

ADILSON NUNES FERNANDES

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia

São Paulo

2008

**CONSULTA
FT-2567**

ADILSON NUNES FERNANDES

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador:
Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho

São Paulo

2008

*"Dedico este trabalho à
minha filha Heloisa.
Obrigado por você existir!
Obrigado por ter me
possibilitado a descoberta
da forma mais sublime e
intensa de amar!"*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela dádiva da vida, pela família maravilhosa e pelos amigos.

À minha esposa Tânia, pelo carinho, amor, compreensão, apoio e constante incentivo, sem os quais certamente seria impossível viver.

Aos meus pais Aristides e Iolanda, pelo amor incondicional, pelo carinho e incentivo.

Aos meus pais Walfrido (Em Memória) e Maria Inêz, pelo carinho, confiança e incentivo. Serei eternamente grato.

Aos meus irmãos Maria e Gilberto, pelo apoio ao longo de minha vida.

Ao Professor e Irmão Sidney Seckler Ferreira Filho, pela compreensão, paciência, orientação e incentivos constantes no direcionamento e execução deste trabalho.

Ao Professor Ernani Pinto, pela amizade, apoio e orientação, sem os quais certamente seria impossível concluir este trabalho.

Ao Professor Frederico Lage Filho, pela amizade e apoio.

Ao professor Roque, pela ajuda e orientação.

Aos amigos Leitão, Márcio, Armando e grande Irmão Saullo, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Ao Engenheiro Hélio Luiz Castro, Superintendente da Unidade de Negócios de Produção da Metropolitana – SABESP, pelo incentivo, reconhecimento, oportunidade e apoio.

Ao Engenheiro José Alberto G. Ferro, Gerente do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos – SABESP, pelo fundamental apoio e compreensão.

Ao corpo técnico e funcionários da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista – SABESP, pela amizade, pelo carinho e ajuda.

Aos amigos Renato, Batista, Wilson, Josmar, Sidney Guimarães, Júlio César, Gois, Rose e Gabriela, pelo incentivo e amizade.

À Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, pela oportunidade de desenvolvimento profissional e intelectual.

SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS

RESUMO

"ABSTRACT"

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVO	5
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 – GENERALIDADES	6
3.2 - POLUIÇÃO DAS ÁGUAS	9
3.3 - EUTROFIZAÇÃO	10
3.4 - CIANOBACTÉRIAS: CARACTERÍSTICAS MORFLÓGICAS	17
3.5 - VERSATILIDADE ECOLÓGICA DAS CIANOBACTÉRIAS.....	22
3.6 - FLORAÇÕES TÓXICAS DE CIANOBACTÉRIAS.....	23
3.7 - OCORRÊNCIA DE FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS NO BRASIL.....	25
3.8 - FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS NO ESTADO DE SÃO PAULO.....	27
3.9 – CIANOTOXINAS.....	29
3.9.1 – HEPATOTOXINAS.....	32
3.9.1.1 - MICROCISTINAS	34
3.9.1.2 – CILINDROSPERMOPSINA (CY).....	37

3.9.2 – NEUROTOXINAS.....	42
3.9.2.1 - SAXITOXINAS	44
3.9.2.2 - ANATOXINAS	50
3.9.3 – ENDOTOXINAS OU TOXINAS IRRITANTES AO CONTACTO (LSP).....	53
3.9.4 – INTOXICAÇÃO DE ANIMAIS.....	54
3.9.5 – RISCOS PARA SAÚDE PÚBLICA.....	55
3.9.6 – PREVENÇÃO DE INTOXICAÇÕES HUMANAS.....	57
3.9.7 – AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	58
3.9.7.1 – MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS	58
3.9.7.2 – BIOENSAIOS.....	59
3.9.7.2.1 - CAMUNDONGOS.....	59
3.9.7.2.2 - <i>DAPHNIAS</i> E <i>ARTEMIAS</i>.....	60
3.9.7.2.3 - BACTÉRIAS.....	60
3.9.7.2.4 - ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE.....	61
3.9.7.2.5 - ENSAIOS COM ANTICORPOS.....	62
3.9.7.2.6 - ENSAIOS ENZIMÁTICOS.....	63
3.9.8 – CONTROLE DE CIANOBACTÉRIAS TÓXICAS.....	63
3.10 – TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	66
3.10.1 – CONCEPÇÃO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	67
3.10.1.1 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO SEM COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	71
3.10.1.2 – TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO COM COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	75
3.10.1.2.1 – FILTRAÇÃO EM LINHA.....	76
3.10.1.2.2 – FILTRAÇÃO DIRETA.....	77
3.10.1.2.2.1 – FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE	80
3.10.1.2.2.2 – FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE	83
3.10.1.2.3 – TRATAMENTO CONVENCIONAL COMPLETO.....	86
3.10.2 – EFICÁCIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA NA REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS.....	90

3.10.2.1 – COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO, FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO, E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	94
3.10.2.2 – FILTRAÇÃO RÁPIDA E FILTRAÇÃO LENTA.....	95
3.10.2.3 – CLORAÇÃO.....	96
3.10.2.4 – PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	98
3.10.2.5 – LUZ.....	99
3.10.2.6 – PROCESSOS DE MEMBRANA.....	99
3.10.2.7 – OZONIZAÇÃO.....	100
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	102
4.1 - GENERALIDADES.....	102
4.2 - A REPRESA GUARAPIRANGA.....	104
4.3 - A REPRESA BILLINGS.....	107
4.4 - INTERLIGAÇÃO E TRANSPOSIÇÃO DAS ÁGUAS DA REPRESA BILLINGS PARA A REPRESA GUARAPIRANGA.....	112
4.5 - A ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA ALTO DA BOA VISTA.....	115
4.6 – COLETA DE AMOSTRAS.....	122
4.7 – TRANSPORTE DE AMOSTRAS.....	125
4.8 – IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS.....	125
4.9 – CONGELAMENTO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS PROVENIENTES DE FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS.....	126
4.10 – LIOFILIZAÇÃO DE AMOSTRAS CONTENDO MASSA ALGAL.....	127
4.11 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE CONTENDO MYC-LR A PARTIR DA MASSA ALGAL LIOFILIZADA.....	130
4.12 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE MYC-LR A PARTIR DA DILUIÇÃO DO PADRÃO.....	132
4.13 – EXTRAÇÃO DAS CIANOTOXINAS.....	133

4.13.1 – AMOSTRAS DE ÁGUA.....	133
4.13.2 – EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	134
4.14 – ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS (LC-MS).....	135
4.15 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM ESCALA DE BANCADA (“JAR TEST”).....	136
4.15.1 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CLORO.....	137
4.15.2 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	143
4.15.3 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP).....	147
4.15.4 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	152
4.15.5 – EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR UTILIZANDO O PERMANGANATO COMO PRÉ-OXIDANTE PARA A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	158
5 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	161
5.1 - GENERALIDADES.....	161
5.2 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CLORO.....	163
5.3 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	170
5.4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ.....	174

5.5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	177
5.6 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR UTILIZANDO O PERMANGANATO COMO PRÉ-OXIDANTE VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	183
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS.....	188
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191

APÊNDICES

APÊNDICE A

**Ensaio de Jarros Preliminar
Determinação da dosagem ótima de coagulante**

APÊNDICE B

Ensaio de Jarros (Testes 1 à 19)

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Visibilidade do disco de Secchi em ambiente mesotrófico e hipereutrófico (ZAJAC, 2006)	15
Figura 3.2 - Barreira instalada próximo da zona de captação da represa Rio Grande para contenção da floração de <i>Microcystis</i> (FERNANDES, 2001).....	16
Figura 3.3 - Fotomicroscopia óptica da <i>Planktothrix</i> (<i>Oscillatoria</i>) <i>agardhii</i> – pseudovacúolos visíveis (FERNANDES, 2007).....	21
Figura 3.4 - Fotomicroscopia óptica da <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> (FERNANDES, 2007)	21
Figura 3.5 - Fotomicrografia óptica da <i>Anabaena spiroides</i> , (FERNANDES, 2007)	21
Figura 3.6 - Fotomicrografia óptica da <i>Microcystis aeruginosa</i> (FERNANDES, 2007).....	22
Figura 3.7 - Efeitos das hepatotoxinas no fígado.....	33
Figura 3.8 - Estrutura de cianotoxinas: a) <i>Microcistina-LR</i> . As outras <i>Microcistinas</i> são derivadas desta por substituição do aminoácido marcado (L) e (R) pelos aminoácidos indicados em seus nomes. b) <i>Nodularina</i> (Bruker Daltonics, 2001).....	36
Figura 3.9 - Estrutura molecular da CY	38
Figura 3.10 - Etapas da biossíntese da CY	39
Figura 3.11 - Efeitos da antoxina-a e da antoxina-a(s) na contração muscular	43

Figura 3.12 - Efeitos da saxitoxina e da neosaxitoxina na propagação do impulso nervoso	43
Figura 3.13 - Estrutura geral das saxitoxinas (FUNASA, 2001)	45
Figura 3.14 - Alterações intra-moleculares dos PSP's em moluscos	47
Figura 3.15 - Estrutura química das anatoxinas (CHORUS, 2003)	50
Figura 3.16 - Rota de biossíntese da anatoxina-a proposta por Namikoshi et al. (2004)	52
Figura 3.17 - Classificação das tecnologias de tratamento de água destinada ao consumo humano (DI BERNARDO, 2005).....	70
Figura 3.18 - Tecnologias de tratamento sem coagulação química, (DI BERNARDO, 2005).....	71
Figura 3.19 - Processo de Filtração em linha ou contato (KAWAMURA, 1991)	77
Figura 3.20 - Processo de Filtração Direta (KAWAMURA, 1991)	79
Figura 3.21 - Variantes da tecnologia de Filtração Direta Ascendente (DI BERNARDO, 1993)	81
Figura 3.22 - Variantes da tecnologia de Filtração Direta Descendente (DI BERNARDO, 1993)	84
Figura 3.23 - Processo de Tratamento de Água Convencional (KAWAMURA, 1991)	86
Figura 3.24 - Tecnologia de Tratamento Convencional Completo (DI BERNARDO, 1993)	87
Figura 3.25 - Filtração em dois estágios (KAWAMURA, 1991).....	88
Figura 3.26 - Processo de Tratamento de Água Completo de Alto Nível (KAWAMURA, 1991)	88
Figura 4.1 - Municípios que compõem o manancial Guarapiranga (ISA, 2005).....	104
Figura 4.2 - Contribuição dos formadores do sistema Guarapiranga para a produção de água (ISA, 2005)	105
Figura 4.3 - Ocupação das áreas de proteção de manancial – Represa Guarapiranga (FERNANDES, 1998)	106

Figura 4.4 - Principais rios formadores da bacia hidrográfica da represa Billings (ISA, 2002).....	108
Figura 4.5 - Barragem Anchieta que separa o Braço do Rio Grande do restante da Billings (ISA, 2002).....	111
Figura 4.6 - Pontos de monitoramento da qualidade da água utilizados pela CETESB e SABESP na bacia hidrográfica da represa Billings (ISA, 2002)	112
Figura 4.7 - Captação realizada pela SABESP no Braço Taquacetuba da represa Billings (FERNANDES, 2001).....	113
Figura 4.8 – Pontos de amostragem utilizados pela SABESP para monitoramento da qualidade da água das represas Billings e Guarapiranga (FERNANDES, 2007)	114
Figura 4.9 - Foto aérea da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (SABESP, 1998)	116
Figura 4.10 - Foto aérea da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (FERNANDES, 2006)	117
Figura 4.11 - Evolução do número de cianobactérias na captação realizada pela SABESP no braço Taquacetuba da represa Billings (FERNANDES, 2006)	119
Figura 4.12 - Evolução do número de cianobactérias na captação realizada pela SABESP na represa Guarapiranga (FERNANDES, 2006)	119
Figura 4.13 - Evolução do consumo de produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água na ETA ABV (FERNANDES, 2007)	120
Figura 4.14 - Fluxograma do Sistema Produtor Guarapiranga – Aplicação de produtos químicos (FERNANDES, 2007)	121
Figura 4.15 - Rede de plancton – concentração qualitativa (SANT'ANNA et al., 2006)	123
Figura 4.16 - Coleta sub-superficial (SANT'ANNA et al., 2006).....	123

Figura 4.17 - Coleta de fitoplancton realizada na superfície da floração algal (FERNANDES, 2007).....	124
Figura 4.18 - Acondicionamento da amostra de fitoplancton em frasco de polipropileno (FERNANDES, 2007)	124
Figura 4.19 - Microscópio invertido utilizado para identificação de gêneros de algas (SANT'ANNA et al., 2006)	125
Figura 4.20 - Equipamento utilizado pela CETESB (Shell Freezer) para promover o congelamento de amostras de florações de cianobactérias (FERNANDES, 2007)	126
Figura 4.21- Frasco utilizado pela CETESB durante o processo de congelamento e liofilização de amostras de florações de cianobactérias (FERNANDES, 2007)	127
Figura 4.22 - Diagrama de fases típico (wikipedia, 2007)	128
Figura 4.23 - Equipamento utilizado pela CETESB na liofilização de amostras contendo massa algal previamente congeladas (fernandes, 2007)	129
Figura 4.24 - Massa algal liofilizada (FERNANDES, 2007)	130
Figura 4.25 - Maceração da massa algal liofilizada a (FERNANDES, 2007)...	130
Figura 4.26 - Massa algal macerada submetida ao banho de ultrassom para liberação da toxina intra-celular (FERNANDES, 2008).....	131
Figura 4.27 - Solução estoque contendo MYC-LR, após a solubilização da massa algal macerada, provocada pelo ultrassom (FERNANDES, 2008).....	132
Figura 4.28 - Preparação da solução estoque através da diluição de padrão contendo 500µg de MYC-LR (FERNANDES, 2008).....	133
Figura 4.29 - Fluxograma do processo de extração em fase sólida (ZAJAC,2006).....	135
Figura 4.30 - Sistema cromatográfico composto por Cromatógrafo líquido, espectrômetro de massa, detector de arranjo de diodos e periféricos, utilizado na identificação e quantificação de cianotoxinas pelo DTFCF – USP (FERNANDES, 2007).....	136

Figura 4.31 - Equipamentos e vidrarias utilizadas na condução dos ensaios experimentais em escala de bancada (FERNANDES, 2008).....	139
Figura 4.32 - Materiais utilizados na condução dos ensaios em escala de bancada (FERNANDES, 2008).....	139
Figura 4.33 - Reagentes e vidrarias utilizadas na determinação de residuais de cloro livre e combinado durante a realização dos ensaios em escala de bancada (FERNANDES, 2008).....	140
Figura 4.34 - Equipamentos e vidrarias utilizadas na condução dos ensaios experimentais em escala de bancada (FERNANDES, 2008).	144
Figura 4.35 - Espectrofotômetro marca Hach, modelo DR4000, utilizado na determinação das concentrações residuais de permanganato de potássio (FERNANDES, 2008).....	145
Figura 4.36 - Sistema de filtração e membranas utilizadas na determinação das concentrações residuais de permanganato de potássio (FERNANDES, 2008).....	145
Figura 4.37 - Preparação da suspensão de carvão: aplicação de vácuo para saturar os poros do CAP com água e expulsar o ar (FERNANDES, 2008).....	150
Figura 4.38 - Execução dos ensaios de bancada visando a otimização do tratamento convencional na remoção de MYC-LR (FERNANDES, 2008).....	157
Figura 4.39 - Execução dos ensaios de bancada visando a otimização do tratamento convencional na remoção de MYC-LR (FERNANDES, 2008).....	158
Figura 5.1 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro.....	163
Figura 5.2 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de cloro aplicado.....	164
Figura 5.3 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro.....	164

Figura 5.4 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de cloro aplicado.....	165
Figura 5.5 - Doses de cloro requeridas para a oxidação de MYC-LR.....	165
Figura 5.6 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato.....	166
Figura 5.7 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato	167
Figura 5.8 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato.....	168
Figura 5.9 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato.....	168
Figura 5.10 - Oxidação de MYC-LR pelo cloro em função do tempo de contato.....	169
Figura 5.11 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato.....	171
Figura 5.12 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de permanganato aplicado.....	171
Figura 5.13 - Variação da dose de permanganato requeridas para a oxidação de MYC-LR	172
Figura 5.14 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato em função da variação dos tempos de contato	173
Figura 5.15 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo permanganato em função da variação dos tempos de contato	173
Figura 5.16 - Verificação da capacidade de adsorção de MYC-LR pelo carvão ativado em pó (CAP)	174
Figura 5.17 - Porcentagem de adsorção de MYC-LR em função da variação das doses de CAP aplicadas	175
Figura 5.18 - Variação das doses de CAP requeridas para a adsorção de MYC-LR	176

Figura 5.19 - Massa algal presente na amostra de água decantada que foi retida nas membranas filtrantes	178
Figura 5.20 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional	180
Figura 5.21 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade	180
Figura 5.22 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional	182
Figura 5.23 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade	183
Figura 5.24 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional	185
Figura 5.25 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade	185

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Limites para diferentes níveis de estado trófico, segundo o sistema de classificação proposto pela OECD (LAMPARELLI, 2004)	12
Tabela 3.2 -	Limites para classes de estado trófico, baseado em Salas e Martino (LAMPARELLI, 2004)	12
Tabela 3.3 -	Classificação do Estado Trófico para reservatórios segundo Índice de Carlson Modificado, (CETESB, 2005)	14
Tabela 3.4 -	Principais gêneros e espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas já registradas em águas doces (CARMICHAEL, 1994).....	19
Tabela 3.5 -	Tipos de toxinas produzidas pelos principais gêneros de cianobactérias que ocorrem em águas doces (CHORUS, 1999).....	31
Tabela 3.6 -	Cianobactérias produtoras das cianotoxinas e suas DL50 em camundongos (HITZFELD, 2000).....	32
Tabela 3.7 -	Tipos de saxitoxinas já caracterizadas a partir de diferentes cepas de cianobactérias (FUNASA, 2001).....	46
Tabela 3.8 -	Fontes de anatoxinas no mundo (CHORUS, 2003)	51
Tabela 3.9 -	Programa de vigilância da qualidade da água utilizado na Austrália (FALCONER, 2005).....	64
Tabela 3.10 -	Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para as tecnologias sem coagulação química (DI BERNARDO, 2005)	72
Tabela 3.11 -	Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para a Filtração Direta Ascendente (DI BERNARDO, 1993).....	82

