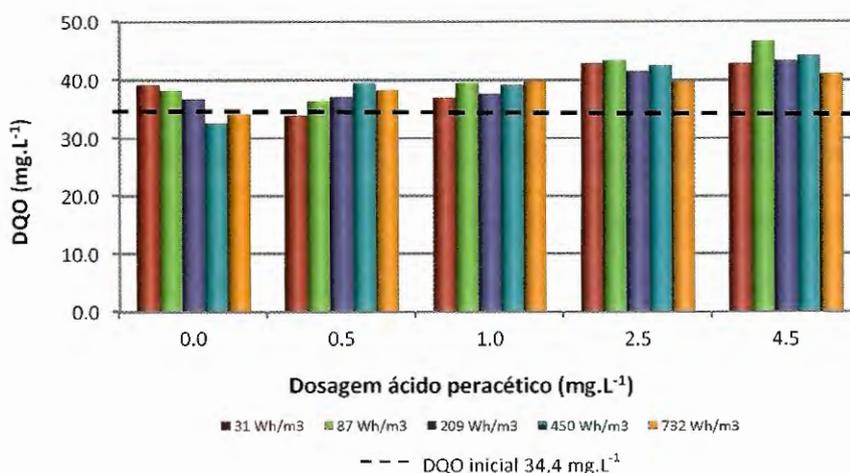


Figura 5. 23 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H - Fase I.

5.3.2.2 Ensaio combinados UV/CH₃CO₃H para a água do Tipo II: Fase II

Para a realização desta série de ensaios foi preparada uma água de estudo com concentração de microcistina extracelular de 50,64 µg.L⁻¹. As doses de radiação UV por volume estudadas foram de: 46, 98, 316, 679 e 1.104 Wh.m⁻³ e dosagens de ácido peracético de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 4,5 mg.L⁻¹. Durante esta fase de ensaios buscou-se avaliar se concentrações mais elevadas de ácido peracético (2,5 e 4,5 mg.L⁻¹) iriam interferir de maneira mais significativa sobre a remoção de microcistina com a aplicação de doses de UV maiores.

O gráfico da Figura 5.24 ilustra os resultados para microcistina extracelular obtidos nos ensaios. Observa-se que para as dosagens de ácido peracético de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ houve uma melhora bastante expressiva na taxa de degradação da microcistina entre as doses de UV de 46 a 316 Wh.m⁻³. Com a aplicação da dose de UV de 46 Wh.m⁻³ as remoções de microcistina para tais dosagens de ácido peracético foram superiores a 80%. Já para o ensaio somente com radiação UV e para aqueles com dosagens de 0,5 e 1,0 mg.L⁻¹ a eficiência de remoção de microcistina foi inferior até a dose de UV de 679 Wh.m⁻³.

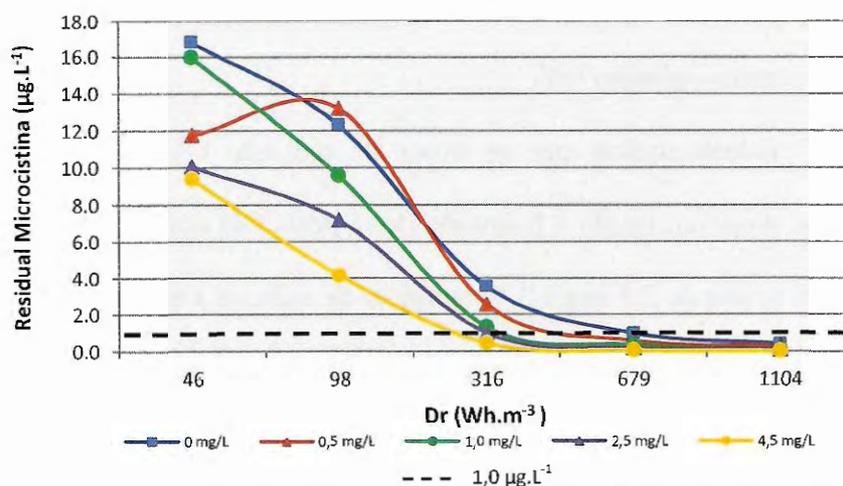


Figura 5. 24 - Residuais de microcistina extracelular na água Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II. Microcistina extracelular inicial 50,64 µg.L⁻¹.

Para a dose de UV de 98 Wh.m^{-3} e dosagem de ácido peracético de $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ o residual de microcistina resultante foi de $4,18 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, o que representou uma remoção superior a 91,7%. Os residuais de microcistina abaixo de $1,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ foram conseguidos com a dose de UV de 316 Wh.m^{-3} e dosagens de ácido peracético a partir de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o ensaio somente com radiação UV e as demais dosagens de ácido peracético a remoção da toxina abaixo do nível estabelecido foi conseguida apenas a partir da dose de UV de 679 Wh.m^{-3} .

Os ensaios da Fase II mostraram que o aumento das doses de radiação UV associado à dosagens mais elevadas de ácido peracético ($2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$) proporcionou a remoção da microcistina abaixo do limite de $1,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ com uma dose de radiação UV de 316 Wh.m^{-3} , cerca de 29,7% mais econômica em relação a dose de 450 Wh.m^{-3} que forneceu os mesmos resultados nos ensaios da Fase I.

Entretanto, os resultados demonstraram que a eficiência de remoção de microcistina foi influenciada pelas dosagens mais altas de ácido peracético até determinada dose de UV, neste caso até a dose de 316 Wh.m^{-3} . A partir desta dose de radiação UV a eficiência das dosagens de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na remoção de microcistina torna-se bastante próxima à eficiência dos ensaios com as dosagens de ácido peracético menores e até mesmo com os ensaios somente com a radiação UV.

Tal fato poderia indicar que as doses de radiação UV a partir de 316 Wh.m^{-3} poderiam acabar proporcionando a formação de radicais OH em excesso para dosagens de ácido peracético acima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. A geração de radicais OH em excesso acaba sendo inócuo ao processo. Pois de acordo com Qiao (2005), que estudou a eficiência de um tratamento combinando radiação UV com H_2O_2 na remoção da microcistina-RR, em um primeiro momento o incremento nas concentrações de H_2O_2 resulta em um aumento na taxa de degradação da toxina, devido aos radicais OH que são formados. No entanto, com

o aumento contínuo da concentração inicial de H_2O_2 as taxas de degradação diminuem. Isso se deve ao fato de que o H_2O_2 atua tanto promovendo a formação quanto capturando os radicais OH para formar radicais hidroperoxil (HO_2), que por sua vez possuem baixo potencial de oxidação. Sendo assim, na presença de um excesso de H_2O_2 a degradação da microcistina é desfavorecida pelas reações competitivas que ocorrem, onde o H_2O_2 captura os radicais OH. As Equações de 5.1 a 5.3 ilustram o processo descrito acima:



É provável que o fenômeno descrito por Quiao (2005) constitua explicação plausível para o fato de que as dosagens de ácido peracético superiores a $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ tenham sido excessivas e por isso podem não ter influenciado de maneira significativa a taxa de degradação de microcistina a partir da dose de UV de 316 Wh.m^{-3} para este caso.

Na Figura 5.25 os resultados dos residuais de ácido peracético mostraram mais uma vez a relação entre o consumo do oxidante e a taxa de degradação de microcistina. Os residuais foram menores em quase todos os tempos de contato em relação aos resultados da Fase I. A partir do tempo de contato de $3'09''$ (dose UV de 98 Wh.m^{-3}) para as dosagens de $2,5$ e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético, em média 70% do oxidante já havia sido consumido. Isso correspondeu a remoções de 85,7 e 91,7% de microcistina, respectivamente.

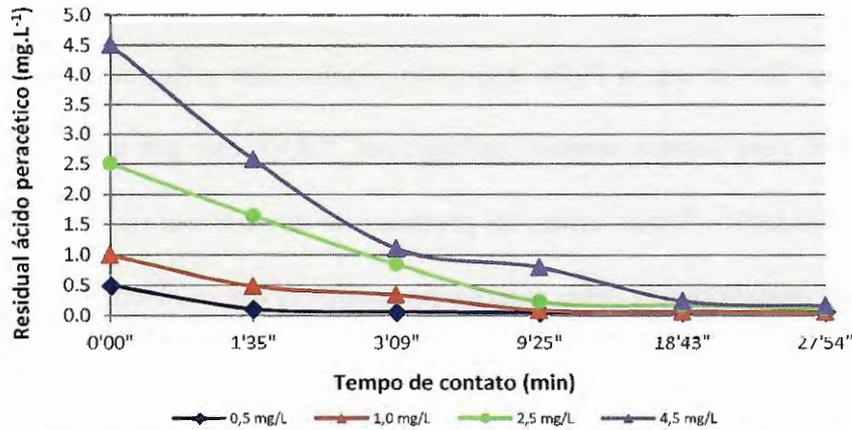


Figura 5. 25 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H- Fase II.

Os resultados de absorvância 254 nm apresentaram a mesma tendência de redução dos valores assim como nos ensaios da Fase I (Figura 5.26). A taxa de redução dos valores, no entanto, foi menor para os ensaios com as dosagens de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético. A remoção da absorvância 254 nm chegou a níveis de 49,2% para a dose de UV de 1.104 Wh.m⁻³ no ensaio com dosagem de ácido peracético de 1,0 mg.L⁻¹ (residuais de até 0,031 e 0,035 u.a.cm⁻¹). Esse alto índice de remoção indica que o aumento das doses de UV empregadas colaborou para o aumento da eficiência de remoção da absorvância 254 nm.

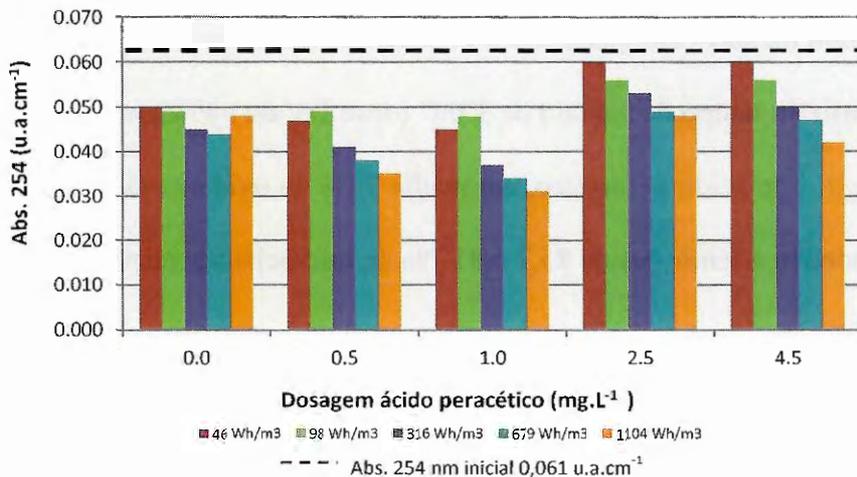


Figura 5. 26 - Residuais de absorvância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

O aumento das doses de UV aplicadas ocasionou redução da DQO da água de estudo nos ensaios da Fase II (Figura 5.27). Até então, nos ensaios anteriores, com doses de UV menores, não havia ocorrido tal redução. Pelo contrário, a aplicação da radiação UV proporcionava um aumento na DQO, inclusive nos ensaios em que não era adicionado ácido peracético. Nota-se neste caso, que os valores resultantes do ensaio somente com radiação ultravioleta ficaram abaixo do valor inicial da DQO da água de estudo, sofrendo uma redução de até 8,2 %.

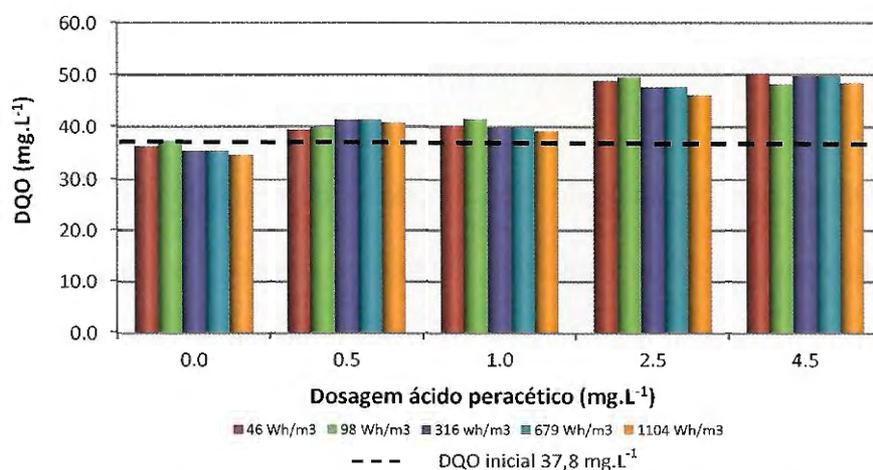


Figura 5. 27 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

O valor de COD inicial da água de estudo do Tipo II foi maior em relação ao valor medido na água de estudo do Tipo I. Tal fato se deve à adição de uma maior quantidade de extrato de microcistina. O extrato purificado apresentava COD de 63,8 mg.L⁻¹, e certamente foi a principal causa do aumento no valor de COD inicial da água de estudo. O gráfico da Figura 5.28 apresenta os valores de COD obtidos. Verifica-se, de maneira geral, que os valores de COD aumentaram em relação ao COD inicial da água de estudo no ensaio em que dosou-se 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético. No ensaio somente com radiação

UV os valores de COD foram reduzidos, exceto no ensaio com 679 Wh.m^{-3} de radiação UV.