Tabela 3.12 - Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para a Filtração Direta Descendente (DI BERNARDO, 1993).....	85
Tabela 3.13 - Qualidade da água bruta x processo de tratamento básico (KAWAMURA, 1991)	89
Tabela 4.1 - Características da água bruta que abastece a ETA ABV (FERNANDES, 2007)	118
Tabela 4.2 - Variação da dose de cloro, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos	138
Tabela 4.3 - Variação dos tempos de contato, doses de cloro e de MYC-LR (inicial) utilizados na condução dos ensaios cinéticos	138
Tabela 4.4 - Variação da dose de permanganato, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos	146
Tabela 4.5 - Variação dos tempos de contato, doses de permanganato e de MYC-LR (inicial) utilizados na condução dos ensaios cinéticos	146
Tabela 4.6 - Características do carvão ativado em pó utilizado no ensaios cinéticos para adsorção de MYC-LR (FERNANDES, 2008)..	147
Tabela 4.7 - Variação da dose de CAP, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos	148
Tabela 4.8 - Otimização da tecnologia de tratamento de água convencional associado ao uso de CAP para maximizar a remoção de MYC-LR	153
Tabela 4.9 - Otimização da tecnologia de tratamento de água convencional, associado ao uso de KMnO ₄ e CAP, para maximizar a remoção de MYC-LR	159
Tabela 5.1 - Quadro resumo dos ensaios cinéticos de oxidação química e adsorção de MYC-LR	162
Tabela 5.2 - Doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 4, 5 e 8	179

Tabela 5.3 - Doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 14 e 15	181
Tabela 5.4 - Doses de permanganato, CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 9, 10 e 11	184

RESUMO

A contaminação dos mananciais de abastecimento, especialmente em regiões com condições inadequadas de saneamento e suprimento de água, tem como principal consequência para ecossistemas aquáticos a ocorrência de acelerados processos de eutrofização. A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias é a capacidade desses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana. A principal via de intoxicação é pelo consumo oral da água sem um tratamento adequado para remoção dessas toxinas. Neste trabalho foram enfocados os processos de oxidação química e adsorção, associados ao tratamento convencional, para a remoção de microcistina-LR (MYC-LR) no tratamento de águas de abastecimento. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o permanganato de potássio (na forma de pré-oxidante), quanto o cloro (na forma de pré, inter ou pós-oxidante), quando utilizados de forma adequada, podem oxidar com eficiência MYC-LR em sistemas de tratamento convencionais. A adsorção de MYC-LR requereu elevadas doses de carvão ativado em pó (CAP), configurando a necessidade de condução de ensaios cinéticos específicos para seleção de CAP para esta finalidade.

Palavras-chave: Tratamento de água, Oxidação química, Adsorção, Cianotoxinas.

ABSTRACT

The contamination of water supply resources in areas where the sanitation and water distribution systems are underdeveloped result in serious consequences to the aquatic ecosystems, generating accelerated eutrofization processes. The most important point of concern with the increasing number of events dealing with cyanobacteria bloom has to do with the fact that such microorganisms have a great capacity to produce and release toxins (cyanotoxins) to the water sheds, which can impact human health. The main contamination path takes place through oral ingestion of waters that have not been adequately treated for the removal of such toxins. This work focuses on chemical processes of oxidation and adsorption associated to conventional water supply treatment technologies for the removal of microcystin –LR (MYC-LR).

Based on the results achieved in this work, it can be stated that the adequate use of potassium permanganate (in its pre-ox form), as well as chloride (in its pre, inter or post ox form), can effectively oxidize MYC-LR in conventional water treatment processes. The adsorption of MYC-LR has required high doses of powdered activated carbon (PAC), which suggests that kinetic tests should be conducted in order to select the right powdered activated carbon for this application.

Keywords: Water treatment plant, chemical oxidation, adsorption, cyanotoxins.

1 - INTRODUÇÃO

As atividades humanas levam a usos múltiplos dos recursos hídricos tais como: abastecimento público, irrigação, uso industrial, navegação, recreação e aqüicultura. Embora essas atividades variem de acordo com a população na bacia de drenagem e com a organização econômica e social da região, essas atividades geram impactos e deterioração da qualidade da água, assim como interferem na sua disponibilidade (FUNASA, 2001).

A contaminação dos recursos hídricos e dos mananciais de abastecimento público por rejeitos provenientes das atividades humanas tem sido um dos maiores fatores de risco para a saúde humana especialmente em regiões com condições inadequadas de saneamento e suprimento de água, o que é observável tanto em regiões brasileiras de alta concentração urbana como em áreas rurais.

Outra consequência dos impactos antrópicos nos ecossistemas aquáticos é a ocorrência de acelerados processos de eutrofização, causando um enriquecimento artificial desses ecossistemas pelo aumento das concentrações de nutrientes na água, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, que resulta num aumento dos processos naturais da produção biológica em rios, lagos e reservatórios. As principais fontes desse enriquecimento têm sido identificadas como sendo as descargas de esgotos domésticos e industriais dos centros urbanos e das regiões onde se desenvolvem atividades agrícolas.

A eutrofização artificial produz mudanças na qualidade da água incluindo a redução de oxigênio dissolvido, da biodiversidade aquática, a

perda das qualidades cênicas, a morte extensiva de peixes e o aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Essas florações podem provocar o aumento no custo do tratamento da água de abastecimento e conseqüências relacionadas à saúde pública.

Entre os fatores que levam as cianobactérias predominarem sobre os outros grupos fitoplanctônicos (microalgas), destacam-se as características fisiológicas pelas quais as cianobactérias assimilam os nutrientes (N e P) do meio aquático. De maneira geral, as cianobactérias são menos eficientes na assimilação desses nutrientes do que as microalgas (algas verdes ou diatomáceas, por exemplo), que, em condições normais, crescem mais e melhor. No entanto, ao produzir uma descarga excessiva de nutrientes nos reservatórios o homem propicia uma maior oferta desses nutrientes, facilitando a assimilação dos mesmos e o crescimento das cianobactérias.

O crescimento intenso desses microrganismos na superfície da água geralmente se dá com predomínio de poucas ou mesmo de apenas uma espécie de cianobactéria produtora de toxinas, ou de outros metabólitos, que inibem a sua predação por microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, etc. Esses consumidores primários vão preferir consumir as microalgas não tóxicas e com maior valor nutricional, contribuindo, com isso, para a redução das populações dessas microalgas, o que, por sua vez, resultará numa diminuição drástica da comunidade dos consumidores primários, com conseqüências em toda a cadeia alimentar do ambiente aquático. Portanto, como resultado desses processos, muitas vezes restará no meio aquático apenas as cianobactérias tóxicas como organismos fitoplanctônicos dominantes. Esse meio aquático, apresentando uma diversidade de

espécies bastante reduzida e dominância de cianobactérias tóxicas, é, por vezes, o manancial de abastecimento que temos disponível em muitas regiões brasileiras.

A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água é a capacidade desses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana, tanto pela ingestão de água como por contato em atividades de recreação no ambiente, ou ainda pelo consumo de pescado contaminado. Entretanto, a principal via de intoxicação é pelo consumo oral da água sem um tratamento adequado para remoção dessas toxinas.

As cianotoxinas formam um grupo de substâncias químicas bastante diversas, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Algumas cianotoxinas são neurotoxinas bastante potentes (anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxinas), outras são principalmente tóxicas ao fígado (microcistinas, nodularina e cilindrospermopsina) e outras ainda podem ser irritantes ao contato, consideradas como endotoxinas pirogênicas, como as de bactérias Gram-negativas.

Como o número de estudos sobre a eficiência da remoção dessas cianotoxinas pelos processos de tratamento da água ainda é reduzido, e as técnicas de detecção de cianotoxinas ainda não são muito difundidas na prática do monitoramento de águas de abastecimento, a avaliação da exposição humana às cianotoxinas pelo consumo da água ainda é bastante deficiente. Além disso, em regiões abastecidas por mananciais de superfície que apresentam florações de cianobactérias tóxicas, a real exposição a

essas toxinas irá depender do método de captação, da seqüência tratamento da água e do controle operacional do sistema de abastecimento.

Como a qualidade da água é um fator limitante para o desenvolvimento social e econômico de um país, verifica-se que várias lacunas precisam ser preenchidas para que possamos garantir, de forma segura e confiável, a qualidade de água em nossos mananciais e nos sistemas de abastecimento público. Uma das principais lacunas é a síntese e disseminação da informação e conhecimento disponível sobre os diferentes aspectos envolvidos com as causas e conseqüências da ocorrência de cianobactérias em nossos mananciais de abastecimento.

O manancial focado neste estudo foi o Guarapiranga, localizado ao sul da Região Metropolitana do Estado de São Paulo (RMSP).

Os problemas de tratamento enfrentados pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) neste sistema produtor incluem episódios intermitentes, porém intensos de gosto e odor, diminuição da produtividade durante a carreira de filtração também relacionada à floração de algas, aumento da concentração de ferro e manganês solúveis relacionado com a estratificação anaeróbia do reservatório e aumento da concentração de amônia (SABESP, 1999).

A potabilização destas águas exige um incremento significativo na aplicação de produtos químicos com conseqüente aumento nos custos com tratamento.

Neste trabalho foram enfocados os processos de oxidação química e adsorção, associados ao tratamento convencional, para a remoção de microcistina-LR (MYC-LR) no tratamento de águas de abastecimento.

2 - OBJETIVOS

Considerando o fato de que a proliferação de cianobactérias com potencial tóxico tornou-se cada vez mais freqüente nos mananciais utilizados para abastecimento público no Brasil e, que as Estações de Tratamento de Água (ETA's) existentes no país nem sempre dispõem da tecnologia adequada para fazer frente ao problema, o presente trabalho teve seus objetivos diretamente relacionados às questões de saúde pública.

A investigação experimental contemplou a realização de ensaios, em escala de bancada ("jar test"), com o propósito de verificar a eficiência de uma ETA Convencional, em particular da ETA ABV (SABESP), na remoção de MYC-LR, tendo em vista ser esta a cianotoxina mais comumente encontrada no sistema produtor Billings/Guarapiranga.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - GENERALIDADES

A água destinada ao consumo humano deve preencher condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos. Esta deve ser livre de organismos capazes de causar doenças e substâncias minerais ou orgânicas que podem produzir efeitos fisiológicos adversos (AWWA, 1999). Ela deve ser esteticamente aceitável; ser livre de turbidez, cor aparente e gosto e odor não objetável.

A poluição de um corpo d'água pode causar alterações das características físicas, químicas e biológicas, comprometendo seu uso para o consumo humano.

Cada vez mais se torna comum, à superfície de lagoas e mananciais, a ocorrência de grandes massas verdes; florações de cianobactérias que, pelo perigo que representam, tanto para o Homem como para os animais, devido à sua toxicidade, se enquadram no âmbito da ecotoxicologia.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, através da Resolução número 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Esta Resolução estabelece também as condições e padrões de lançamento de efluentes, classificou as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, segundo a qualidade requerida para os seus usos

preponderantes, em treze classes de qualidade, estabelecendo o tipo de tratamento necessário para as águas destinadas ao abastecimento público.

Para que a classificação de um corpo d'água seja atribuída de acordo com o CONAMA, são estabelecidos limites para os parâmetros de qualidade, fazendo-se obrigatória a determinação de mais de setenta parâmetros, o que torna praticamente inexecutável para algumas regiões do Brasil a adoção de tal classificação, embora seja desejável sua realização pelo menos uma vez por ano.

Segundo O CONAMA 357, os cursos d'água doce são classificados em classe especial, 1, 2 e 3, sendo que os tratamentos requeridos são desinfecção, tratamento simplificado, tratamento convencional e avançado, respectivamente.

O desenvolvimento tecnológico propiciou a identificação e quantificação de várias substâncias que podem causar prejuízos à saúde pública, principalmente nos países desenvolvidos, onde estão sendo propostos *Padrões e Normas* cada vez mais restritivas à qualidade da água a ser consumida pelos seres humanos.

Segundo Di Bernardo (2005), o atendimento a tais padrões e normas de potabilidade depende de vários fatores, quais sejam:

- escolha da tecnologia de tratamento de água mais adequada à qualidade da água bruta que se deseja purificar;

- condições sócio-econômicas da comunidade e posição geográfica que ocupa em relação às regiões mais desenvolvidas de um mesmo país;
- capacidade da estação de tratamento;
- disponibilidade de recursos próprios ou capacidade de endividamento através de financiamento;
- existência de pessoal qualificado para construção, operação e manutenção;
- padrão de potabilidade.

No Brasil, o Ministério da Saúde estabeleceu, através do Decreto Federal número 79.637 de 09/03/1977 e da Portaria 56 BSB de 13/03/1977, as normas e o padrão de potabilidade da água para o território nacional. Estes foram utilizados até Janeiro de 1992, quando vigorou a Portaria 36/GM de 19/01/1992, em 29 de dezembro de 2000, foi publicada a Portaria 1469 e, em 25 de março de 2004 foi publicada a Portaria 518, que incorporou importantes parâmetros de controle de qualidade de água, principalmente no que tange ao controle do desenvolvimento de cianobactérias tóxicas em mananciais utilizados para abastecimento público. Dada a relevância do assunto, o Ministério da Saúde, através da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), publicou o manual intitulado “Cianobactérias Tóxicas: impactos na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano” (FUNASA, 2001), com o objetivo de orientar os profissionais do setor de saúde e saneamento no país.

O atendimento aos parâmetros de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518, passa pela escolha da adequada tecnologia a ser implantada em uma estação de tratamento de água.

No entanto, a degradação da qualidade das águas de lagos e reservatórios em função do aporte de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, induz uma eutrofização acompanhada da queda da qualidade hídrica.

3.2 – POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

A água é a molécula de maior importância para todas as formas de vida na Terra. Entretanto, os problemas ambientais referentes à preservação das águas superficiais e subterrâneas têm-se agravado muito nas últimas décadas, principalmente, em razão do crescimento populacional e do conseqüente aumento da atividade industrial. Por estes motivos, a legislação referente à poluição das águas vem sendo cada vez mais restritiva e com maior fiscalização.

O termo poluição da água pode ser entendido como uma alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas, naturais ou provocadas pelo homem. Existem vários tipos de poluição, os principais são:

- (i) Poluição natural - É o tipo de poluição não associada à atividade humana, causada por chuva, escoamento superficial, salinização, decomposição de vegetais e animais mortos;
- (ii) Poluição industrial - Referem-se aos resíduos gerados nos processos industriais de uma maneira geral;
- (iii) Poluição urbana - É aquela proveniente da população urbana, que gera esgoto doméstico lançado direta ou indiretamente nos corpos d'água. O esgoto doméstico contém, além de matéria orgânica, sabões e detergentes,

sendo considerado um dos principais fatores de poluição de águas em regiões densamente povoadas;

(iv) Poluição agrícola - Decorrente de atividades ligadas à agricultura e pecuária por meio de defensivos agrícolas, fertilizantes, excrementos de animais e erosão (BRAGA et al., 1998).

3.3 – EUTROFIZAÇÃO

A poluição dos corpos d'água piora a sua qualidade, principalmente no que diz respeito à utilização para consumo humano. A poluição acarreta sérios problemas para a saúde pública e ao meio ambiente. Uma das conseqüências da poluição das águas é o fenômeno de eutrofização, com o decorrente aparecimento de florações de algas, podendo ocorrer tanto em água doce quanto salgada. A eutrofização pode ser definida como um aumento da concentração de nutrientes e matéria orgânica num ecossistema aquático, entre eles os fosfatos e nitratos, trazidos pela drenagem superficial de áreas agrícolas e por descargas industriais e urbanas não tratadas.

A eutrofização de águas interiores é considerada um dos maiores problemas ambientais em nível mundial. Ela causa grandes impactos negativos ecológicos, de saúde e economia, mediante a deterioração de um recurso primário e finito, a água. Água doce limpa é essencial para diversos organismos e para a sociedade humana, logo, a água de má qualidade ameaça suas existências.

A eutrofização pode ser de origem natural ou artificial. Na eutrofização natural os nutrientes são trazidos, por exemplo, pelas chuvas que erodem e lavam a superfície terrestre, ocasionando a lenta e gradual eutrofização dos corpos d'água. Na eutrofização artificial, também chamada de eutrofização antrópica, há um aceleração do processo, com interrupção dos ciclos biológicos e químicos. O aumento da concentração de nitratos e fosfatos em corpos d'água pode levar a uma proliferação excessiva de algas e cianobactérias, fenômeno conhecido como floração. A utilização da água contaminada com florações de espécies produtoras de toxinas sem um tratamento eficaz pode trazer efeitos nocivos à saúde.

O processo de eutrofização ocorre em diversas etapas passando do estado oligotrófico para mesotrófico e eutrófico ou hipereutrófico. Para que essa efetuar a classificação de corpos d'água quanto ao grau de trofia é necessário comparar os resultados obtidos com padrões de qualidade existentes, quer em legislação ou em publicações científicas (LAMPARELLI, 2004). Autores como Wetzel (1993), além de valores limites para nutrientes, também consideram que ambientes com concentrações de clorofila *a* superiores a $10\mu\text{g.L}^{-1}$ são considerados eutróficos.

Em 1982 a Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), estabeleceu limites para a classificação trófica para lagos de regiões temperadas, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Limites para diferentes níveis de estado trófico, segundo o sistema de classificação proposto pela OECD (LAMPARELLI, 2004)

Categorias Tróficas	PT ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Média anual da clorofila ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Máximo anual da clorofila ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Média anual de disco de Secchi (m)	Mínimo anual de disco de Secchi (m)
Ultraoligotrófico	$\leq 4,0$	$\leq 1,0$	$\leq 2,5$	≥ 12	$\geq 6,0$
Oligotrófico	≤ 10	$\leq 2,5$	$\leq 8,0$	$> 6,0$	$> 3,0$
Mesotrófico	10 - 35	2,5 - 8	8 - 25	6 - 3	3 - 1,5
Eutrófico	35 - 100	8 - 25	25 - 75	3 - 1,5	1,5 - 0,7
Hipereutrófico	≥ 100	≥ 25	≥ 75	$\leq 1,5$	$\leq 0,7$

PT= média anual da concentração de fósforo total
^aclorofina a da água superficial – média geométrica

Em 2001 Salas e Martino propuseram um modelo trófico simplificado para fósforo, para lagos e reservatórios tropicais da América Latina e Caribe (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Limites para classes de estado trófico, baseado em Salas e Martino (LAMPARELLI, 2004)

Categorias Tróficas	PT ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Clorofila ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Oligotrófico	≤ 28	$\leq 4,8$
Mesotrófico	28 - 72	4,8 - 12
Eutrófico	≥ 72	≥ 12

PT= média anual da concentração de fósforo total
^aclorofina a da água superficial – média geométrica

Segundo Lamparelli (2004), existem ainda modelos matemáticos para se estimar a carga de fósforo afluentes aos reservatórios consideradas toleráveis que levam em conta, além da profundidade média dos reservatórios, o tempo de residência, a taxa de saída de fósforo e sua perda por sedimentação. Considera também que, para a validação desses modelos é necessária uma avaliação de carga afluente e este dado só está disponível para um número pequeno de reservatórios do Estado de São

Paulo, sendo altamente variável ao longo do tempo e de difícil quantificação, em função, principalmente, das contribuições de cargas difusas nas bacias hidrográficas.

O Índice do Estado Trófico tem por finalidade classificar corpos d'água em diferentes graus de trofia, ou seja, avalia a qualidade da água quanto ao enriquecimento por nutrientes e seu efeito relacionado ao crescimento excessivo das algas ou ao aumento da infestação de macrófitas aquáticas.

O Índice do Estado Trófico divulgado pela CETESB desde 1998 até 2004 (CETESB, 2005) foi o índice clássico introduzido por Carlson e modificado por Toledo et al. (1983). Este índice utiliza três avaliações de estado trófico em função dos valores obtidos para as variáveis: transparência (disco de Secchi), clorofila a e fósforo total.

Nesse índice, os resultados correspondentes ao fósforo, IET (PT), devem ser entendidos como uma medida do potencial de eutrofização, já que este nutriente atua como o agente causador do processo. A avaliação correspondente à clorofila a, IET (CL), por sua vez, deve ser considerada como uma medida da resposta do corpo hídrico ao agente causador, indicando de forma adequada o nível de crescimento de algas que tem lugar em suas águas. Assim, o índice médio engloba, de forma satisfatória, a causa e o efeito do processo. Deve-se ter em conta que num corpo hídrico, em que o processo de eutrofização encontra-se plenamente estabelecido, o estado trófico determinado pelo índice da clorofila a certamente coincidirá com o estado trófico determinado pelo índice do fósforo. Já nos corpos hídricos em que o processo esteja limitado por fatores ambientais, como a

temperatura da água ou a baixa transparência, o índice relativo à clorofila a irá refletir esse fato, classificando o estado trófico em um nível inferior àquele determinado pelo índice do fósforo. Além disso, caso sejam aplicados algicidas, a conseqüente diminuição das concentrações de clorofila a resultará em uma redução na classificação obtida a partir do seu índice.

A Tabela 3.3 apresenta a classificação do estado trófico utilizada pela CETESB para reservatórios segundo o índice de Carlson modificado.

Tabela 3.3 – Classificação do Estado Trófico para reservatórios segundo Índice de Carlson Modificado, (CETESB, 2005)

Estado Trófico	Critério	Secchi - S (m)	PTotal - P (mg.m ⁻³)	clorofila *a (mg.m ⁻³)
Ultraoligotrófico	IET ≤ 47	S ≥ 2,4	P ≤ 8	CL ≤ 1,17
Oligotrófico	47 < IET ≤ 52	2,4 > S ≥ 1,7	8 < P ≤ 19	1,17 < CL ≤ 3,24
Mesotrófico	52 < IET ≤ 59	1,7 > S ≥ 1,1	19 < P ≤ 52	3,24 < CL ≤ 11,03
Eutrófico	59 < IET ≤ 63	1,1 > S ≥ 0,8	52 < P ≤ 120	11,03 < CL ≤ 30,55
Supereutrófico	63 < IET ≤ 67	0,8 > S ≥ 0,6	120 < P ≤ 233	30,55 < CL ≤ 69,05
Hipereutrófico	IET > 67	S < 0,6	P > 233	CL > 69,05

Os sintomas da eutrofização, principalmente em decorrência do aparecimento de cianobactérias, incluem espumas de algas e toxinas derivadas de seu florescimento, grandes infecções de algumas plantas aquáticas, maior incidência de doenças hidricamente transmissíveis, águas turvas, odores fétidos, água com mau paladar, depleção do oxigênio dissolvido e, em muitos casos, mortandade de peixes, gado e outros animais.

A ocupação acelerada das áreas de proteção ambiental adjacentes aos mananciais tem contribuído em demasia para a degradação da

qualidade da água. A Figura 3.1 mostra a diferença visual entre um corpo d'água mesotrófico e um hipereutrófico com floração de algas.



Figura 3.1 - Visibilidade do disco de Secchi em ambiente mesotrófico e hipereutrófico (ZAJAC, 2006)

Na Figura 3.2 é apresentada uma floração de cianobactérias do gênero *Microcystis*, ocorrida próximo à zona de captação da represa Rio Grande. Esse manancial, localizado na RMSP, é utilizado pela SABESP para abastecimento de aproximadamente 1,3 milhões de habitantes residentes nos municípios de Santo André, São Bernardo, São Caetano e Diadema (FERNANDES, 2001).

Como consequência do processo de degradação, os problemas de tratabilidade enfrentados pelas companhias de saneamento, incluem episódios intermitentes, porém intensos de gosto e odor, eventual presença de cianotoxinas, diminuição da produtividade durante a carreira de filtração, aumento da concentração de ferro e manganês solúveis relacionado com a estratificação térmica do reservatório e aumento da concentração de amônia.



Figura 3.2 – Barreira instalada próximo da zona de captação da represa Rio Grande para contenção da floração de *Microcystis* (FERNANDES, 2001)

Pesquisas efetuadas pela American Water Works Association (AWWA) mostrou que o primeiro critério utilizado pela população na aceitação da água distribuída à mesma era a capacidade desta apresentar ou não gosto e odor. Esta mesma pesquisa mostrou que a maioria dos consumidores norte-americanos que compram água mineral o faz pelo fato da água de abastecimento apresentar gosto e odor (AWWA, 1999).

As substâncias causadoras de gosto e odor mais freqüentemente encontradas nas águas de alguns mananciais da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), foram analiticamente identificadas como metilisoborneol (MIB) e geosmina (FERNANDES, 2002).

A remoção de tais substâncias é realizada nas Estações de Tratamento de Água (ETA's), através de processos de oxidação por ozônio ou de adsorção, quer seja pelo uso de carvão ativado em pó (CAP) ou leitos

de carvão ativado granular (CAG).

Porém, para que a eficiência deste processo seja maximizada, é necessário que esta tecnologia seja utilizada de forma a garantir as condições ideais para remoção das substâncias acima mencionadas.

Outro problema a ser considerado, tanto para mananciais degradados quanto protegidos, diz respeito a reação do cloro com determinados compostos orgânicos naturais (substâncias húmicas), podendo formar compostos orgânicos halogenados. Dentre estes, os que estão presentes em maiores concentrações em águas de abastecimento, quando submetida ao processo de desinfecção com o cloro, são os compostos classificados como trihalometanos (THM's) e os ácidos haloacéticos (AHA's).

Em função dos estudos epidemiológicos e toxicológicos desenvolvidos pela Environmental Protection Agency (EPA, 1999), em 1979 foi proposto o limite máximo de concentração de 100 $\mu\text{g/L}$ para os THM's e, atualmente, este encontra-se limitado a 80 $\mu\text{g/L}$ sendo que, espera-se uma redução futura para uma concentração de 40 $\mu\text{g/L}$. Além disso, tendo por base controlar outros compostos orgânicos subprodutos da desinfecção, também hoje é controlada a concentração máxima de AHA's em águas de abastecimento em 60 $\mu\text{g/L}$.

3.4 – CIANOBACTÉRIAS: CARACTERÍSTICAS MORFLÓGICAS

As cianobactérias, anteriormente designadas cianofíceas ou algas azuis são organismos procariontes fototróficos pertencentes à classe Cyanophyceae, filo Cyanophyta e reino Monera. Constituem um dos três maiores grupos de bactérias pigmentadas, deferindo das outras formas

pigmentadas por serem capazes de produzir oxigênio durante a fotossíntese (YOO et al., 1995). As cianobactérias são organismos microscópicos, podendo ser unicelulares, filamentosos ou coloniais, que apresentam características de algas (contêm clorofila-a e realizam fotossíntese aeróbica) e de bactérias (procariontas e possuem parede celular semelhante às das bactérias), altamente especializado para adaptação em diferentes ambientes (YOO et al., 1995).

Estudos realizados com seus fósseis, identificados em sedimentos do início do período pré-cambriano, há mais de 3,5 bilhões de anos, tem associado às cianobactérias a produção de matéria orgânica, considerando-as como os primeiros organismos a liberar oxigênio na atmosfera primitiva. Logo, as cianobactérias foram, muito provavelmente, responsáveis pela maior transformação evolutiva que precedeu o desenvolvimento do metabolismo aeróbico e subsequente surgimento das plantas superiores e animais, sendo essenciais para a formação da atual biosfera.

A sua grande história evolutiva é considerada como uma das razões que explicam o sucesso das cianobactérias em muitos habitats, ocorrendo praticamente em todos os tipos de ecossistemas aquáticos, em locais tão extremos quanto às fontes termais e fissuras de rochas do Ártico. Isto ocorre porque as cianobactérias desenvolveram estruturas e sistemas enzimáticos específicos que lhes conferem ampla capacidade de adaptação a diferentes ambientes. As diversidades genótípicas e fenotípicas do grupo permitem o aparecimento de cianobactérias planctônicas, bentônicas, terrestres e até simbiotes com plantas e animais. Normalmente, os locais com maior

ocorrência de cianobactérias são os ambientes de águas doces naturais e artificiais, mares e águas salobras (CARMICHAEL, 1994).

Seus processos vitais requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz. Entretanto, ambientes de água doce são os mais favoráveis para o crescimento de cianobactérias, visto que a maioria das espécies apresenta um melhor crescimento em águas neutro-alcalinas (pH 6-9), temperatura entre 15 a 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Principais gêneros e espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas já registradas em águas doces (CARMICHAEL, 1994)

GÊNERO	ESPÉCIES
<i>Microcystis</i>	<i>M. aeruginosa</i> , <i>M. viridis</i> , <i>M. wesenbergii</i>
<i>Anabaena</i>	<i>A. flos-aquae</i> , <i>A. affinis</i> , <i>A. circinalis</i> , <i>A. spiroides</i> , <i>A. variabilis</i>
<i>Aphanizomenon</i>	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>
<i>Coelosphaerium</i>	<i>C. kutzianum</i>
<i>Gomphosphaeria</i>	<i>G. lacustris</i>
<i>Lyngbya</i>	<i>L. majuscula</i>
<i>Nostoc</i>	<i>M. paludosum</i>
<i>Oscillatoria</i>	<i>O. acutissima</i> , <i>O. agardhii</i> , <i>O. formosa</i>
<i>Pseudoanabaena</i>	<i>P. catenata</i>
<i>Schizothrix</i>	<i>Schizothrix calcicola</i>
<i>Scytonema</i>	<i>Scytonema hofmanni</i>

Apresentam uma considerável diversidade morfológica, variando em tamanho e forma, desde organismos pequenos (0,5 a 100 µm) a grandes agregações de mais de 100 células. Sua morfologia básica pode variar de uma constituição unicelular, colonial ou multicelular a uma forma filamentosa. As formas unicelulares, como os representantes da ordem *Chroococcales*, possuem células esféricas, cilíndricas ou ovóides. As células podem permanecer agregadas em colônias regulares ou irregulares, cuja reprodução ocorre por divisão binária. A manutenção da estrutura colonial é

auxiliada pela presença de exopolissacarídeos, com uma mucilagem e/ou bainha firme, secretada durante o crescimento da colônia. A forma filamentosa é típica de um grande número de espécies de cianobactéria e, dependendo da espécie, pode crescer aderida com filamentos livres (tricoma) ou formando uma camada com aspecto de uma malha entrelaçada, com filamentos variando de retilíneos a espirais (YOO et al., 1995).

Em algumas espécies de cianobactérias com as da ordem *nostocales*, podem existir formas especializadas de células no tricoma, conhecidas como heterócitos, que são diferenciados e que permitem ao organismo fixar o nitrogênio atmosférico, as quais sobrepõem uma vantagem evolutiva sobre outras espécies não fixadoras. Elas convertem o nitrogênio diretamente em amônia e depois o utilizam nos processos metabólicos como fonte de energia. Outra estrutura morfológica presente em algumas espécies e que confere uma vantagem evolutiva é o acineto, que se caracteriza como estrutura reprodutiva e de resistência quando o organismo fica no estado latente, permitindo a sobrevivência da cianobactéria em condições desfavoráveis (YOO et al., 1995).

As cianobactérias são muito conhecidas pela sua habilidade para produzir potentes toxinas, as quais tem sido responsáveis por numerosas mortes de animais (CARMICHAEL, 1994).

Nas Figuras 3.3 a 3.6 estão representados alguns gêneros de cianobactérias conhecidos e largamente estudados.

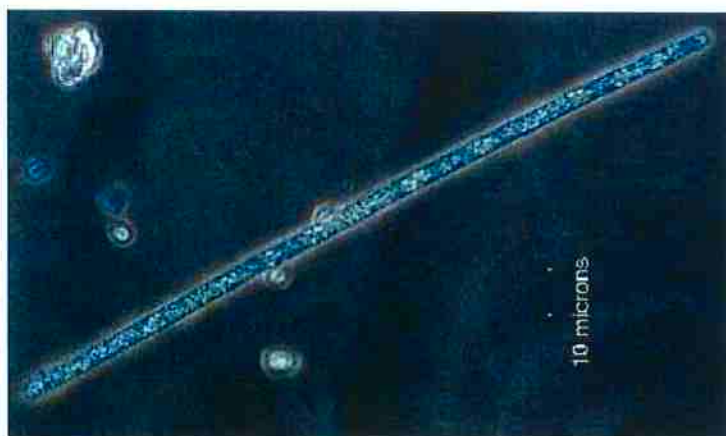


Figura 3.3 - Fotomicroscopia óptica da *Planktothrix (Oscillatoria) agardhii* – pseudovacúolos visíveis (FERNANDES, 2007)



Figura 3.4 - Fotomicroscopia óptica da *Cylandrospermopsis raciborskii* (FERNANDES, 2007)



Figura 3.5 - Fotomicrografia óptica da *Anabaena spiroides*, (FERNANDES, 2007)

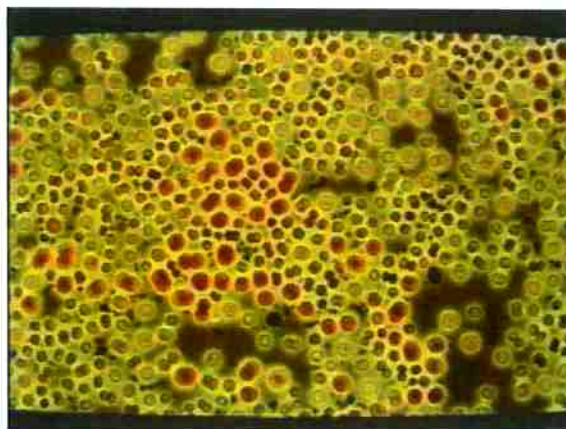


Figura 3.6 - Fotomicrografia óptica da *Microcystis aeruginosa* (FERNANDES, 2007)

3.5 - VERSATILIDADE ECOLÓGICA DAS CIANOBACTÉRIAS

O grupo das cianobactérias exibe uma versatilidade fisiológica e uma ampla tolerância ecológica que contribuem para o seu sucesso competitivo e ocupação em diferentes ambientes aquáticos. Características comuns desse grupo, como a fixação de nitrogênio atmosférico ou assimilação de outras formas disponíveis de nitrogênio (como o amônio ou nitrato), mixotrofia em condições de baixa luminosidade, presença de pigmentos acessórios (ficobiliproteínas) e de toxinas alelopáticas, são fatores que explicam a distribuição das cianobactérias em diversos biótopos aquáticos (interface água-ar, toda coluna d'água, sedimentos, sobre macrófitas aquático, etc.).

Algumas espécies podem apresentar uma vantagem ecológica no que diz respeito à regulação de seu posicionamento na coluna d'água, visto que estas são dotadas de vacúolos de ar que lhes possibilitam a migração vertical para a superfície a fim de otimizar a captação da luz para a fotossíntese.

Algumas cianobactérias possuem vários meios de utilização da matéria orgânica para satisfazer os requerimentos de energia, crescimento e produção de metabólitos. Diversos estudos sistemáticos e ecológicos têm relacionado a promoção do crescimento e dominância das cianobactérias com ambientes que apresentam enriquecimento de matéria orgânica. Águas eutróficas e hipereutróficas, ricas em matéria orgânica dissolvida, são particularmente suscetíveis à floração de cianobactérias (MINILLO, 2005).