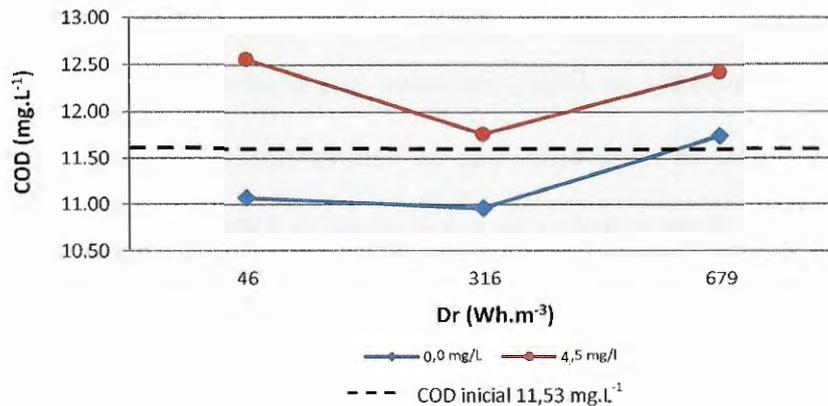


Figura 5. 28 - Residuais de COD na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase II.

O COD da água de estudo do Tipo II pode ter influenciado também no aumento que ocorreu na demanda de ácido peracético durante os ensaios. De acordo com LIU et al., 2010, pesquisas mostraram que algumas substâncias presentes na água podem competir pelo consumo do oxidante. Em estudo realizado sobre a utilização do ozônio como pré-oxidante de água contendo *Microcystis aeruginosa*, Miao & Tao (2009) verificaram que o COD foi responsável por um consumo significativo do oxidante empregado, o que consequentemente ocasionou uma considerável diminuição das taxas de degradação de toxina nos casos em que os valores de COD foram maiores.

5.3.2.3 Ensaio combinados UV/CH₃CO₃H para a água do Tipo II: Fase III

A água de estudo preparada para a realização dos ensaios da Fase III resultou em uma concentração inicial de microcistina extracelular de $50,98 \mu\text{g.L}^{-1}$. Foram estudadas

doses de radiação UV por volume diferentes (mais altas) das aplicadas nas fases I e II: 93, 197, 633, 1.362 e 2.213 Wh.m^{-3} . As dosagens de ácido peracético foram mantidas as mesmas: 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 4,5 mg.L^{-1} .

Analisando os resultados dos residuais de microcistina (Figura 5.29) é possível perceber que a remoção da microcistina extracelular abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi obtida com a aplicação da dose de UV de 633 Wh.m^{-3} tanto nos ensaios com a aplicação de ácido peracético, quanto no ensaio somente com radiação UV. Tal dose de UV representa praticamente o dobro da dose que forneceu os mesmos resultados durante os ensaios da Fase II.

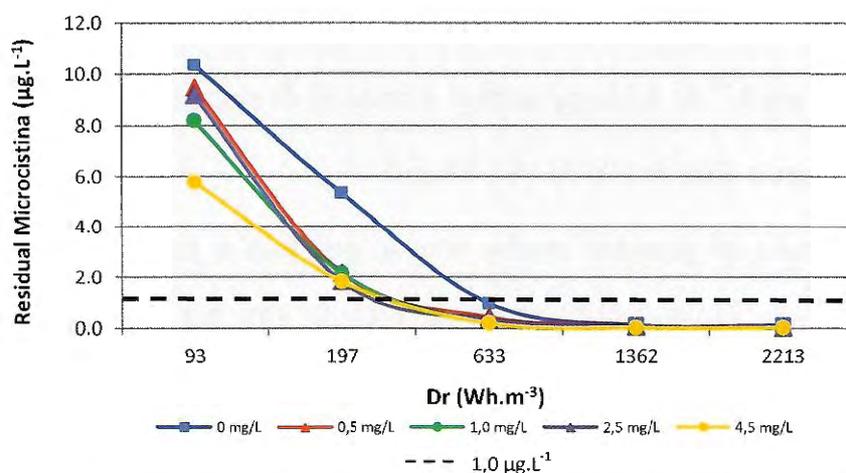


Figura 5. 29 - Residuais de microcistina extracelular na água Tipo II dos ensaios combinados UV/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – Fase III. Microcistina extracelular inicial $50,98 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Observando o gráfico da Figura 5.29 é possível perceber que a dosagem de ácido peracético de $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentou eficiência de remoção superior às demais dosagens do oxidante apenas para a dose de UV de 93 Wh.m^{-3} . A partir da dose de UV de 197 Wh.m^{-3} o efeito sobre a taxa de degradação da toxina foi praticamente o mesmo para todas as

dosagens de ácido peracético. No ensaio somente com radiação UV a eficiência de remoção de microcistina foi menor para as doses de UV entre 93 e 633 Wh.m⁻³.

Era de interesse que a remoção de microcistina abaixo do limite de 1,0 µg.L⁻¹ fosse conseguida com a associação das dosagens de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético com a dose de radiação UV em torno de 197 Wh.m⁻³, o que representaria uma redução na dose de radiação UV em relação a que forneceu resultados semelhantes na Fase II (316 Wh.m⁻³). Entretanto, a dose de UV em questão proporcionou eficiência de remoção de microcistina semelhante para todas as dosagens de ácido peracético. As taxas de remoção de microcistina foram superiores a 90% para todas as dosagens de ácido peracético (exceto no ensaio somente com radiação UV). Por exemplo, no ensaio em que dosou-se 0,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético o residual de microcistina extracelular foi de 2,16 µg.L⁻¹, enquanto que no ensaio com 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético o residual de microcistina não passou de 1,82 µg.L⁻¹, ambos para a dose de UV de 197 Wh.m⁻³.

Para o caso do presente estudo, nota-se que para o tempo de contato de 6'21" (Figura 5.30), que corresponde a dose de UV de 197 Wh.m⁻³, ainda encontrava-se disponível aproximadamente 30% da dosagem inicial de 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético. Isso significa que havia disponibilidade de oxidante para que ocorresse a degradação da microcistina abaixo do limite de 1,0 µg.L⁻¹, entretanto, as análises indicaram que o residual de microcistina extracelular não foi inferior a 1,82 µg.L⁻¹.

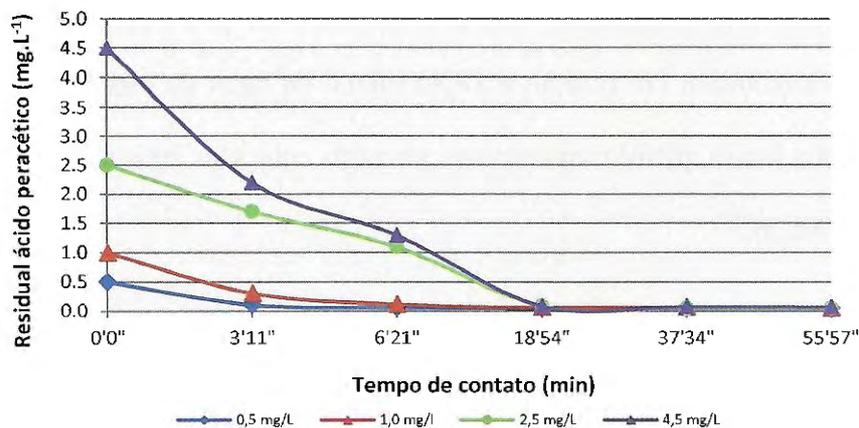


Figura 5. 30 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase III.