Conforme mencionado anteriormente, a disponibilidade de nutrientes na água é um fator crucial para o desenvolvimento de cianobactérias. As cianobactérias podem apresentar elevada afinidade por compostos de nitrogênio e de fósforo, favorecendo-as na competição com outros organismos fitoplanctônicos, quando sob limitação de nitrogênio e fósforo. Além disso, algumas cianobactérias possuem um mecanismo de estoque de fosfato ("luxury uptake"), que lhes permite armazenar fosfato suficiente para realizar de 3 a 4 divisões celulares: sendo assim, uma célula pode se multiplicar em 8 ou 16 células sem a necessidade de assimilar mais fosfato, e a biomassa pode ser multiplicada em dez ou mais vezes, quando o fosfato dissolvido estiver exaurido no meio (CHORUS, 1999).

3.6 - FLORAÇÕES TÓXICAS DE CIANOBACTÉRIAS

A dominância de um determinado organismo na comunidade fitoplanctônica está estritamente relacionada a um conjunto complexo de fatores físicos, químicos e biológicos os quais estão inter-relacionados. Desse modo, a identificação de um fator ambiental específico que seja

responsável pela formação da floração de cianobactérias é crucial na elaboração e adequação de medidas no controle e redução destes florescimentos.

Contudo, é sabido que as florações de cianobactérias são geralmente precedidas por enriquecimento de nutrientes no meio, que coincidem com alterações ambientais favoráveis tais como a estratificação na coluna d'água, aumento da temperatura d'água (25 a 30 °C), baixa relação nitrogênio/fósforo, vento fraco, pH neutro a alcalino e ausência de predadore. Ao mesmo tempo, a influência de fatores climáticos, como o vento e a intensidade luminosa, pode também modificar a estrutura fitoplanctônica.

Entre os diversos impactos das cianobactérias sobre a qualidade da água, destacam-se a produção de gosto e odor, bem como a sua interferência em certos processos de tratamento de água (YOO et al., 1995). O grupo das cianobactérias está representado por cerca de 150 gêneros, com mais de 2.000 espécies identificadas. Deste número de representantes, cerca de 25 gêneros, com mais de 40 espécies, são descritos como produtores de cianotoxinas nocivas a animais e ao homem (CARMICHAEL, 1994; YOO et al., 1995), podendo este número estar subestimado mediante dificuldades relacionadas à identificação taxonômica destes organismos (CHORUS, 1999).

As florações de cianobactérias nem sempre são compostas de espécies tóxicas (YOO et al., 1995), contudo, estudos têm demonstrado que de 50 a 70% das florações de cianobactérias são constituídos por espécies tóxicas (VASCONCELOS, 1991; YOO et al., 1995). A ocorrência de

florações de cianobactérias tóxicas não é um fenômeno local, regional ou específico de um só país, mas de proporções globais. A maioria dos corpos hídricos eutróficos ou hipertróficos, normalmente, favorece o desenvolvimento destes organismos (CHORUS, 1999).

3.7 - OCORRÊNCIA DE FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS NO BRASIL

No Brasil, já na década de 50, discorreu sobre a ocorrência de florações de algas tóxicas e o controle de toxinas em águas de abastecimento, descrevendo representantes do gênero *Microcystis* como sendo causadores de efeitos tóxicos em águas continentais. Florações desse gênero, em especial de *Microcystis aeruginosa*, têm sido descritas em diferentes reservatórios lacustres (AZEVEDO, 1998) e em lagoas costeiras no país.

O grupo das cianobactérias destaca-se expressivamente por sua dominância (biomassa e/ou densidade) em sistemas aquáticos naturais ou artificiais no Brasil. Em casos específicos, como em ambientes lênticos, 62% dos reservatórios e 42% dos lagos são dominados por cianobactérias. Este fato assume crescente relevância, uma vez que os estudos sobre toxinas produzidas por cianobactérias têm demonstrado, cada vez mais, o potencial tóxico de muitas de suas espécies no Brasil (AZEVEDO, 1998).

Estudos realizados em reservatórios brasileiros têm demonstrado que ambientes em condições de eutrofia e hipertrofia, com concentrações de P-total entre 50-660µg/L; pH levemente elevado (7,0 a 9,0); baixa profundidade (entre 2,8 e 14 metros); temperatura da água relativamente alta (acima de 20 °C); razão N/P total entre 2 e 19 são ambientes adequados para a

proliferação e manutenção dos florescimentos de cianobactérias.

Inúmeros registros de florescimentos de cianobactérias têm sido realizados no país, sendo que uma expressiva parcela (>50%) tem reconhecido potencial tóxico (MINILLO., 2005). Para Sant'Anna e Azevedo (2000) existem, no Brasil, cerca de 20 espécies de 14 gêneros de cianobactérias que são tóxicas, porém, em vários Estados brasileiros, principalmente aqueles situados nas regiões Norte, Nordeste o Centro Oeste, os dados continuam subestimados.

Azevedo et al. (1998) relatam que 82% das amostras isoladas de diferentes corpos d'água do Brasil foram caracterizadas como tóxicas, quando testadas em bioensaios em camundongos, sendo que 9,7 % destas apresentaram ação neurotóxica e as demais, hepatotóxica.

A espécie *Microcystis aeruginosa* é reconhecida como a mais comum cianobactéria formadora de florações tóxicas em todo o mundo, provocando efeitos nocivos a animais e com potenciais riscos à saúde do homem. Para Sant'Anna e Azevedo (2000), esta espécie apresenta, dentre as cianobactérias tóxicas, como sendo a de distribuição mais ampla no território nacional, sendo *Anabaena* o gênero com maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. flos-aquae*, *A. planctonica*, *A. solitaria* e *A. spiroides*).

Contudo, existe um alerta que *Cylindrospermopsis raciborskii* vem se tornando a mais notória cianobactéria no mundo, devido à sua capacidade de formar florações e aos seus elevados potenciais hepatotóxico a neurotóxico (MINILLO, 2005). Foi verificado que a proliferação e o domínio do gênero *Cylindrospermopsis* nos últimos 15 anos no continente norte

americano, principalmente em lagos e reservatórios da região Norte e Oeste do país.

No Brasil, na última década, uma série de estudos tem reforçado esta tendência de grande aumento na ocorrência da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* em diferentes regiões do país.

3.8 - FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS NO ESTADO DE SÃO PAULO

No Estado de São Paulo, um dos primeiros registros sobre florações tóxicas de cianobactérias data da década de 80. A partir desse período, inúmeros trabalhos relatam a presença e a eventual dominância desse grupo entre as comunidades fitoplanctônicas, em diferentes lagos e reservatórios (ZAJAK, 2006).

Estudos enfocando a presença e os efeitos tóxicos associados às florações de cianobactérias, no Estado de São Paulo, têm se concentrado principalmente nos mananciais e reservatórios de abastecimento público da capital e de cidades próximas (AZEVEDO, 1998), sendo ainda poucos os trabalhos que abordam lagos, rios e reservatórios localizados no interior do Estado (MINILLO, 2005).

Estudos desenvolvidos nos reservatórios do Sistema Tietê, desde a década de 80, têm caracterizado esses sistemas como polimíticos, com gradientes verticais acentuados, relacionados com funções de forças climatológicas, hidrológicas e hidrodinâmicas, além da contribuição de material alóctone da bacia de drenagem (fonte difusa) e de material proveniente da região metropolitana de São Paulo, através do rio Tietê.

A fragmentação do percurso natural do rio Tietê, com a seqüência de reservatórios em cascata, produz significativas mudanças na qualidade da água e na composição e estrutura das comunidades, quando se compara os reservatórios entre si. Contudo, nestes mesmos reservatórios tem-se verificado a intenso processo de eutrofização, ocasionado pelo desenvolvimento agrícola regional e pelo aumento de resíduos domésticos e industriais da grande São Paulo, bem como das cidades e indústrias da região.

Representantes do grupo das cianobactérias, em especial *Microcystis aeruginosa* e *Anabaena spiroides*, contribuem significativamente com os altos valores das densidades populacionais em ambientes do reservatório no sistema Tietê.

Os reservatórios em cascata do Médio rio Tietê (Barra Bonita, Bariri e Ibitinga) apresentam-se em acelerado processo de eutrofização em função, principalmente, do aporte contínuo de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, as quais favorecem o aparecimento das florações de cianobactérias e o desenvolvimento de grandes bancos de macrófitas aquáticas.

Nos reservatórios do Médio e Baixo rio Tietê, a presença e disposição desses reservatórios em cascata promovem consideráveis mudanças na qualidade da água, na composição e estrutura das comunidades de fitoplâncton. Estes autores inferem que esse sistema em cascata desempenha um importante papel como agente de armazenamento, principalmente os primeiros reservatórios, o que promove uma melhor qualidade da água nos reservatórios subseqüentes.

Ocorre também a prevalência e distribuição espacial entre as formas potencialmente tóxicas de cianobactérias nos reservatórios do Médio e Baixo rio Tietê. A presença desses táxons nos reservatórios do Tietê representa riscos potenciais à saúde humana, visto que estão descritos na literatura como potencialmente produtores de toxinas (CHORUS, 1999).

3.9 - CIANOTOXINAS

Vários gêneros e espécies de cianobactérias que formam florações produzem toxinas. As toxinas de cianobactérias, que são conhecidas como cianotoxinas, constituem uma grande fonte de produtos naturais tóxicos produzidos por esses microrganismos e, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas, têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra predadores (herbivoria), cuja forma de alimentação consiste na ingestão de células e/ou tecidos vegetais ou de organismos fitoplanctônicos, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (CARMICHAEL, 1994).

Algumas dessas toxinas, que são caracterizadas por sua ação rápida, causando a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição, são identificadas como alcalóides ou organofosforados neurotóxicos. Outras atuam menos rapidamente e são identificadas como peptídeos ou alcalóides hepatotóxicos.

De acordo com suas estruturas químicas, as cianotoxinas podem ser incluídas em três grandes grupos: os peptídeos cíclicos, os alcalóides e os lipopolissacarídeos. Entretanto, por sua ação farmacológica, as duas

principais classes de cianotoxinas até agora caracterizadas são: Neurotoxinas e Hepatotoxinas.

Além dessas, alguns gêneros de cianobactérias também podem produzir toxinas irritantes ao contato. Essas toxinas têm sido identificadas como lipopolissacarídeos (LPS) que são também comumente encontrados nas membranas celulares de bactérias Gram negativas. Esses LPS são endotoxinas pirogênicas, porém, os poucos estudos disponíveis indicam que os lipopolissacarídeos produzidos por cianobactérias são menos tóxicos que os de outras bactérias como, por exemplo, Salmonella (CHORUS, 1999).

Outra hipótese quanto à produção de cianotoxinas esta relacionada ao fato das cianobactérias terem a característica de, em condições ainda mal esclarecidas, mas particularmente nos períodos em que ocorre o colapso das florações (devido ao esgotamento de nutrientes, diminuição da temperatura ou da intensidade luminosa), produzir tais toxinas, conforme exemplificado na Tabela 3.5.

As cianotoxinas podem ser classificadas quanto a seus efeitos tóxicos em hepatotoxinas, neurotoxinas e agentes inflamatórios. Por outro lado, as cianotoxinas também podem ser classificadas de acordo com sua estrutura química, desta forma temos: cianotoxinas derivadas de alcalóides (alcaloídicas), lipopolissacarídeos e oligopeptídeos (WHO, 2004).

Tabela 3.5 - Tipos de toxinas produzidas pelos principais gêneros de cianobactérias que ocorrem em águas doces (CHORUS, 1999)

GÊNERO DE CIANOBACTÉRIA	TOXINAS PRODUZIDAS
<i>Anabaena</i>	neurotoxinas, hepatotoxinas, toxinas irritantes ao contacto
<i>Aphanizomenon</i>	neurotoxinas, toxinas irritantes ao contacto
<i>Microcystis</i>	hepatotoxinas, toxinas irritantes ao contacto
<i>Oscillatoria</i>	neurotoxinas, hepatotoxinas, toxinas irritantes ao contacto

Com relação aos dois grupos de cianotoxinas, quais sejam, cilindrospermopsina e saxitoxinas, ambos são classificados como cianotoxinas alcaloídicas. No entanto, as cilindrospermopsinas (CY) são conhecidas por seus efeitos hepatotóxicos, portanto são hepatotoxinas, enquanto os PSPs, do inglês “Paralytic Shellfish Poisoning”, denominação generalista das toxinas derivadas da saxitoxina (STX), são reconhecidamente neurotóxicos, portanto neurotoxinas.

Diversos gêneros de cianobactérias são capazes de produzir vários tipos de cianotoxinas e entre os diversos gêneros, existem cepas específicas para a produção de determinada cianotoxina. A Tabela 3.6 correlaciona as cianobactérias com suas respectivas cianotoxinas e também a dose letal para 50% da população (DL₅₀) por administração intraperitoneal (i.p) (HITZFELD, 2000).

Tabela 3.6 - Cianobactérias produtoras das cianotoxinas e suas DL50 em camundongos (HITZFELD, 2000)

Toxina	DL ₅₀ (µg . Kg ⁻¹ . i.p, massa corpórea do camundongo)	Organismo
Microcistina- LR	50	<i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Aphanizomenon Flos-quaе</i> , <i>Microcystis viridis</i>
Microcistina- LA	50	<i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Microcystis viridis</i>
Microcistina- YR	70	<i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Microcystis viridis</i>
Microcistina- RR	600	<i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Microcystis viridis</i> , <i>Anabaena sp.</i>
[D-Asp3]Microcistina- LR	50-300	<i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> , <i>Microcystis viridis</i> , <i>Oscillatoria agardhii</i>
[D-Asp3]Microcistina-RR	250	<i>Oscillatoria agardhii</i> , <i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Anabaena sp.</i>
[Dha7] Microcistina- LR	250	<i>Oscillatoria agardhii</i> , <i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Anabaena sp.</i>
Nodularina	50	<i>Nodularia spumigena</i>
[D-Asp1] nodularina	75	<i>Nodularia spumigena</i>
Anatoxina – a	200-250	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> , <i>Anabaena spp.</i> , <i>Oscillatoria sp.</i> , <i>Aphanizomenon Sp.</i> , <i>Cylindrospermum sp.</i>
Anatoxina – a(s)	20	<i>Aphanizomenon Flos-aquae</i>
Saxitoxina	10	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> , <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , <i>Lyngbya wollei</i>
Cilindrospermopsina	2000	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , <i>Umezakia natans</i> , <i>Aphanizomenon ovalisporium</i>

3.9.1 - HEPATOTOXINAS

As intoxicações mais freqüentes provocadas por cianobactérias são devidas as hepatotoxinas por elas produzidas. Estas são peptídeos

constituídos por sete aminoácidos (microcistinas) ou cinco aminoácidos (nodularinas).

As hepatotoxinas promovem uma desorganização do citoesqueleto dos hepatócitos, onde chegam por meio de receptores dos ácidos biliares, o que provoca uma retração dos mesmos com conseqüente aumento dos espaços intercelulares. Também as células dos capilares sinusoidais se retraem, passando o sangue a fluir dos capilares para os espaços intercelulares formados, o que provoca lesões tecidulares e, muitas vezes, choque hipovolêmico.

Estudos recentes vieram demonstrar que as microcistinas são potentes inibidores das fosfatases protéicas do fígado, enzimas que em conjunto com as cinases protéicas regulam o mecanismo de fosforilação e desfosforilação das proteínas, desempenhando um papel importante na divisão celular. A inibição das fosfatases desregula o equilíbrio de fosforilação-desfosforilação levando a um aumento da proliferação celular. Deste modo, surge a possibilidade de, quando da exposição a doses não letais, as hepatotoxinas poderem ser carcinogênicas (Figura 3.7).

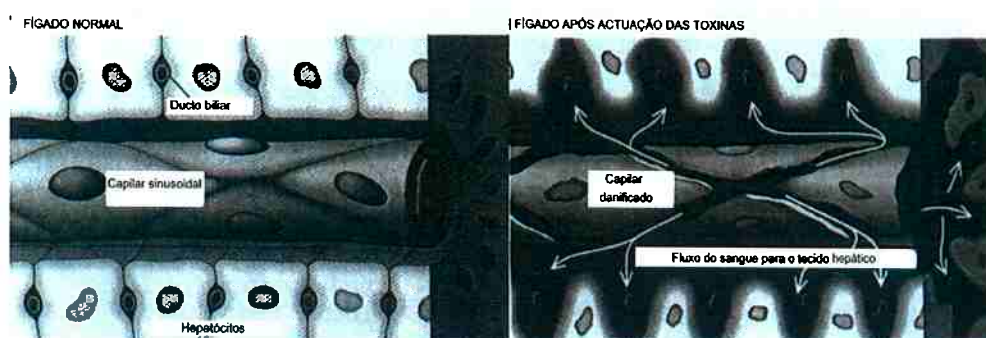


Figura 3.7 - Efeitos das hepatotoxinas no fígado

Após ingestão de água ou alimentos contaminados por MC, elas são transportadas para a corrente sanguínea, através do íleo, por transportadores de ácido biliar (sistema multi-específico de transporte de íon orgânico) presente em hepatócitos e células da parede do intestino delgado e são concentradas no fígado (CODD, 1999).

Administração intravenosa ou i.p de doses sub-letais de MC marcadas com H em camundongos e ratos mostrou que elas são aparentemente transportadas pelos sais biliares para o intestino e fígado.

Da dose administrada, aproximadamente 70% se localiza rapidamente no fígado, tornando este órgão alvo desta toxina. A meia vida plasmática do congênere MC-LR, após administração intravenosa (i.v), foi de 0,8 e 6,9 minutos para a primeira e segunda fase de eliminação, respectivamente.

Neste estudo, 75% da cianotoxina foi excretada nas primeiras 12h e o restante após 6 dias, sendo que aproximadamente 9% da dose foi excretada por via urinária, enquanto o restante foi excretado gradualmente (1% ao dia) por via fecal.

O fígado tem papel crucial na eliminação da MC-LR e seus metabólitos podem ser encontrados na urina, fezes e frações do citossol do fígado (KONDO, 1996).

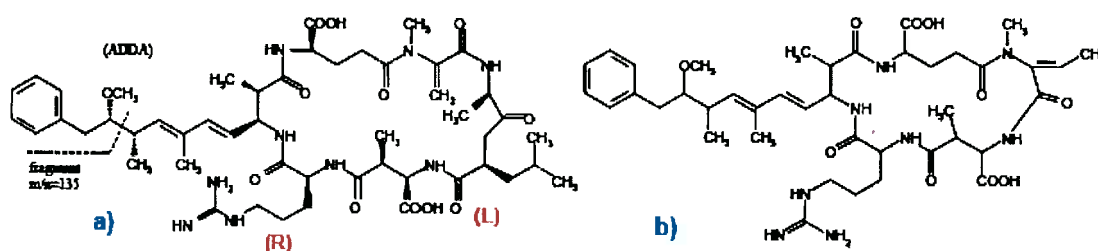


Figura 3.8 – Estrutura de cianotoxinas: a) Microcistina-LR. As outras Microcistinas são derivadas desta por substituição do aminoácido marcado (L) e (R) pelos aminoácidos indicados em seus nomes. b) Nodularina (Bruker Daltonics, 2001)

Devido a sua estrutura peptídica cíclica as microcistinas são muito estáveis e resistentes a hidrólise química e oxidação, em pH próximo da neutralidade (FUNASA, 2001). Além disso, microcistinas e nodularinas mantêm sua toxicidade mesmo após a fervura. Em condições naturais, no escuro, as microcistinas podem resistir por meses ou anos. Em temperatura elevada (40°C) e condições de pH alto ou baixo, foram observadas hidrólises lentas, sendo necessário aproximadamente 10 semanas em pH 1 e mais de 12 semanas em pH 9 para a degradação de cerca de 90% da concentração total das microcistinas.

Porém, já foi observada uma lenta degradação fotoquímica das microcistinas expostas à luz solar. A taxa desta reação é aumentada pela presença de pigmentos fotossintéticos hidrossolúveis, provavelmente ficobiliproteínas (TSUJI et al., 1994). Na presença desses pigmentos, a degradação fotoquímica de 90% da concentração total das microcistinas pode variar de duas a seis semanas, dependendo da concentração de pigmentos e toxinas. A presença de substâncias húmicas também parece acelerar a degradação das microcistinas sob luz solar.

Embora as microcistinas sejam resistentes a muitas peptidases de eucariontes e bactérias, elas são suscetíveis à degradação por algumas bactérias encontradas naturalmente em rios e reservatórios. Bactérias capazes de degradar microcistinas já foram isoladas de vários ecossistemas aquáticos e também efluentes de esgotos (CHORUS, 1999). Este processo pode levar à degradação de 90% do total de microcistinas entre 2 a 10 dias, dependendo principalmente da concentração inicial dessas toxinas e da temperatura da água.

3.9.1.2 – CILINDROSPERMOPSINA (CY)

Os estudos conduzidos até o presente momento com as CY indicam a existência de dois congêneres, sendo que um deles possui um grupamento hidroxila a menos em relação ao outro (Figura 3.9). A CY é um alcalóide tricíclico, formado de triciclo guanidina hidroximetila uracila sulfato.

A CY hidroxilada, grupo hidroxil uracila, apresenta maior potencial tóxico em relação ao outro congêneres (MASTEN, 2005).

Esta cianotoxina é relativamente estável, não havendo degradação a 100 °C por 15 minutos. Em um período de oito semanas ocorre degradação de aproximadamente 25 % em pHs 4, 7 e 10. Sua estrutura lhe confere alta polaridade, portanto ela possui alta solubilidade em água caracterizando-a como cianotoxina intra e extracelular. Cianotoxinas com estas características as tornam especialmente importantes, pois não há necessidade de ruptura das células para que a água seja contaminada. Da mesma forma, sua remoção não ocorre por tratamento primário com filtração. Portanto, o

tratamento d'água deve ser realizado mediante criterioso estudo, garantindo a remoção da CY.

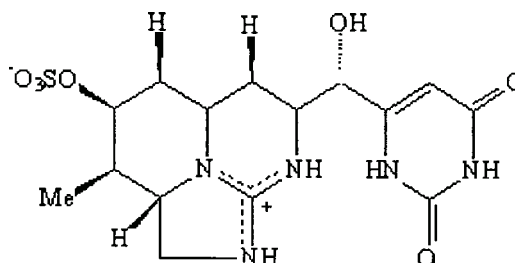


Figura 3.9 – Estrutura molecular da CY

Com relação à biossíntese de CY em cianobactérias, foram realizados experimentos com isótopos 2H -, ^{13}C -, ^{15}N -, e ^{18}O -, que mostraram que a CY é um derivado policetídeo, formado a partir de uma unidade iniciadora de ácido guanidinoacético e cinco unidades de acetato (BRADLEY, 2005), conforme descrito na Figura 3.10. Estudos adicionais não confirmaram a origem do grupo amidino na unidade iniciadora, e também não apresentaram indícios de que seja originária da arginina e nem tampouco do ácido ureidoacético. O gene codificador para amidinotransferase (*aoaA*) foi encontrado na cianobactéria produtora de CY, *Aphanizomenon ovalisporium*, sugerindo o envolvimento desta enzima na produção da unidade iniciadora. O gene *aoaA* encontrava-se ligado aos genes da policetídeo sintase (PKS) e da peptídeo sintase não ribossomal (NRPS) na mesma região genômica da *Aphanizomenon ovalisporium*, o que sugere o envolvimento destas enzimas na produção de CY. Seqüências parciais de PKS e NRPS também têm sido descritas em *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Anabaena bergii* (BRADLEY, 2005).

Ainda que a CY seja uma cianotoxina que está presente tanto no meio intracelular quanto no meio extracelular, a utilização de algicida em reservatórios nos quais existem cianobactérias produtoras de cianotoxina pode piorar a qualidade da água devido à liberação do conteúdo intracelular.

Um reservatório na Austrália, que apresentava florações de *Cylindrospermopsis*, foi tratado com um algicida que causou a ruptura da membrana das cianobactérias (lise celular). Desta forma, ocorreu a liberação da CY do meio intracelular para a fase líquida acarretando na intoxicação de uma população indígena da região. Uma semana depois da aplicação, a população da região apresentou sintomas parecidos com os da hepatite, além de mau funcionamento renal, com excreção de sangue na urina e nas fezes. Os danos renais severos, juntamente com os danos gastrintestinais ocasionaram uma perda muito grande de água e eletrólitos nos indivíduos, acarretando um choque hipovolêmico.

Diversos estudos de toxicidade da CY mostram que ela é capaz de inibir a síntese protéica com a possibilidade de acarretar o acúmulo de triglicérides no fígado, devido à inibição da síntese e excreção de lipoproteínas. Os estudos também mostram a diminuição da quantidade de proteínas totais contidas nos microsomas hepáticos em 33% em camundongos que receberam doses i.p de 0,2 mg.(Kg de massa corpórea) e 21% de fosfolípidios, em comparação com camundongos controle.

Os sintomas decorrentes desta administração são os mesmos que se acometem em humanos.

Outros experimentos realizados *in vivo* mostram que a CY diminui severamente a concentração de glutatona na forma reduzida (GSH). Esta

redução é dose e tempo dependente, conforme observado em estudos realizados *in vitro*, nos quais hepatócitos de ratos foram incubados com CY em doses 1,6M. Estes mesmos estudos demonstraram que o decréscimo de GSH é precedido por sinais de toxicidade determinados pela liberação de lactato desidrogenase (MASTEN, 2005).

Experimentos realizados com camundongos machos demonstraram que a hepatotoxicidade ocorre em quatro fases:

1. Descolamento dos ribossomos dos retículos endoplasmáticos rugosos acarretando acúmulo no citoplasma do hepatócito;
2. Redução da atividade das enzimas do sistema citocromo P450, 24 horas após a administração do extrato;
3. Ocorrência de esteatose, provavelmente induzida por espécies reativas de oxigênio ou nitrogênio e;
4. Necrose hepática.

Foi demonstrado que o principal alvo da cilindrospermopsina é o fígado. Porém, podem ser afetados outros órgãos como o timo, rins, glândula adrenal, pulmões, intestino e coração (MASTEN, 2005).

A CY é relativamente estável no escuro com uma lenta degradação em temperaturas acima de 50°C. Entretanto, na presença de luz solar e de pigmentos fotossintetizantes a degradação pode ocorrer rapidamente levando à destruição de 90% do total de cilindrospermopsina entre dois e três dias (CHORUS, 2003).

3.9.2 - NEUROTOXINAS

São produzidas por espécies dos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Trichodesmium* e *Cylindrospermopsis* pelo menos cinco neurotoxinas, classificadas como alcalóides ou organofosforados e que atuam na transmissão dos impulsos nervosos provocando morte por paragem respiratória.

Em condições fisiológicas a acetilcolina liga-se aos seus receptores provocando a abertura dos canais de sódio, o que leva ao movimento iônico que induz a contração muscular; entretanto a acetilcolinesterase degrada a acetilcolina prevenindo uma superestimulação das células musculares.

A anatoxina-a (ANTX), por não ser degradada pela acetilcolinesterase, liga-se irreversivelmente aos receptores de acetilcolina, tornando-se assim um potente bloqueador neuromuscular pós-sináptico de receptores nicotínicos e colinérgicos, provocando a superestimulação muscular seguida de fadiga e paralisia que pode ser fatal, caso os músculos respiratórios sejam afetados.

Outra neurotoxina, com ação semelhante à anterior é a anatoxina-a(s), que inibe a ação da acetilcolinesterase impedindo assim a degradação da acetilcolina ligada aos seus receptores e provocando também uma superestimulação muscular, conforme apresentado na Figura 3.11.

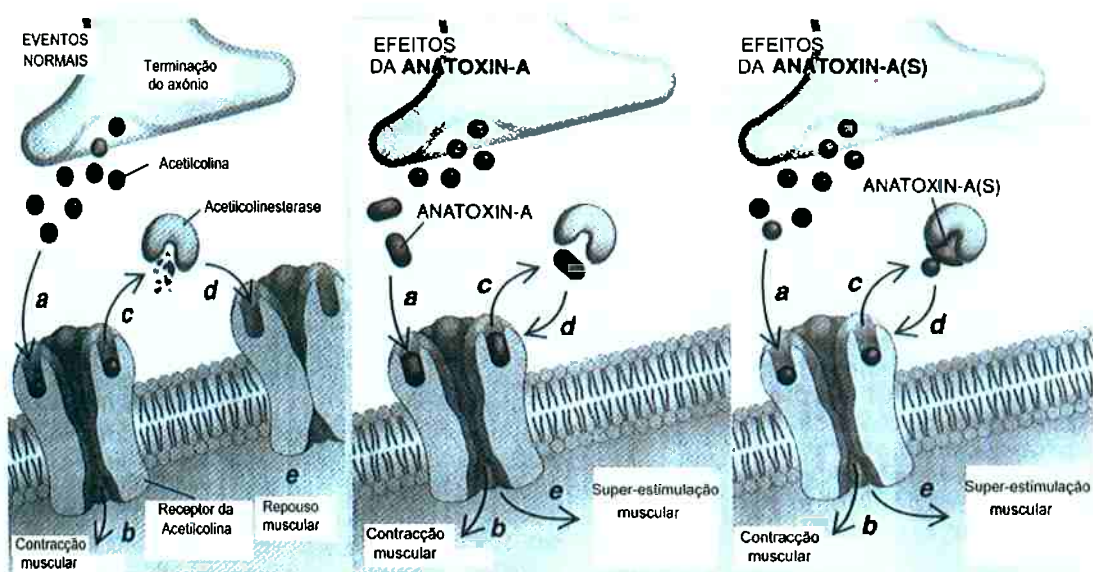


Figura 3.11 - Efeitos da antoxina-a e da antoxina-a(s) na contração muscular

Outras neurotoxinas da classe das toxinas PSP ("Paralytic Selfish Poison") tais como a saxitoxina e a neosaxitoxina atuam pela interrupção da comunicação entre os neurônios e as células musculares, através do bloqueamento dos canais de sódio, conforme apresentado na Figura 3.12.

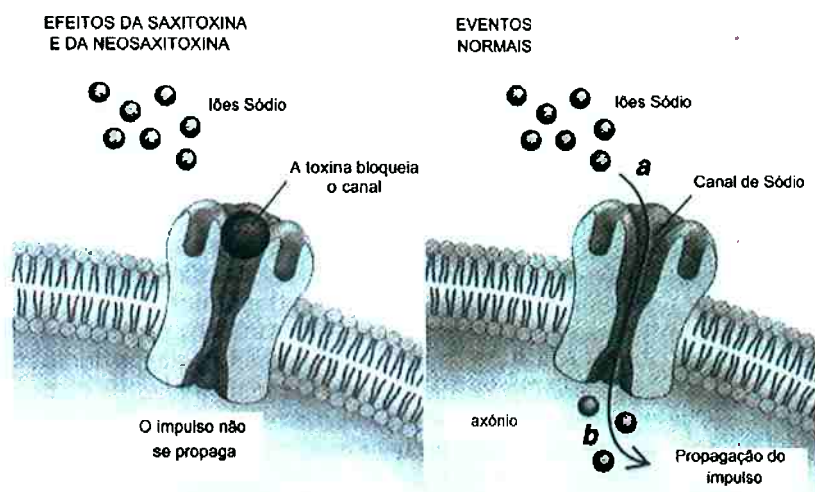


Figura 3.12 - Efeitos da saxitoxina e da neosaxitoxina na propagação do impulso nervoso

3.9.2.1 - SAXITOXINAS

As saxitoxinas ($C_{10}H_{17}N_7O_4$; MM = 299), genericamente conhecidas como PSP's (*Paralytic Shellfish Poisoning*), são alcalóides derivados da tetrahidropurina (Tabela 3.7), que formam cristais brancos, muito higroscópicos, solúveis em água, pouco solúveis em metanol e etanol e praticamente insolúveis em solventes apolares. São substâncias bastante alcalinas com pKa de 8,2 e 11,5. Atuam bloqueando canais de sódio, tendo como alvo primário os axônios neuronais (PATOCKAA, 2002).

Estão descritos mais de vinte congêneres dos PSP's, os quais possuem uma estrutura básica de saxitoxina com diversos substituintes, conforme descrito na Tabela 3.7 (FUNASA, 2001). Entre estes vinte e um compostos, estão incluídos aqueles que ocorrem em águas salobras, no mar e em água doce. Os PSP's são mais conhecidos como toxinas marinhas, produzidas por *Alexandrium spp.*, *Gymnodinium spp.* e por bactérias heterotróficas. Entretanto, em estudos mais recentes, têm sido identificadas em cianobactérias como a *Aphanizomenon flos-aquae*, *Anabaena circinalis*, *Lyngyia wollei*, *Planktothrix sp.* que são espécies de cianobactérias de água doce (BRIAND, 2003). Algumas cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii* que são capazes de produzir os PSP's foram encontradas no reservatório Billings, localizado na Cidade de São Paulo e também em reservatórios da Austrália (LAGOS, 1999), diferentemente do que ocorre em outros locais, onde estas cianobactérias produzem a cilindrospermopsina. A Figura 3.13 apresenta a estrutura geral das saxitoxinas.

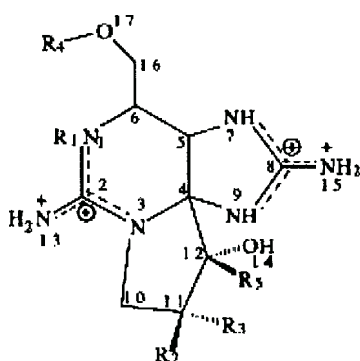


Figura 3.13 - Estrutura geral das saxitoxinas (FUNASA, 2001)

Algumas alterações na estrutura dos PSP's podem acarretar mudanças no seu potencial tóxico (RALONDE, 1996). A Figura 3.14 apresenta exemplos destas alterações, indicando a diferença relativa da toxicidade para cada uma das estruturas. Com isto, fica claro que na avaliação dos efeitos tóxicos das saxitoxinas, há que se considerar o congêneres em estudo.

O mecanismo de ação dos PSP's foi elucidado em meados de 1960, quando experimentos de voltagem dependentes foram realizados, demonstrando que os PSP's interrompem seletivamente e reversivelmente a corrente de sódio das membranas excitadas. A curva dose-resposta obtida foi consistente com o bloqueio da ação de um canal por uma molécula da toxina.

Tabela 3.7 - Tipos de saxitoxinas já caracterizadas a partir de diferentes cepas de cianobactérias (FUNASA, 2001)

Nome da Toxina	Grupos químicos variáveis nas saxitoxinas				
	R1	R2	R3	R4	R5
STX	H	H	H	CONH ₂	OH
GTX2	H	H	OSO ₃ ⁻	CONH ₂	OH
GTX3	H	OSO ₃ ⁻	H	CONH ₂	OH
GTX5	H	H	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
C1	H	H	OSO ₃ ⁻	CONHSO ₃ ⁻	OH
C2	H	OSO ₃ ⁻	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
NEO	OH	H	H	CONH ₂	OH
GTX1	OH	H	OSO ₃ ⁻	CONH ₂	OH
GTX4	OH	OSO ₃ ⁻	H	CONH ₂	OH
GTX6	OH	H	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
dcSTX	H	H	H	H	OH
dcGTX2	H	H	OSO ₃ ⁻	H	OH
dcGTX3	H	OSO ₃ ⁻	H	H	OH
LWTX1	H	OSO ₃ ⁻	H	COCH ₃	H
LWTX2	H	OSO ₃ ⁻	H	COCH ₃	OH
LWTX3	H	H	OSO ₃ ⁻	COCH ₃	OH
LWTX4	H	H	H	H	H
LWTX5	H	H	H	COCH ₃	OH
LWTX6	H	H	H	COCH ₃	H

STX: saxitoxina dcSTX: decarbamoilsaxitoxinas GTX: goniautoxinas dcGTX: decarbamoilgoniautoxinas
 C: C-toxinas LWTX: toxinas de *Lyngbya wollei* NEO: neosaxitoxina

Este bloqueio se dá pela interação do grupo guanidina, carregado positivamente, com o grupo carboxila, carregado negativamente, do lado externo da membrana plasmática das células nervosa e muscular, impedindo o influxo de sódio pelo canal (LEHANE, 2000), resultando no bloqueio do potencial de ação da célula, causando paralisia.