O aumento das doses de radiação não proporcionou uma melhoria significativa na redução da absorvância 254 nm (Figura 5.31). Nos ensaios da Fase III verificaram-se as menores eficiências de redução da absorvância 254 nm, a eficiência não ultrapassou 28,5% mesmo com doses de radiação UV bastante altas, na faixa de 2.213 Wh.m⁻³.

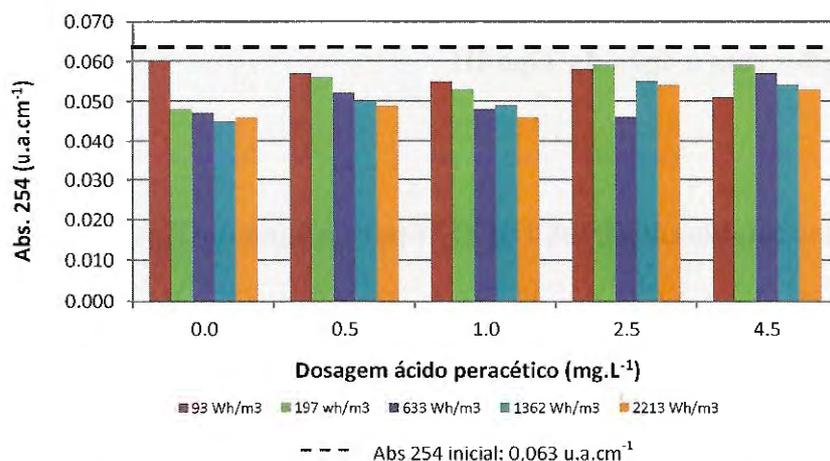


Figura 5. 31 - Residuais de absorvância 254 nm na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase III.

Quanto a DQO (Figura 5.32) os valores seguiram a mesma tendência dos ensaios anteriores e aumentaram em relação a DQO inicial da água de estudo ($39,9 \text{ mg.L}^{-1}$). Os menores valores foram medidos apenas nas amostras coletadas após a aplicação da dose de UV de 2.213 Wh.m^{-3} .

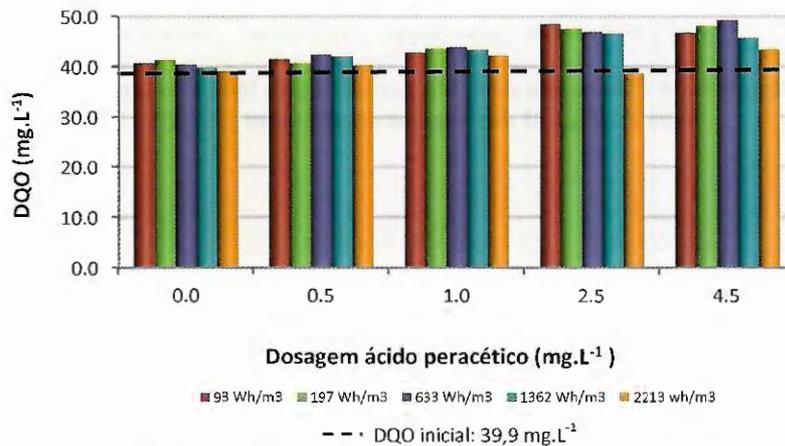


Figura 5. 32 - Residuais de DQO na água do Tipo II dos ensaios combinados UV/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – Fase III.

5.3.3 Resultados com a água do Tipo III

5.3.3.1 Ensaios combinados UV/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ para a água do Tipo III – Fase I

Os ensaios com a água de estudo do Tipo III foram feitos em condições semelhantes aos da Fase III da água do Tipo II, com o intuito de avaliar se doses de radiação UV da mesma ordem iriam remover de maneira eficiente a microcistina extracelular da água de estudo com concentração de $112,94 \mu\text{g.L}^{-1}$. Sendo assim, as doses de radiação UV estudadas foram de: 95, 201, 644, 1.384 e 2.246 Wh.m^{-3} .

No gráfico da Figura 5.33 é possível observar que neste caso, com elevada concentração inicial de microcistina extracelular, as dosagens de ácido peracético de 2,5 e 4,5 mg.L⁻¹ proporcionaram uma eficiência de remoção de toxina significativamente superior para as doses de UV na faixa de 95 a 201 Wh.m⁻³. A eficiência de degradação da microcistina proporcionada por tais dosagens de ácido peracético foi muito semelhantes para as doses de UV de 201 e 644 Wh.m⁻³.

Para a dose de UV de 95 Wh.m⁻³ o ensaio somente com radiação UV resultou em um residual de microcistina de 31,57 µg.L⁻¹ enquanto que no ensaio com 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético o residual de microcistina para a mesma dose de UV foi de 12,93 µg.L⁻¹, o que representou uma taxa de degradação inicial de microcistina de 88,5% para este caso. Essa alta taxa de remoção inicial com a dosagem de 4,5 mg.L⁻¹ de ácido peracético ocorreu provavelmente devido a maior concentração de microcistina extracelular na água de estudo.

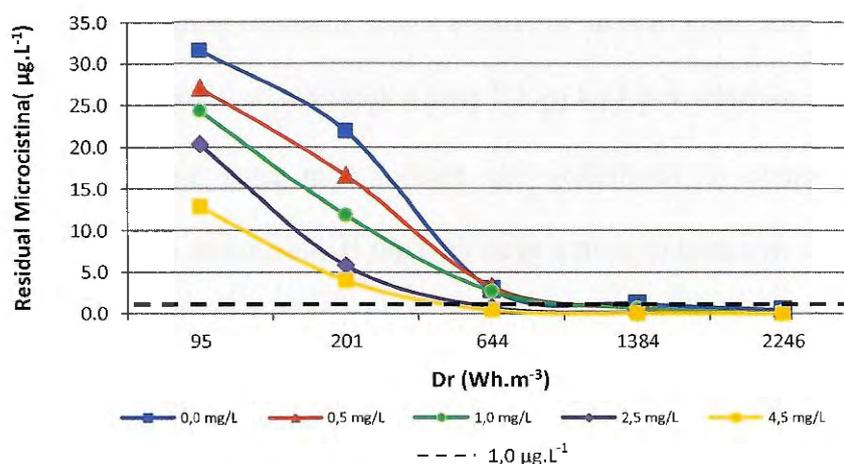


Figura 5. 33 - Residuais de microcistina extracelular na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I. Microcistina extracelular inicial 112,94 µg.L⁻¹.

A redução na concentração de microcistina extracelular abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi conseguida com a dose de UV de 644 Wh.m^{-3} somente nos ensaios associados com as dosagens de ácido peracético de 2,5 e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Com dosagens de ácido peracético de 0,5 e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ isso só foi possível com a dose de UV 1.384 Wh.m^{-3} , e no ensaio somente com radiação UV apenas a dose de 2.246 Wh.m^{-3} proporcionou redução da toxina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Os ensaios com a água de estudo do Tipo III mostraram que a concentração de microcistina extracelular de $112,94 \mu\text{g.L}^{-1}$ demandou uma maior concentração de ácido peracético para a degradação da toxina. Entretanto, mesmo com a elevada concentração de microcistina percebe-se que a dosagem de ácido peracético de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foi suficiente para a remoção da toxina associada a dose de radiação UV de 644 Wh.m^{-3} . Pelo gráfico da demanda de ácido peracético (Figura 5.29) é possível verificar que após a dose de UV de 201 Wh.m^{-3} (6'27") ainda havia residual para as dosagens de 2,5 e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ o que poderia ter possibilitado a remoção de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, visto que os residuais de microcistina ficaram próximos a este limite ($5,79 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a dosagem de 2,5 mg.L^{-1} de ácido peracético e $4,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a dosagem de $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$).

Comparando os resultados dos ensaios com água do Tipo III com o melhor resultado obtido nos ensaios com a água do Tipo II constata-se que a dose de radiação UV que proporcionou a remoção de microcistina abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a água do Tipo III (644 Wh.m^{-3}) foi aproximadamente o dobro da dose de UV que proporcionou o mesmo resultado para a água do Tipo II (316 Wh.m^{-3}).

As análises do residual de ácido peracético (Figura 5.34) mostraram que para as dosagens de 0,5 e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético com apenas 3'15" (correspondente a dose UV de 95 Wh.m^{-3}) de radiação todo o oxidante foi consumido. Mesmo a dosagem mais

alta de ácido peracético $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentou um rápido consumo ao longo do tempo, com $19'14''$ de tempo de contato (dose UV de 644 Wh.m^{-3}) praticamente todo o oxidante já havia sido consumido, fato que correspondeu a uma degradação de microcistina superior a 99,6%, comprovando mais uma vez a relação entre o consumo de oxidante e a degradação da toxina. Entretanto, pode também ter havido um consumo de ácido peracético pela maior concentração de COD na água de estudo do Tipo III.

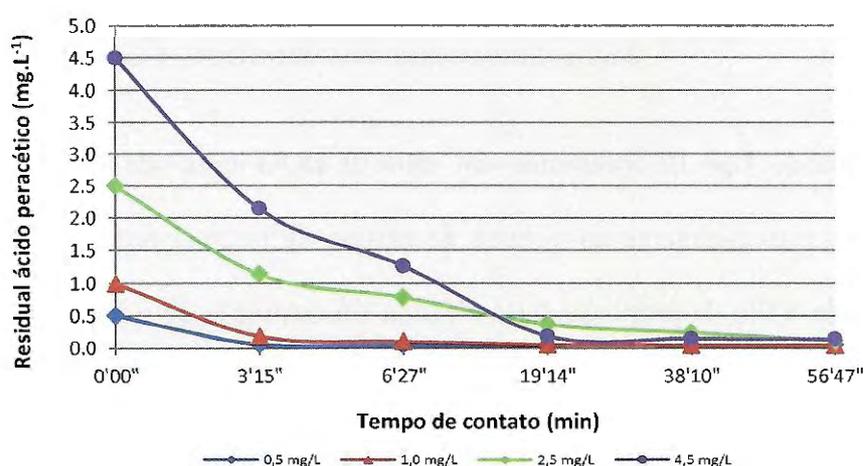


Figura 5. 34 - Demanda de ácido peracético ao longo do tempo de contato na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – Fase I.

Os valores de absorvância 254 nm (Figura 5.35) diminuíram conforme aumentou a dose de UV aplicada. Mesmo com as dosagens de 2,5 e $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácido peracético os valores de absorvância 254 nm foram menores que o valor inicial da água de estudo ($0,075 \text{ u.a.cm}^{-1}$). Verifica-se que o valor inicial de absorvância 254 nm da água de estudo foi superior as águas do Tipo I e II, tal fato se deve a adição de uma maior quantidade do extrato purificado de microcistina.

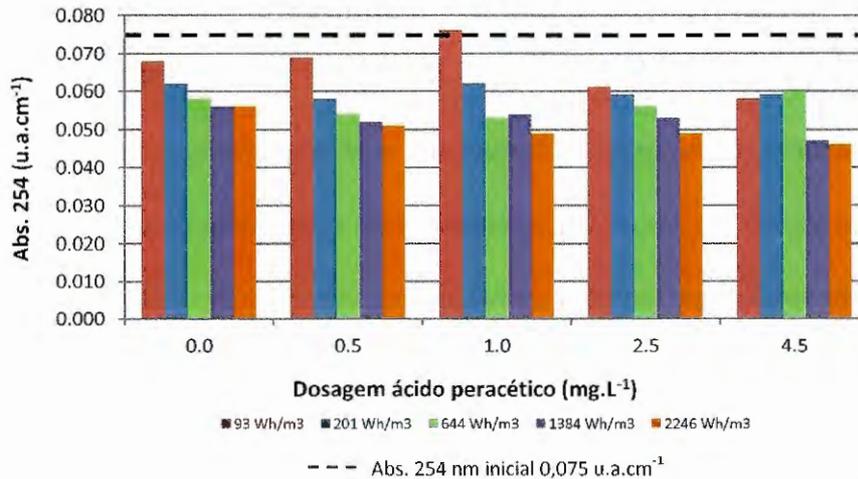


Figura 5. 35 - Residuais de absorbância 254 nm na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

A água do Tipo III apresentou um valor de DQO inicial de 83,6 mg.L⁻¹. Esse alto valor se deve provavelmente ao volume de extrato de microcistina que foi adicionado à água de estudo a fim de proporcionar a elevada concentração de microcistina extracelular. No entanto, conforme pode ser visto na Figura 5.36, nos ensaios com a água do Tipo III os valores de DQO diminuíram com a aplicação da radiação UV, diferentemente do que ocorreu na maioria dos ensaios. A redução da DQO chegou a 7,5% para a dose de UV de 2.246 Wh.m⁻³, entretanto essa redução pode estar dentro do erro experimental do método de análise.

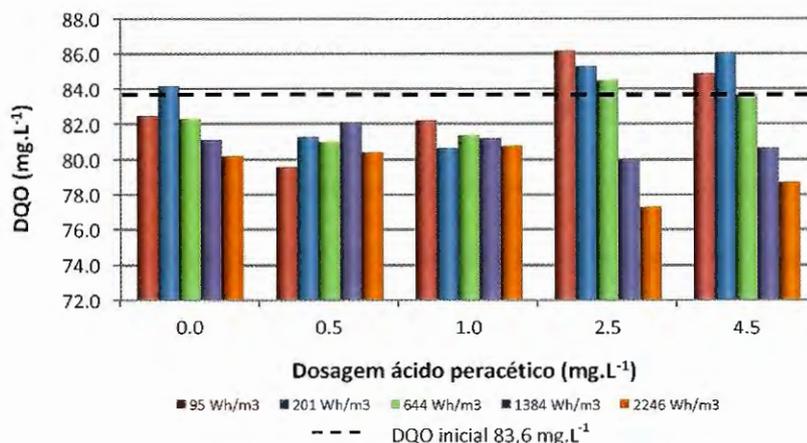


Figura 5. 36 - Residuais de DQO na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

Para a água do Tipo III as análises de COD realizadas mostraram que os valores seguiram a mesma tendência dos resultados obtidos com as demais águas de estudo (Figura 5.37). O valor de COD inicial da água de estudo foi maior ($16,63 \text{ mg.L}^{-1}$) que o das águas do Tipo I e II provavelmente devido à contribuição da matéria orgânica presente no extrato purificado de microcistina, que foi adicionado em maior quantidade na água de estudo do Tipo III. A oxidação com ácido peracético e radiação ultravioleta fez com os valores de COD aumentassem.