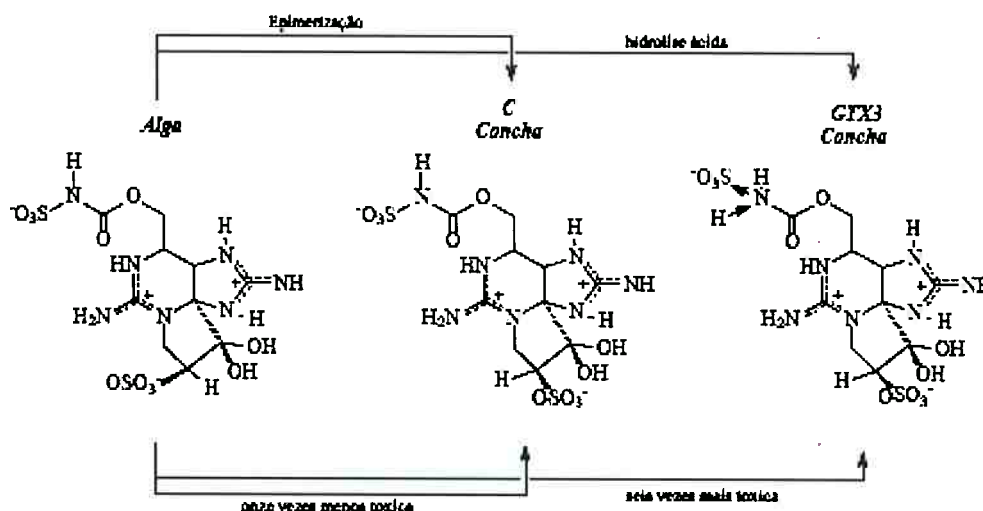


Figura 3.14 - Alterações intra-moleculares dos PSP's em moluscos

Os carbamatos substituintes (Tabela 3.7) são potencialmente os congêneres mais tóxicos (saxitoxina-STX, neosaxitoxina-NEO, goniautoxina-GTX1–4) com toxicidade de 10–100 vezes maior que B e C, toxinas que são N-sulfocarbamoil derivados (CEMBELLA, 1993 e WRIGHT, 1995).

Estudos realizados em camundongos mostraram que a toxicidade relativa da 12 carbamato e sulfocarbamoil toxina é decrescente na seguinte ordem: NEO, STX, GTX3, GTX2, C2, B2, B1, C1. As sulfocarbamoils (B1, B2, C1, C2) são substancialmente menos potentes que os produtos da hidrólise do carbamato (STX, NEO, GTX2, GTX3) e as toxinas B1, B2 e C2 possuem o mesmo potencial tóxico, apesar das suas diferenças de estrutura e carga. A toxina C1 é muito atenuada, mas tem alguma atividade intrínseca (HALL, 1990).

A DL50 da STX para camundongos com administração i.v, i.p e oral, são $2,4\mu\text{g.kg}^{-1}$, $10\mu\text{g.kg}^{-1}$ e $263\mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivamente (LEHANE, 2000).

Ainda que as sulfocarbamoil toxinas sejam pouco tóxicas aos humanos por ingestão, uma parte delas pode se hidrolisar formando carbamatos mais tóxicos. Com as condições de hidrólise facilitadas do grupo sulfato, os alimentos que contenham as sulfocarbamoil passam a se constituir em um latente depósito de potentes toxinas. As sulfocarbamoil podem ser prontamente convertidas em carbamato, acarretando um aumento na toxicidade de 40 vezes (PATOCKAA, 2002).

A absorção dos PSP's se dá facilmente pela mucosa gastrintestinal, ainda que sejam, majoritariamente, carregados positivamente, pela protonação ocasionada pelo pH fisiológico. Os sintomas ocasionados pelo PSP's variam de acordo com severidade da intoxicação, que é dependente basicamente de três fatores, são eles: o congênere ingerido; a quantidade ingerida e a velocidade de eliminação (DAWSON, 1998).

Estudos toxicocinéticos mostraram que após administração intravenosa de uma dose subletal ($2\mu\text{g.kg}^{-1}$) de STX em ratos, 19% dela foi excretada, pela via urinária, após 4 horas da administração, após 24 horas 58% da toxina já haviam sido eliminados e ao final de 144 horas 68%, da STX injetada. Foram observadas concentrações séricas da saxitoxina de 3 a 47nM durante a fase aguda da intoxicação e doses entre 65 e 372nM na urina após o episódio agudo, evidenciando o "clearance" após 24 horas, sendo que esta eliminação ocorre preferencialmente pela via urinária (GESSNER, 1997).

Análises realizadas em pacientes contaminados por diversos congêneres de saxitoxinas no Alasca em 1994 indicaram que episódios de aumento da pressão sanguínea são dose-dependente. Entretanto, esta

característica não foi observada em experimentos com animais, sugerindo que estas diferenças estão relacionadas ao fato de que os animais são expostos exclusivamente à STX, enquanto a exposição humana se deu com um coquetel contendo os diversos congêneres de saxitoxina (GESSNER, 1997).

Em temperatura ambiente e no escuro as saxitoxinas sofrem uma série de lentas reações de hidrólise química. As C-toxinas perdem seu grupamento N-carbamoilsulfato e se transformam em decarbamoilgoniautoxinas (dc-GTXs). As dc-GTXs, GTXs e STXs lentamente vão sendo degradadas para produtos não tóxicos. O tempo necessário para degradar 50% do total dessas toxinas varia de 1 a 10 semanas, sendo freqüentemente necessários mais de três meses para a degradação de 90% dessas moléculas (JONES & NEGRI, 1997). Entretanto, é importante salientar que, como as dc-GTXs são muito mais tóxicas que as C-toxinas (10-100 vezes), pode acontecer um aumento da toxicidade da água durante as primeiras três semanas após a ocorrência de uma floração de cianobactérias produtoras de saxitoxinas dos tipos C-toxinas e GTXs-toxinas. Processos de acidificação e fervura também podem levar a um aumento da toxicidade.

Ainda não há nenhum estudo que tenha demonstrado a degradação de saxitoxinas por atividade bacteriana.

3.9.2.2 - ANATOXINAS

As anatoxinas compreendem um grupo alcalóide neurotóxico de baixo peso molecular. As anatoxinas não têm sido identificadas nas cianobactérias encontradas na Austrália. As três diferentes anatoxinas comumente descritas são anatoxina-a (ANTX) e homoanatoxina-a (aminas secundárias) e a anatoxin-a(s) (éster fosfato de uma estrutura cíclica N-hydroxyguanina). Na Figura 3.15 é apresentada a estrutura química das anatoxinas.

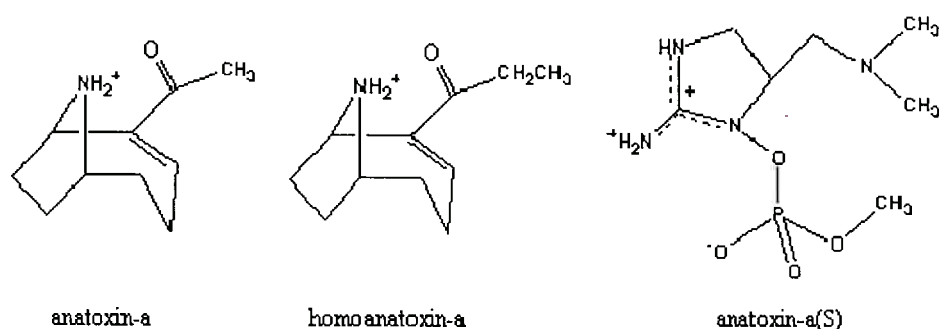


Figura 3.15 – Estrutura química das anatoxinas (CHORUS, 2003)

A ANTX (2-acetil-9-azabicyclo[4.2.1]non-2-eno) foi a primeira cianotoxina a ser elucidada quimicamente. Ela é um alcalóide que estruturalmente apresenta um anel heterocíclico nitrogenado de baixa massa molecular, com 165Da e pka 9,4 (CHORUS, 2003).

Sabe-se que a anatoxina-a é produzida por mais de uma espécie de cianobactéria como: *Anabaena flos-aquae*, *Oscillatoria sp.*, *Anabaena circinalis*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Cylindrospermopsis sp.* e *Microcystis aeruginosa*. Algumas das principais fontes de cianotoxinas encontradas no mundo estão apresentadas na Tabela 3.8.

Vários estudos têm examinado os níveis de ANTX em reservatórios de água doce seguido da aparição de florações. Até o momento, todos os casos de incidentes toxicológicos relacionados com a ANTX levaram à morte de animais em poucos minutos. Por exemplo, alguns destes relatos incluem morte de gado na Finlândia, cachorros na Escócia, Irlanda e França e flamingos no Quênia.

A ANTX age como um potente agonista nicotínico, pois se liga irreversivelmente ao receptor nicotínico da acetilcolina (nAChR) na membrana pós-sináptica da junção neuromuscular, impedindo a despolarização destes receptores no músculo esquelético estriado de mamíferos.

Tabela 3.8 - Fontes de anatoxinas no mundo* (CHORUS, 2003)

Toxina	Cianobactéria	País
Anatoxina-a	<i>Anabaena flos-aquae</i>	Canadá, Finlândia
	<i>Anabaena planktonia</i>	Itália
	<i>Oscillatoria</i>	Escócia, Irlanda
	<i>Aphanizomenon</i>	Alemanha, Finlândia
	<i>Cylindrospermum</i>	Finlândia
	<i>Microcystis</i>	Japão
Homoanatoxina-a	<i>Oscillatoria formosa</i>	Noruega
Anatoxina-a(S)	<i>Anabaena flos-aquae</i>	Canadá, Dinamarca
	<i>Anabaena lemmermannii</i>	Dinamarca

*Adaptada de Toxic Cyanobacteria in Water: a guide to their public health consequences, monitoring and management. Chorus, E. & Bartram, J. (Eds.) World Health Organization 1999, E&FN Spon London & New York.

Foi sugerido que a ativação do nAChR pós-sináptico pela ANTX resulta em um fluxo de sódio para o interior da célula, produzindo despolarização local suficiente para abrir os canais desse cátion e também os canais de cálcio dependentes de voltagem. A célula posterior pode amplificar a

resposta, ativando mais canais de cálcio. Desta maneira, o neurônio chega a um estado de esgotamento e produz um bloqueio da transmissão elétrica decorrente desta despolarização. Conseqüentemente, a musculatura é super estimulada, podendo chegar à fadiga. Se os músculos respiratórios são comprometidos pela ação da ANTX, o abastecimento de oxigênio é interrompido e são afetadas principalmente as funções cerebrais causando convulsões seguidas de sufocação (CARMICHEL, 1997).

Os sintomas observados poucos minutos após alguns animais terem sido expostos à anatoxina-a por via oral (ingestão de água doce contaminada) foram: fasciculação muscular, convulsões e morte por parada respiratória.

A Figura 3.16 apresenta a rota de biossíntese da ANTX. Nesse caso, a síntese da homoanatoxina-a teria uma etapa a mais que estaria relacionada à formação da cadeia lateral (substituinte etila proveniente da *L*-metionina).

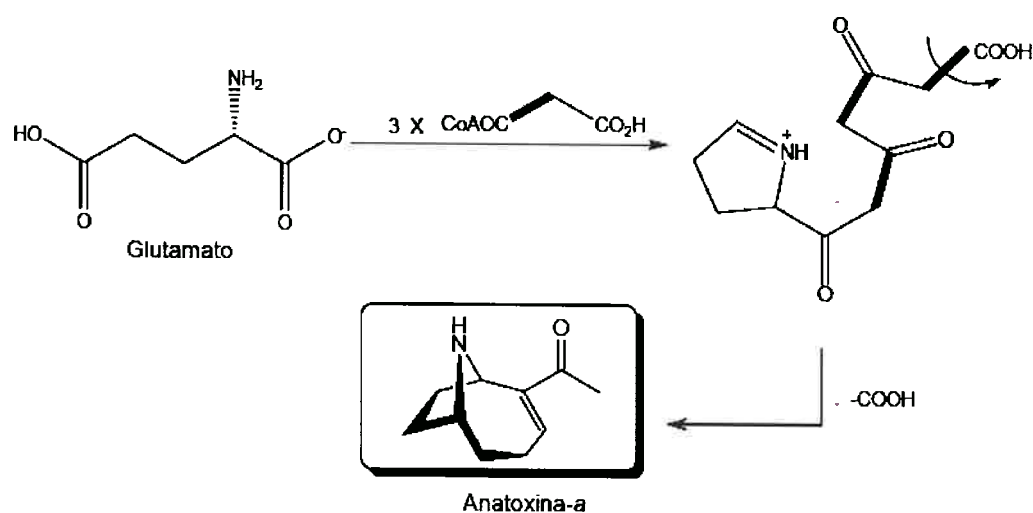


Figura 3.16 - Rota de biossíntese da anatoxina-a proposta por Namikoshi et al. (2004)

A ANTX é relativamente estável no escuro, mas quando pura em solução ocorre uma rápida degradação fotoquímica com a luz solar. Esta degradação é acelerada por condições alcalinas. A meia-vida para a degradação fotoquímica é de uma a duas horas. Sob condições naturais de iluminação, com pH 8-10 e concentrações iniciais baixas ($10\mu\text{g.L}^{-1}$), o tempo necessário para degradar 50% do total de anatoxina-a (meia-vida) é de 14 dias (STEVENS, 1991 *apud* CHORUS, 1999).

Esta toxina parece ser prontamente degradada por bactérias associadas aos filamentos de cianobactérias. Foi isolada uma cepa de *Pseudomonas sp.* capaz de degradar ANTX a uma taxa de $6\mu\text{g.mL}^{-1}$ a $10\mu\text{g.mL}^{-1}$ a cada três dias. Na presença de sedimento e bactérias do meio aquático a meia-vida para a degradação de ANTX, em um estudo de laboratório, foi de aproximadamente cinco dias (CHORUS, 1999).

Já a anatoxina-a(s) é relativamente instável em temperaturas acima de 4°C e se decompõem rapidamente em condições alcalinas, mas é relativamente estável sob condições ácidas.

3.9.3 – ENDOTOXINAS OU TOXINAS IRRITANTES AO CONTACTO (LSP)

As neuro e hepatotoxinas não são os únicos compostos químicos bioativos produzidos pelas cianobactérias, sendo, no entanto os mais perigosos. São também produzidos compostos como é o caso das toxinas irritantes ao contacto, que apesar de não matarem os organismos podem lesar as suas células.

As toxinas irritantes ao contato, em geral, são endotoxinas pirogênicas (lipopolissacarídeos), semelhantes às bactérias Gram negativas.

As toxinas produzidas pelas cianobactérias têm como função aumentar as defesas contra espécies zooplanctônicas, seus predadores primários, à semelhança do que fazem as plantas vasculares ao produzirem taninos, fenóis, esteróides e alcalóides para se protegerem da predação. Geralmente as espécies zooplanctônicas não ingerem as cianobactérias produtoras de toxinas a menos que não exista outro alimento disponível e, neste caso, ingerem uma dose não letal, que lhes permite a sobrevivência, apesar de lhes diminuir a capacidade reprodutiva.

3.9.4 - INTOXICAÇÕES ANIMAIS

A existência de florações de cianobactérias tóxicas nos ecossistemas aquáticos vai afetar principalmente os seus habitantes (peixes, zooplâncton e macroinvertebrados) que podem morrer devido, quer às intoxicações, quer à desoxigenação da água. Esta mortalidade conduz a um agravamento da qualidade da água uma vez que os compostos azotados e fosfatados aumentam como consequência da decomposição da matéria orgânica.

Ao ingerir água com florações superficiais que apresenta uma elevada densidade de cianobactérias os animais domésticos vão sofrer os efeitos nefastos das toxinas nela contidas.

Os animais afetados apresentam principalmente distúrbios do foro hepático, gastrintestinal, neurológico e alérgico, que podem mesmo levar à morte por hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico. A sintomatologia é diversa podendo ocorrer astenia, anorexia, palidez das

extremidades e membranas mucosas, torpor e inconsciência, perda de equilíbrio, imobilidade na ausência de estímulos externos (na presença dos quais aparecem convulsões), cabeça e pescoço puxados para trás por um espasmo rígido, que subsiste até a morte. Em casos mais graves, o coma e tremores musculares precedem a morte, que ocorre num espaço de uma a seis horas em ovelhas, oito a vinte e quatro em cavalos, quatro a cinco em cães e três a quatro em porcos.

A confirmação do diagnóstico deve ser feita através da certificação, junto do dono, de que o animal ingeriu água possivelmente contaminada. No caso de morte o diagnóstico pode ser feito através da necropsia, na qual, em caso de intoxicação, são encontradas alterações hepáticas e intestinais e, eventualmente, cianobactérias presentes no tubo digestivo.

3.9.5 - RISCOS PARA A SAÚDE PÚBLICA

A ocorrência de florações de cianobactérias tóxicas em águas Portuguesas é um fenômeno comum de norte a sul do país, principalmente nos meses da Primavera, Verão e princípios de Outono. Apesar disso, os registros de intoxicações humanas são escassos (OLIVEIRA, 1991), o que se pode atribuir ao provável desconhecimento deste agente produtor de toxinas por parte dos profissionais de saúde.