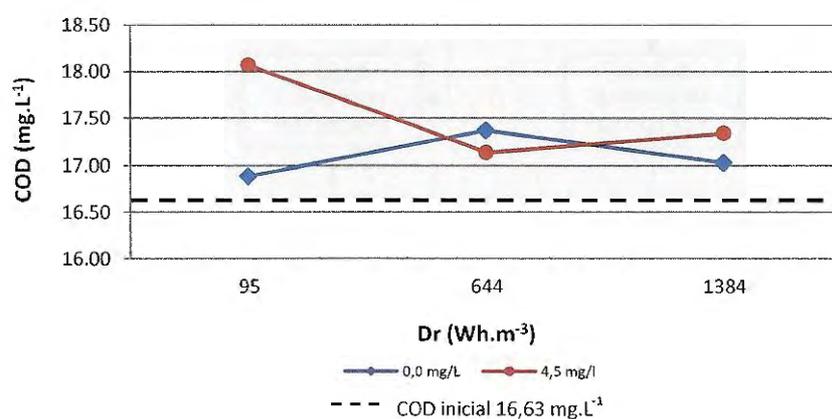


Figura 5. 37 - Residuais de COD na água do Tipo III dos ensaios combinados UV/CH₃CO₃H – Fase I.

5.4 Resumo dos principais resultados obtidos na etapa de inter-oxidação com radiação UV e ácido peracético

O fluxograma da Figura 5.38 ilustra de maneira resumida os melhores resultados obtidos para as três águas de estudo após a realização da etapa de inter-oxidação com ácido peracético e radiação UV. No fluxograma é possível visualizar a dose de radiação UV

ótima e a dosagem de ácido peracético que conduziram a remoção de microcistina extracelular abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para cada uma das águas de estudo:

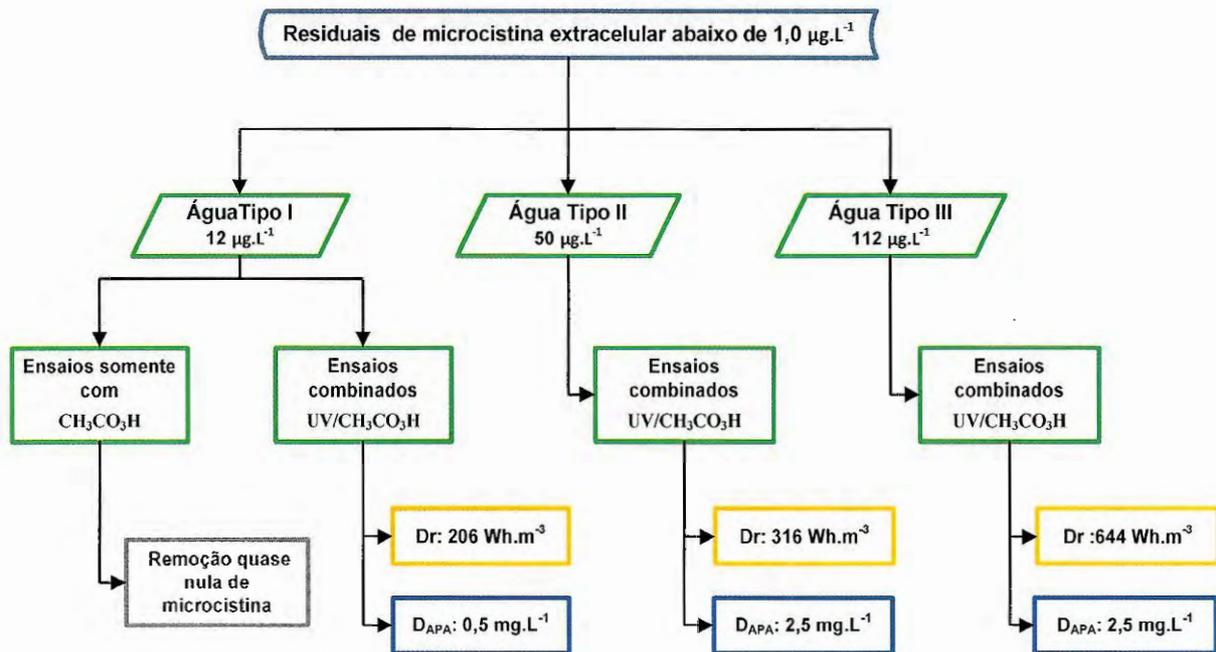


Figura 5. 38 - Melhor combinação dos ensaios de radiação UV e ácido peracético para cada água de estudo.

O gráfico da Figura 5.39 ilustra as doses de radiação UV aplicadas nas águas de estudo do Tipo I, II e III que proporcionaram eficiência de remoção de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para as dosagens de 0,5; 1,0; 2,5 e 4,5 mg.L^{-1} .

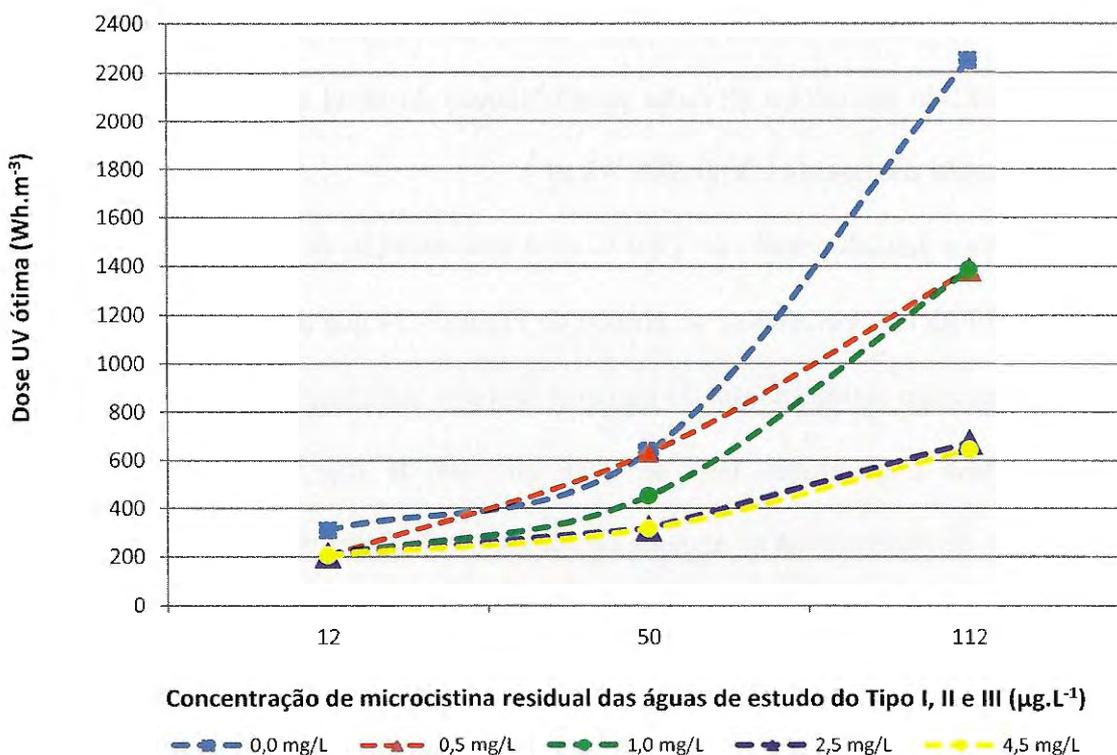


Figura 5. 39 - Doses ótimas de radiação UV para as águas de estudo do Tipo I, II e III.

Percebe-se no gráfico acima que para todas as águas de estudo, nos ensaios sem a presença de ácido peracético, que as doses de radiação UV necessárias para que fosse possível uma eficiência de remoção abaixo do limite de concentração residual de microcistina de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foram maiores que nos ensaios em que se fez aplicação de ácido peracético.

A dose de UV que proporcionou residual de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a água do Tipo I foi de 309 Wh.m^{-3} . Entretanto com a aplicação de dosagens de ácido peracético de $0,5$ a $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a eficiência de remoção da microcistina extracelular abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi conseguida com a dose de UV de 206 Wh.m^{-3} . A aplicação de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ proporcionou uma eficiência de remoção de microcistina com uma dose de radiação UV 33% menor. Esse resultado indicou que para águas com concentração de

microcistina extracelular na ordem de $12 \mu\text{g.L}^{-1}$ não se fez necessário a aplicação de dosagens de ácido peracético elevadas para obtenção do nível de eficiência desejado no caso da aplicação da dose de UV de 206 Wh.m^{-3} .

Já para a água de estudo do Tipo II, com concentração de microcistina extracelular na faixa de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, percebe-se no gráfico da Figura 5.34 que as dosagem mais elevadas de ácido peracético influenciaram de maneira bastante significativa a taxa de degradação da microcistina extracelular. Isso se deve ao fato de que provavelmente a maior concentração de microcistina na água de estudo demandou uma maior quantidade de ácido peracético para a sua degradação. Nota-se que somente com a aplicação da radiação UV foi necessária uma dose de 679 Wh.m^{-3} para obtenção do residual de microcistina extracelular para valores abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. A medida em que aumentou-se a dosagem de ácido peracético, as doses de UV necessárias para obtenção do nível de remoção desejada foram menores.

No entanto, a partir da dosagem de ácido peracético de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ notou-se que a concentração mais elevada deste oxidante não proporcionou diminuição da dose de UV aplicada, indicando que para a água do Tipo II o valor de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ se aproxima do valor ótimo de dosagem do ácido peracético. A dose de UV de 316 Wh.m^{-3} associada a dosagem de ácido peracético de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na melhor combinação para a remoção de microcistina abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, e representou uma economia de aproximadamente 53,4% na dose de radiação UV empregada no tratamento.

Em relação a água de estudo do Tipo III, que apresentava concentração de microcistina extracelular na faixa de $112 \mu\text{g.L}^{-1}$, pode-se perceber uma influência das dosagens de ácido peracético mais acentuada que para o caso da água do Tipo II. Tal fato provavelmente se deve a concentração mais elevada de microcistina extracelular. A dose de UV que proporcionou redução de microcistina abaixo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ no ensaio sem ácido

peracético foi de 2.246 Wh.m^{-3} , enquanto que com as dosagens de ácido peracético acima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a dose de radiação empregada para atingir o mesmo nível de eficiência foi de 644 Wh.m^{-3} , o que representou uma redução na dose de radiação UV empregada de 71,3%. No caso da água do Tipo III, igualmente como ocorreu com a água do Tipo II, a dosagem de ácido peracético acima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foi desnecessária, e não mais influenciou na remoção de microcistina.

Os resultados obtidos nos ensaios com radiação UV e ácido peracético revelaram que o sistema oxidativo estudado para a remoção de microcistina extracelular presente em águas destinadas ao abastecimento público demonstrou permitir uma versatilidade operacional. No caso da água de estudo em questão, com concentração de microcistina extracelular de até $112 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, seria recomendável a adoção de dose de UV fixada na ordem de 644 Wh.m^{-3} com previsão de sistema de dosagem de ácido peracético com capacidade média de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Assim, em casos de variações na concentração de microcistina extracelular na água afluyente ao sistema poder-se-ia facilmente proceder-se o ajuste adequado na dosagem de ácido peracético.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A realização dos experimentos possibilitou chegar as seguintes conclusões e recomendações:

- O sistema de tratamento de água em escala de bancada, composto por uma etapa de pré-clarificação por flotação por ar dissolvido (FAD) e de uma etapa de inter-oxidação com o uso combinado da radiação UV e do ácido peracético se mostrou eficiente na remoção de microcistina extracelular presentes em concentrações de até de $112 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água de estudo, resultando em residuais abaixo do limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ estabelecido na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.
- A etapa de pré-clarificação da água de estudo através da FAD proporcionou boas condições para a aplicação da etapa de inter-oxidação com radiação UV e ácido peracético. Com a etapa de pré-clarificação por FAD foi possível obter eficiência média de remoção de cor aparente de 96% (residual de 6 uC), eficiência de remoção de turbidez de 98% (residuais de até 0,34 uT), redução em média de 80% de absorbância 254 nm (residuais de até $0,026 \text{ u.a cm}^{-1}$) e remoção de 53% de SST (residuais de até $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$).
- Os ensaios de inter-oxidação realizados somente com a aplicação de ácido peracético com a água do Tipo I, que possuía concentração de microcistina extracelular na faixa de $12 \mu\text{g.L}^{-1}$, mostraram que o oxidante foi ineficiente na remoção de microcistina extracelular quando aplicado isoladamente, conduzindo a reduções quase nulas da concentração de microcistina extracelular.

- Para o tipo de água de estudo investigada no presente trabalho, verificou-se que a associação de ácido peracético em dosagem na faixa de 0,5 a 2,5 mg.L⁻¹ e doses de radiação UV entre 206 e 644 Wh.m⁻³ conduziram a residuais de microcistina abaixo de 1,0 µg.L⁻¹, mesmo quando a concentração inicial dessa cianotoxina aumentou de 12 para 112 µg.L⁻¹. Portanto, o sistema oxidativo associando ácido peracético com radiação UV demonstrou constituir alternativa eficiente para remoção de microcistina extracelular e que permite versatilidade operacional;

- Recomenda-se a realização de estudos com o intuito de verificar se o ácido acético, formado pela decomposição do ácido peracético, não iria alterar as características organolépticas da água tratada, proporcionando gosto desagradável à mesma;

- Sugere-se também a realização de uma análise da viabilidade econômica do tratamento para remoção de microcistina extracelular proposto, principalmente em relação aos custos com energia pelo processo de radiação UV.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, S. M. F. (1998). **Toxinas de Cianobactéria: Causas e Conseqüências para a Saúde Pública.** Medicina on Line, volume 1, Ano 1, nº3. Julho/Agosto/Setembro.