A saúde humana pode ser afetada por:

- Inalação de cianobactérias ou de esporos;

- As intoxicações por inalação podem provocar sintomas do tipo alérgico semelhantes à febre dos fenos como rinite, conjuntivite e dispnéia ou bronquite aguda, pleurite e edema pulmonar agudo;
- Ingestão de água com florações;
- As intoxicações por ingestão podem ser agudas ou crônicas dependendo do tempo de exposição e da dose de toxinas ingeridas. Estudos feitos em porcos e em ratos e posteriormente extrapolados para o Homem, demonstram que uma concentração de toxinas de $1,5\mu\text{g.L}^{-1}$ numa pessoa de 60kg, que beba 2 litros de água por dia, provoca uma intoxicação aguda, enquanto que a ingestão contínua de água com concentrações de $0,84\mu\text{g.L}^{-1}$ provoca uma intoxicação crônica. Outro estudo revela que a quantidade média de ingestão diária aceitável (TMDI), para uma pessoa de 70kg, que beba 1,5 litros de água por dia é $0,5\mu\text{g}$ de microcistinas por litro de água. As intoxicações agudas ocorrem quando da ingestão acidental de água com doses de toxinas elevadas e são geralmente involuntárias e menos freqüentes que nos animais, devido à relutância em ingerir ou mergulhar em zonas de águas com florações. Provocam gastroenterites com diarreia, náuseas, vômitos, cólicas abdominais e epigástricas e febre, ou hepatite com anorexia, astenia, vômitos e hepatomegália. As intoxicações crônicas ocorrem devido a uma ingestão contínua de baixas doses de toxinas na água de consumo ou por ingestão do molusco *Anodonta cygnea*, que tem

a capacidade de acumular toxinas de *Oscillatoria agardhii* sem sofrer intoxicação, e podem provocar alterações hepáticas crônicas e contribuir para o desenvolvimento de tumores e;

- Contato direto com cianobactérias: as intoxicações por contacto podem ocorrer acidentalmente ou na prática de desportos aquáticos e devem-se principalmente às toxinas irritantes do grupo dos lipopolissacáridos, produzidas pelos gêneros *Anabaena*, *Microcystis* e *Aphanizomenon*. Os principais sintomas são vermelhidão da pele, irritação ocular, conjuntivite, urticária, obstrução nasal, asma, lesões do tipo eritematoso papulovesicular podendo provocar queimaduras na pele.

Outro grande problema para a saúde pública é o da formação de compostos organoclorados do grupo dos trihalometanos, quando uma água rica em matéria orgânica é tratada pelo cloro. Acresce ainda que, para destruir a grande quantidade de bactérias que se desenvolve neste tipo de águas, se recorre muitas vezes à utilização de doses de cloro mais elevadas, o que aumenta a percentagem de trihalometanos. O problema é que estes compostos são cancerígenos e que, tal como as toxinas, não são eliminados pela floculação nem pelos filtros de areia.

3.9.6 - PREVENÇÃO DE INTOXICAÇÕES HUMANAS

A prevenção consiste, principalmente, em evitar o contato com grandes massas de cianobactérias e impedir a ingestão destas e das suas

toxinas. Desta forma, em locais onde os níveis de eutrofização são elevados as entidades ligadas à Saúde e ao Ambiente devem avisar as populações para não ingerirem água, bem como, impedir o acesso às zonas contaminadas.

A água utilizada para consumo deverá estar isenta de algas, assim como de toxinas, de modo a evitar-se intoxicações crônicas.

3.9.7 - AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Para avaliar a toxicidade das cianobactérias presentes nas florações, podemos recorrer a bioensaios e/ou ensaios físico-químicos, sendo os primeiros utilizados para aferir os efeitos das toxinas nos ecossistemas e os segundos para identificá-las e quantificá-las.

3.9.7.1 - MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os métodos químicos mais utilizados são, sobretudo, a Cromatografia Líquida de Alta Precisão – HPLC e a Cromatografia Gasosa – CG-MS. Estas técnicas são muito mais dispendiosas que os bioensaios, e geralmente mais lentas. No entanto, são imprescindíveis quando queremos quantificar de forma correta as toxinas em amostras de água ou de cianobactérias. Pode-se ainda detectar quantidades muito pequenas de toxinas (1 micrograma ou menos), recorrendo à concentração da amostra através da utilização de cartuchos com gel sílica – C18.

3.9.7.2 - BIOENSAIOS

Neste tipo de ensaios utilizam-se como organismos teste mamíferos (camundongos), invertebrados (*Daphnias*, *Artemia*) ou bactérias. Mais recentemente tem-se vindo a recorrer a ensaios de citotoxicidade, ensaios enzimáticos e ainda ensaios com anticorpos.

3.9.7.2.1 - CAMUNDONGOS

De todos os tipos de ensaios, este tem sido o mais utilizado. Para isso recorre-se a camundongos Charles River de 20 a 30g de peso, aos quais se administram intraperitonealmente soluções salinas com extratos de cianobactérias liofilizadas ou sujeitas a congelamentos e descongelamentos sucessivos.

A quantificação da toxicidade é feita através da determinação da DL_{50} (dose letal para 50% dos animais que foram sujeitos à administração) sendo expressa em miligramas de cianobactérias por quilo de camundongo.

Trata-se de um bioensaio que fornece uma resposta em menos de 24h a partir do momento da recepção da amostra e que nos permite identificar as toxinas através da análise do tempo de sobrevivência, dos sintomas e da necropsia dos animais intoxicados. Neste último parâmetro, um valor elevado (10%) da relação entre o peso do fígado e o peso corporal, serve como indicador de hepatotoxicidade.

Em Portugal os valores da DL_{50} têm variado entre os 20mg/kg e 700mg/kg (VASCONCELOS, 1994) tendo-se registrado apenas (até 1993) florações hepatotóxicas, o que não exclui a existência de neurotoxinas.

3.9.7.2.2 - DAPHNIAS E ARTEMIAS

Por questões éticas tem-se vindo a incentivar o uso destes organismos em detrimento dos camundongos.

Estes ensaios consistem na exposição das *Daphnias* ou das *Artemias* a concentrações diferentes do tóxico durante 24 à 48h.

As diferentes espécies de *Daphnias* apresentam diferente susceptibilidade às microcistinas o que pode indicar que possuem um mecanismo fisiológico de adaptação para poderem co-habitar com as cianobactérias, por isso deve-se recorrer ao uso de culturas de *Daphnias* padronizadas.

A toxicidade é expressa através do valor da CL₅₀ (concentração letal para 50% da população).

Nestes ensaios, além de não se distinguir a hepato da neurotoxicidade, são necessários pelo menos 48h desde o momento da recepção da amostra até a obtenção dos resultados.

3.9.7.2.3 - BACTÉRIAS

Através deste tipo de ensaios determina-se a toxicidade das cianobactérias pelo efeito que produzem na bioluminescência, produção de pigmento e crescimento das bactérias.

Um dos métodos utilizados baseia-se na incubação do tóxico com bactérias da espécie *Photobacterium phosphoreum*, sendo posteriormente

determinada a EC₅₀ (concentração efetiva que causa uma redução de 50% da bioluminescência das bactérias).

Constatou-se que a produção de pigmento pela bactéria *Serratia marcescens* é inibida por extratos de estirpes tóxicas de *Microcystis aeruginosa* e que o crescimento da *Pseudomonas putida* é afetado pela presença de microcistinas e anatoxina-a. Este último constata-se através da mensuração da turvação das culturas na ausência e presença de toxinas e comparação com o controle (branco), que é o que não tem toxinas.

3.9.7.2.4 - ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE

As células utilizadas nestes ensaios são hepatócitos isolados de roedores e peixes, ou hepatócitos, fibroblastos, células cancerosas e eritrócitos de mamíferos.

Nos primeiros estudos realizados suspeitou-se que extratos de cianobactérias tóxicas rompiam as células e os glóbulos vermelhos, no entanto, estudos posteriores com microcistinas purificadas não demonstraram o mesmo efeito em fibroblastos nem em eritrócitos. Mais recentemente foi isolada da *Microcystis aeruginosa* outra substância, que não a microcistina, que provoca a lise das células. Por outro lado, acredita-se que os hepatócitos possuam um mecanismo de transporte ativo para as microcistinas, uma vez que na sua presença sofrem alterações estruturais e lise.

Realiza-se um ensaio com células do neuroblastoma de rato que, quando na presença de veratridina, que abrem os canais de sódio, morrem.

Quando estão presentes toxinas PSP esse efeito letal é neutralizado, uma vez que as toxinas bloqueiam a abertura dos canais de sódio.

3.9.7.2.5 - ENSAIOS COM ANTICORPOS

Têm-se desenvolvido anticorpos contra as toxinas das cianobactérias, que são usados, posteriormente, em testes ELISA para a detecção dessas mesmas toxinas.

O primeiro trabalho realizado desenvolveu anticorpos monoclonais contra a microcistina-LA. Posteriormente, foram desenvolvidos anticorpos policlonais contra as microcistinas produzidas pela *Microcystis aeruginosa*, que, quando utilizados em testes ELISA, só detectam extratos de culturas de *Microcystis aeruginosa* e não outras microcistinas produzidas por outras espécies. Desenvolveram-se então anticorpos policlonais contra a microcistina-LR que, quando utilizados em testes ELISA, detectam microcistina-LR e outras variantes. Mais recentemente são utilizados nos testes ELISA anticorpos monoclonais contra microcistinas-LR, que detectam grande variedade de microcistinas e ainda nodularinas.

Quer quando se usam anticorpos policlonais contra a saxitoxina, quer contra a neo-saxitoxina, ambas toxinas serão detectadas.

Apenas este tipo de ensaio e os ensaios enzimáticos são suficientemente sensíveis para detectar baixos níveis de microcistinas na água sem um passo prévio de concentração.

3.9.7.2.6 - ENSAIOS ENZIMÁTICOS

A atividade das fosfatases protéicas pode ser determinada medindo o fosfato libertado das proteínas fosforiladas. Como as microcistinas são potentes inibidores destas enzimas, podem ser detectadas medindo a inibição da libertação do fosfato. A quantificação das microcistinas detectadas é conseguida através da comparação do nível de inibição das fosfatases protéicas com uma curva padrão, construída com microcistinas padronizadas de concentração conhecida. No entanto, deve-se observar atentamente que a inibição da fosfatase protéica não é específica para as microcistinas, uma vez que também outras toxinas não produzidas por cianobactérias provocam o mesmo efeito.

Também existem testes enzimáticos para a detecção da anatoxina-a(s), que inibe a acetilcolinesterase. Esta inibição pode ser detectada através de uma reação colorimétrica (reação de um grupo acetil, libertado enzimaticamente da acetilcolina por ação da acetilcolinesterase, com o ácido ditiobisnitrobenzólico) em que a toxina é detectada por uma redução na absorvância em 410nm. Não se trata, no entanto, de um ensaio específico para a anatoxina-a(s), pois também são detectados outros inibidores da acetilcolinesterase (caso dos pesticidas organofosforados).

3.9.8 - CONTROLE DE CIANOBACTÉRIAS TÓXICAS

Como em vários países do mundo as florações de cianobactérias são muito freqüentes torna-se eminente instaurar um programa de monitoramento de cianobactérias e suas toxinas.

O monitoramento das cianobactérias e suas toxinas na água bruta, bem como na água de consumo, deverá ser assegurado sempre que esta se encontre eutrofizada e surjam florações desses microrganismos, superficiais, ou misturadas em toda a coluna de água.

O programa de monitoramento das cianobactérias adotado pela Austrália (Tabela 3.9) é um exemplo a seguir, uma vez que a investigação na área da toxicologia de cianobactérias, especialmente, nos processos de controle da eutrofização e tratamento de águas com toxinas, estão muito desenvolvidos.

Tabela 3.9 – Programa de vigilância da qualidade da água utilizado na Austrália (FALCONER, 2005)

Fase	Densidade de Cianobactérias (cels/mL)	Ações
1	500 - 2.000	Detectar presença de espumas, alteração de gosto e odor Quantificar cianobactérias
2	2.000 - 15.000	Avaliar presença de cianobactérias potencialmente tóxicas Quantificar cianobactérias Realizar bioensaios em camundongos
3	> 15.000	Avaliar a eficiência da ETA Quantificar cianobactérias Monitorar toxinas na água (cromatografia; p. ex. LC-MS)

Na fase 1, os responsáveis pela qualidade da água deverão providenciar amostras da água bruta para a quantificação das cianobactérias. Na fase 2 deverão tomar-se precauções relativamente ao tratamento da água para abastecimento, havendo necessidade de alertar para os riscos do consumo por animais e utilização pelo homem. Na fase 3

deve fazer-se a avaliação da eficácia da ETA na retenção de cianobactérias e das toxinas. Se o tratamento não for eficaz, haverá necessidade de ponderar a decisão de suspensão do consumo e fontes alternativas. O valor máximo aconselhado de microcistinas na água de consumo é de 1 micrograma por litro, tendo-se chegado a este valor com base em ensaios crônicos orais com mamíferos (CARMICHAEL, 1994).

A quantificação deverá ser efetuada sempre que possível através da contagem do número de células cianobacterianas. Caso tal não seja viável, deverá optar-se pela quantificação da clorofila a, que dará uma idéia aproximada da biomassa cianobacteriana. Isto porque é durante o verão, que as cianobactérias podem dominar quase por completo a comunidade fitoplanctônica de uma massa de água.

A acelerada eutrofização que se observa na maioria das nossas massas de água, em especial, nas utilizadas para consumo e recreio, levou o Ministério da Saúde a incorporar na Portaria 518/04, um plano nacional de monitorização das cianobactérias e suas toxinas. Tal atitude é imprescindível no sentido de se elaborar planos de gestão integrada dos mananciais e das suas bacias hidrográficas.

A água utilizada para o consumo deverá estar isenta de algas (e cianobactérias) bem como não deverá conter toxinas de modo a evitar-se intoxicações crônicas. Os tratamentos utilizados nas ETA's não removem as toxinas, e muitas vezes nem as próprias algas ou cianobactérias.

Os processos de tratamento da água mais utilizados são a coagulação, a floculação, a filtração e a desinfecção. Estes processos além de não eliminarem as toxinas, aumentam o risco de formação de compostos

organoclorados do grupo dos trihalometanos, principalmente quando a água é rica em matéria orgânica e é tratada pelo cloro. Deste modo deve evitar-se recorrer à pré-cloração e passar a utilizar a ozonização e filtros de carvão ativado, o que deverá remover, com uma eficácia próxima dos 100%, as toxinas existentes.

Há uma desvantagem bem nítida em relação ao uso de filtros devido ao fato de os organismos serem de dimensões muito pequenas e, quando presentes em grandes quantidades, poderem causar uma saturação rápida dos filtros utilizados nas ETA's, bem como passar por esses filtros atingindo densidades importantes na rede de distribuição. Torna-se assim conveniente monitorar a eficácia do tratamento ao longo do tempo, de modo a otimizar o funcionamento da ETA e assegurar a distribuição de água com qualidade.

3.10 - TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

Na Suíça, o uso de água por habitante, de 1955 à 1994, esteve entre 400 e 500L/dia. Desse montante, 160L foram utilizados na rotina domiciliar, e o resto usado pela indústria, agricultura ou perdas durante o transporte entre os sistemas de tratamento e o consumidor.

Na Alemanha, o uso por habitante foi de 128L/dia considerando somente o uso pessoal em 2000. Comparado com 1990 houve uma redução de 12%. No entanto, somente em torno de 3% dessa água foi utilizada para beber ou cozinhar, e a maioria da “água potável” foi usada para limpeza, higiene, etc. A redução no consumo de água nas últimas décadas tem, paradoxalmente, aumentado os problemas de ordem sanitária, em função do

longo tempo de permanência da água no sistema de distribuição, resultando em maior risco de crescimento de germes. A complexidade de um sistema de tratamento de água está diretamente ligada à qualidade da água bruta, bem como nos padrões e diretrizes de qualidade de água destinada ao abastecimento público nos diferentes países (HÖGER, 2003).

3.10.1 - CONCEPÇÃO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As bases para seleção das alternativas de processo de tratamento são estabelecidas pelas características da água bruta e pela qualidade da água final objetada (KAWAMURA, 1991). Considerações devem ser feitas no sentido de dar condições para implementações futuras, e atender aos padrões de qualidade de água cada vez mais restritivos. A concepção deve contemplar possíveis mudanças e variações na qualidade da água bruta.

MONTGOMERY (1985) considerou que a seleção das alternativas e os critérios preliminares de projeto para os processos unitários de tratamento são influenciados da seguinte maneira:

- custo-efetividade de ambos os sistemas em termos de capital e custos de operação e manutenção (O&M), incluindo a necessidade de áreas adicionais (por exemplo, tubulações e instalações de armazenamento);
- total confiabilidade no sistema;
- flexibilidade e simplicidade de operação;
- habilidade para alcançar a qualidade de água objetada;
- adaptabilidade de processo para mudanças sazonais e, em longo prazo, na qualidade da água bruta;

- capacidade para que o processo seja melhorado, em casos onde a qualidade da água e/ou a legislação para a água potável sejam mudadas (por exemplo, se uma estação de filtração direta é projetada, deveriam ser incluídas providências para adição de bacias de sedimentação futuras);
- capacidade de processo para absorver picos hidráulicos e variações de qualidade (capacidade de reserva);
- disponibilidade de pessoal operacional e de manutenção qualificado;
- disponibilidade de artigos e equipamento principais;
- serviços de pós-instalação (manutenção) e entrega produtos químicos;
- exigências estaduais e federais;
- facilidade para construção de instalações.

Em geral, são exigidos vários tipos e combinações de unidades de tratamento para alcançar o desempenho desejado. A seleção final do esquema de processo de tratamento mais satisfatório é alcançada por estudo de custo comparativo de esquemas alternativos, inclusive uma avaliação dos méritos e obrigações de cada alternativa.

Estudos em escala de bancada e estudos piloto, conduzidos durante a fase preliminar de estudos de engenharia, devem avaliar a efetividade e preceder a seleção das alternativas de processos de tratamento.