AWWA (2005) - Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association - 21 st Edition.

BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D. D. (2004). **Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton process.** *Toxicon*, 43: 829-832.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. (2004). **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004.** Diário Oficial da União de 26 de março de 2004, nº 59, seção I: 166 -176.

BUENO, F. B. A. (2005). **Tratamento de Água por Etapas de Pré-Cloração, Coagulação/Floculação, Flotação e Adsorção em Carvão Ativado.** Dissertação (Mestrado)–Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. (2006). **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais.** São Carlos: Rima, 118 p.

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

CAMPINASA, M.; JOÃO ROSA, M. (2010). **Removal of microcystins by PAC/UF.** *Separation and Purification Technology*, 71: 114-120.

CARMICHAEL, W. W. (1992). **Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins.** *Journal of Applied Bacteriology*, 72: 445-459.

CETESB. (2010). **Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo/2009.** Série Relatórios. São Paulo, SP: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) 310 p.

CETESB. (2009). **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo/2008.** Série Relatórios. São Paulo, SP: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 528 p.

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

CRITTENDEN, J.C., HU, S., HAND, D.W., GREEN, S.A., (1999). **A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor.** Water Research. 33: 2315–2328.

DANIEL, L. A. (Coord.). (2001). **Métodos Alternativos de Desinfecção de Água.** São Carlos: Rima Artes e Textos. 139 p.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. (2008). **Seleção de tecnologias de Tratamento de Água.** São Carlos, LDIBE LTDA. 878 p.

DI BERNARDO, L. (1995). **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento.** Rio de Janeiro: ABES. 140 p.

DING, J.; SHI, H.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. (2010). **Release and Removal of Microcystins from *Microcystis* during Oxidative, Physical, and UV - Based Disinfection.** Journal of Environmental Engineering, 136: 2-11.

FERREIRA, L. P. H. **Remoção da biomassa algal e determinação da concentração de microcistina pelo método ELISA em ensaios de coagulação, sedimentação, filtração e adsorção.** 2004. 114f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

FIGUEIREDO, D. R.; AZEITEIRO, U. M.; ESTEVES, S. M.; FERNANDO J. M. GONÇALVES, F. J. M.; PEREIRA, M. J. (2004). **Microcystin-producing blooms - a serious global public health issue.** Ecotoxicology and Environmental Safety, 59: 151-163.

GAJDEK, P.; BOBER, B.; MEJ, E.; BIALCZYK, J. (2004). **Sensitised decomposition of microcystin-LR using UV radiation.** Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology, 76 (1-3): 103-106.

GORHAM, P.R., McLACHLAN, J., HAMMER, U.T., KIM, WK. (1964). **Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flosaquae* (Lingb).** Verh. Internat. Verein. Limnol.v. 15: 769-780.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J.; SCHMIDT, W.; CHORUS, I. HEIJMAN, S. G. J. (2006). **Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration.** Journal of Membrane Science, 276: 252-259.

LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J.; CORNISH, B. J. P. A.; JASPARS, M. (1999). **Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO₂ photocatalytic oxidation.** Environmental Science Technology, 33: 771-775.

LIU, X.; CHEN, Z.; ZHOU, N.; SHEN, J.; YE, M. (2010). **Degradation and detoxification of microcystin-LR in drinking water by sequential use of UV and ozone.** Journal of Environmental Sciences, 22(12) 1897-1902.

MIAO, H.; TAO, W. (2009) **The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal.** Separation and Purification Technology, 66: 187-193.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. (1997). **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v. 21. p. 69-72.

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. 171 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

KITIS, M. (2004). **Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review.** Environment International, 30: 47-55.

PEREZ, M. F. (2008). **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.** São Carlos, 2008. 254 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

QIAO, R. P.; LI, N.; QI, X. H.; WANG, Q. S.; ZHUANG, Y. Y. (2005). **Degradation of microcystin-RR by radiation in the presence of peroxide.** Toxicon, 45: 745-752.

REALI, M. A. P.; GIANOTTI, E. P. (1993). **Remoção de algas por flotação: Testes de Laboratório.** Congresso brasileiro de engenharia Sanitária e Ambiental, 17, Natal, Anais v. 2. p. 229-242.

RODRÍGUEZ, E.; ONSTAD, G. D.; KULL, T. P. J.; METCALF, J. S.; ACERO, J. L.; GUNTEN, U. V. (2007). **Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate.** Water Research, 41: 3381-3393.

ROSA, A. A. (2008). **Pré-cloração associada à adsorção com carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado.** Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, 2008. 193 p. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SACCHI, G. D. (2010). **Remoção de microcistina em sistema constituído de pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, flotação e microfiltração seguido por membranas de ultrafiltração e pós-cloração.** São Carlos, 2010. 121p. Trabalho de Graduação (Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SARTORI, L. (2003). **Adequação da qualidade de efluentes de tratamento secundário de esgoto sanitário pela aplicação dos desinfetantes ozônio, permanganato de potássio e ácido peracético.** São Carlos, 2006. 200 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo.

SILVA, A. L. V. (2005). **Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa adsorção por carvão ativado, flotação por ar dissolvido e filtração.** São Carlos, 2005, 305p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SOUZA, J. B. (2006). **Avaliação de métodos para desinfecção de água, empregando cloro, ácido peracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado ozônio/cloro.** São Carlos, 2006. 176 p. Tese (Doutorado) – Escola Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. (2006). **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, v. 53: 126-134.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. (2004). **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos.** Caderno temático v. 3: Unicamp.

USEPA. (1998). **Advanced photochemical oxidation process.** Handbook, EPA-625/R-98/04.Dec.

VESCHETTI, E.; CUTILLI, D.; BONADONNA, L.; BRIANCESCO, R.; MARTINI, C.; CECCHINI, G.; ANASTASI, P.; OTTAVIANI, M. (2003). **Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlorite wastewater disinfection.** Water Research, 37: 78-94.

WHO (1998). **Guidelines for Drinking Water Quality.** Health Criteria and other Supporting Information. 2 st Edition, Addendum to Volume 2, World Health Organization, Geneva.

YOO, R. S.; CARMICHAEL, W. W.; HIEHN, R. C.; HRUDEY, S. E. (1995). **Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide.** American Water Works Association - AWWA – Research Foundation, USA. 229 p.

YUNES J. S.; CUNHA N. T.; BARROS, P.; PROENÇA, L. A. O.; MONSERRAT, J. M. (2003). **Cyanobacterial neurotoxins from southern brazilian freshwaters.** Comments on Toxicology, 9: 103-115.