Os critérios preliminares de projeto para os processos unitários de tratamento acima mencionados devem considerar, entre outros, os processos de coagulação, floculação, sedimentação, e filtração; processos de desinfecção incluindo o tipo de desinfetante, condições de desinfecção, e subprodutos formados a partir desta prática; lavagem de filtros, disposição

da água de lavagem, disposição de lodo, dosagem química e unidades de estocagem de produtos químicos. A ozonização e os processos de adsorção em carvão ativado granular (CAG), também devem ser incluídos no relatório preliminar de projeto se estes forem integrados à estação de tratamento.

As tecnologias de tratamento podem ser divididas entre aquelas em que a coagulação química é utilizada e as que prescindem desse processo.

Segundo KAWAMURA (1991), as tecnologias de tratamento com coagulação química existentes são basicamente compostas por três processos de tratamento e purificação de água e dois esquemas modificados: (1) tratamento convencional completo, (2) filtração direta, e (3) filtração em linha. As versões modificadas referem-se ao tratamento convencional completo de alto nível e a filtração em dois estágios.

Já o tratamento sem coagulação química é conhecido como filtração lenta, podendo ser precedido ou não de unidades de pré-tratamento, dependendo da qualidade da água bruta a ser tratada.

Todavia, a classificação das tecnologias de tratamento poderia ser feita em função da filtração, rápida ou lenta (DI BERNARDO, 2005). A Figura 3.17 apresenta as tecnologias destinadas ao tratamento de água para consumo humano.

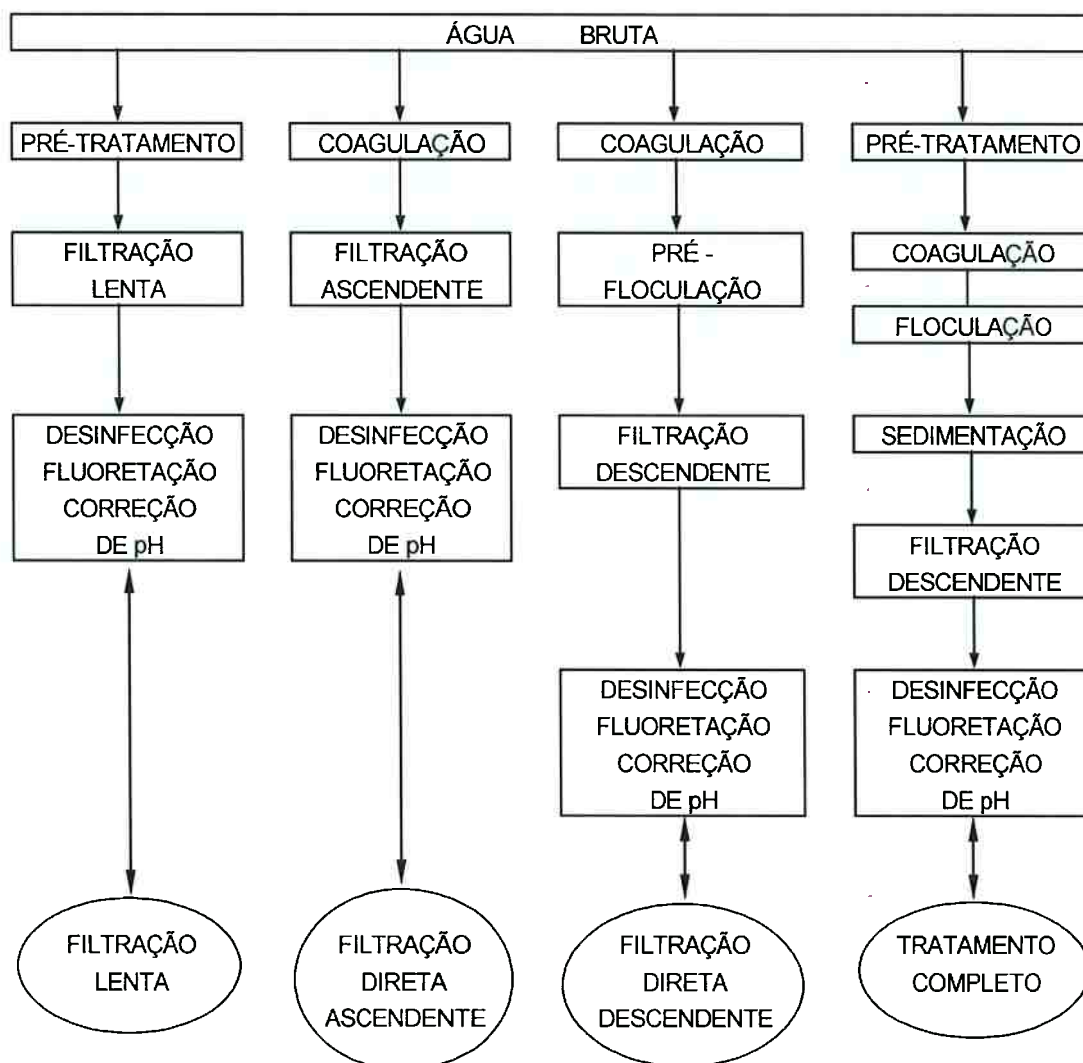


Figura 3.17 - Classificação das tecnologias de tratamento de água destinada ao consumo humano (DI BERNARDO, 2005)

3.10.1.1 - TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO SEM COAGULAÇÃO QUÍMICA

As tecnologias de tratamento que prescindem da coagulação química tem sido alvo de inúmeros experimentos em centros universitários de vários países, tais como Argentina, Brasil, Colômbia, Peru, Inglaterra e, mais recentemente, Estados Unidos. Tal tecnologia compreende os processos de filtração dinâmica, pré-filtração e filtração lenta.

A Figura 3.18 apresenta, em forma de diagrama de blocos, algumas possíveis variações desta tecnologia.

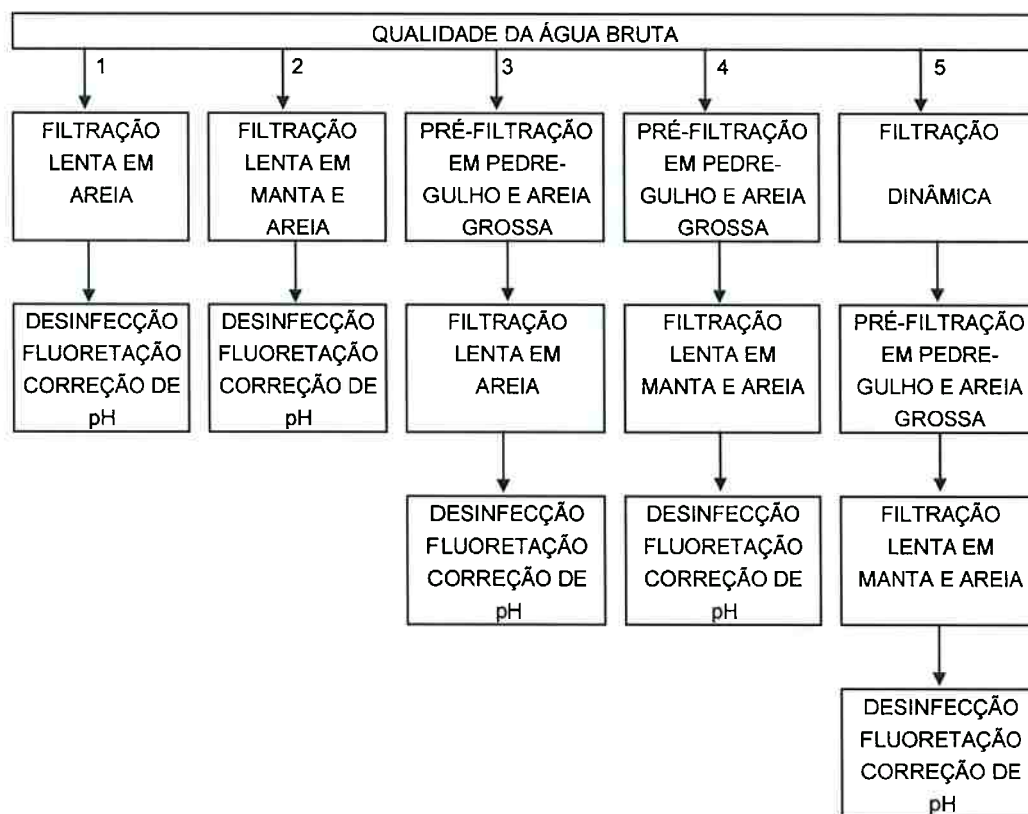


Figura 3.18 - Tecnologias de tratamento sem coagulação química, (DI BERNARDO, 2005)

A necessidade do uso de pré-tratamento antecedendo os filtros lentos esta associada à qualidade da água bruta que será submetida a este processo de purificação. A Tabela 3.10 apresenta os parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para as tecnologias sem coagulação química.

Tabela 3.10 - Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para as tecnologias sem coagulação química (DI BERNARDO, 2005)

DISCRIMINAÇÃO	TECNOLOGIA DE TRATAMENTO				
	1	2	3	4	5
Características da Água Bruta					
- Turbidez (uT)	10	10	25	50	100
- Cor Verdadeira (uH)	5	5	5	5	10
- Ferro total (mg Fe/L)	1	1	3	3	3
- Manganês (mg Mn/L)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5
- pH	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9
- DBO ₅ (mg/L)	5,0	5,0	10,0	10,0	10,0
- OD (mg/L)	≥ 5,0	≥ 5,0	≥ 4,0	≥ 4,0	≥ 4,0
- NMP colif. totais/100 mL	1000	2000	5000	10000	20000
- NMP colif. fecais/100mL	500	500	1000	3000	5000
- Densidade algal (UPA/mL)	250	250	1000	1000	2000
- Substâncias potencialmente prejudiciais à saúde pública	mesmos valores exigidos para a Água de Classe 2 estipulados pela Resolução CONAMA número 20/1986				
Parâmetros de Projeto e Operação					
- Taxa no Filt. Dinâmico (m/d)	"_"	"_"	"_"	"_"	18
- Taxa Pré-filtro (m/d)	"_"	"_"	36	24	18
- Taxa Filtro Lento (m/d)	4	6	4	6	6

A filtração lenta em areia não obteve muito sucesso no tratamento de águas provenientes de rios nos Estados Unidos, pois a maior parte destas possuem material argiloso. Este, por sua vez, penetra muito profundamente no filtro, não podendo ser removido na operação normal de retirada da camada superficial da areia do filtro.

Na filtração lenta ocorrem vários mecanismos de filtração, que se completam, como transporte, aderência e atividade biológica. Inicialmente, as impurezas presentes são transportadas da suspensão para a superfície dos grãos do meio filtrante, onde, em seguida podem ou não permanecer aderidas, dependendo da ação das forças de cisalhamento devidas às condições hidrodinâmicas do escoamento.

Dentre os mecanismos de transporte, destaca-se a ação física de coar, sedimentação, difusão, impacto inercial, interceptação e ação hidrodinâmica. Alguns mecanismos podem ser dominantes em relação a outros, especialmente o da ação física de coar, após algum tempo de operação, muito embora a sedimentação seja considerada, por alguns pesquisadores, muito importante por favorecer a remoção de partículas com tamanho maior que $4\mu\text{m}$.

Na filtração lenta os filtros de areia são operados com taxa de filtração muito lenta e sem a utilização de coagulantes no pré-tratamento. A areia usada é um pouco menor que a utilizada nos filtros rápidos, apresentando grãos com tamanhos compreendidos entre 0,08 e 1,0mm, tamanho efetivo de 0,2 a 0,3mm, e camada com espessura de 0,6 a 1,0m, e esta, somada à baixa taxa de filtração, resultam nos sólidos que são removidos quase que inteiramente em uma fina camada no topo do leito de

areia. Esta camada, composta por impurezas e micro e macrorganismos vivos e mortos presentes na água é denominada de *Schmutzdecke* (DI BERNARDO, 1991).

Sabe-se que as principais forças que atuam entre as partículas e grãos do meio filtrante são de origem elétrica, causando repulsão, e de atração, como as de Van Der Waals. No entanto, a atividade biológica é considerada a ação mais importante que ocorre na filtração lenta, pois a formação de uma superfície de coesão (*schmutzdecke*) no topo do meio filtrante contribui significativamente para a retenção das partículas.

Portanto, os filtros lentos de areia são utilizados fundamentalmente para a remoção de material orgânico e organismos patogênicos.

No Brasil, a taxa de filtração é limitada a $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, porém, é possível que, em função da qualidade da água bruta, tenham que ser utilizadas taxas bem menores que esta, especialmente quando se trata de manancial que recebe esgoto sanitário.

O parâmetro mais utilizado para definir a aplicabilidade dos filtros lentos é a turbidez, podendo-se admitir como valor máximo 50 UNT e desejável 10 UNT.

Caso a água bruta sofra variações de qualidade que excedam a esse limite, pode ser necessária a utilização de pré-tratamento, tais como:

- sedimentação simples para turbidez entre 50 e 100 UNT;
- filtração grosseira ou coagulação química para turbidez entre 100 a 200 UNT;
- represamento com períodos de detenção superiores há um mês e utilização de micropeneiras para a remoção de algas, para turbidez muito

elevada, acima de 200 UNT.

Como a filtração lenta é desprovida de coagulação química, os resíduos deste processo são gerados na limpeza dos filtros, onde é feita a raspagem de 1 a 2 cm de areia da superfície do leito filtrante.

Portanto, a quantidade de resíduos gerados tanto pela filtração lenta quanto pelas demais tecnologias que não utilizam coagulação química é, via de regra, muito pequena, tendo como fonte geradora apenas o processo de lavagem dos filtros.

3.10.1.2 - TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO COM COAGULAÇÃO QUÍMICA

Os processos de coagulação química são comumente inclusos em estações de tratamento de água para promover a agregação de partículas pequenas em partículas maiores que podem ser removidas por sedimentação e/ou filtração. Portanto, pode-se afirmar que a coagulação química desempenha papel importantíssimo, pois dela depende a eficiência das operações subseqüentes, com destaque à filtração, embora a floculação e a sedimentação também sejam muito influenciadas pela coagulação.

A operação de um sistema de tratamento com coagulação química deve ser realizada por pessoal qualificado, pois exige a execução de testes em laboratório que permitam conhecer o mecanismo de coagulação adequado a cada tecnologia de tratamento.

3.10.1.2.1 - FILTRAÇÃO EM LINHA

O processo de filtração em linha ou contato é composto por coagulação química seguido de filtração. Ela é indicada quando a água bruta a ser tratada possui turbidez e cor baixa e, freqüentemente, apresenta carreira de filtração menor que as verificadas na filtração direta e tratamento convencional. Os lodos gerados provem do processo de coagulação química e é retido nas unidades de filtração, podendo ser encaminhado para o tratamento e disposição final, através do adequado manejo da água de lavagem de filtros. Como geralmente são adicionadas pequenas quantidades de coagulante, o volume de lodo gerado na filtração em linha é também menor, quando comparado à filtração direta e tratamento convencional. A Figura 3.19 apresentada a seguir, exemplifica um processo de filtração em linha.

Embora os custos de implantação e operação e manutenção sejam baixos, o processo de filtração em linha não é indicado para os casos em que a água bruta possa sofrer mudanças bruscas na qualidade, como por exemplo, sistemas que captam água proveniente de rios onde, em épocas de chuva, podem ocorrer grandes variações de turbidez.

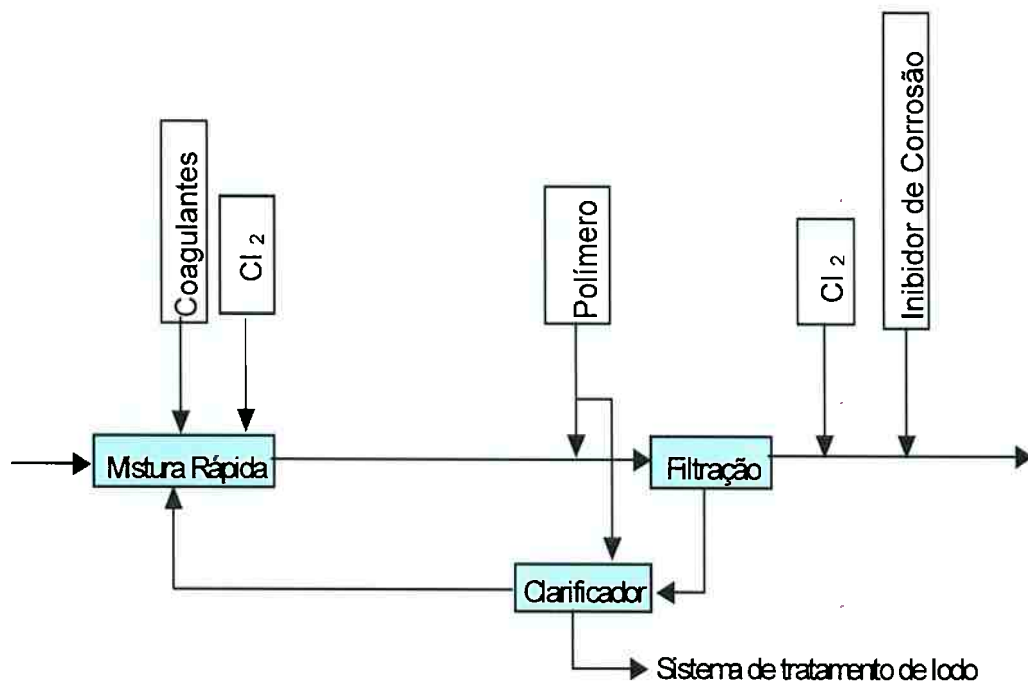


Figura 3.19 - Processo de Filtração em linha ou contato (KAWAMURA, 1991)

3.10.1.2.2 - FILTRAÇÃO DIRETA

A filtração direta é um processo que exclui a sedimentação e no qual a água quimicamente coagulada, podendo posteriormente ser floculada ou não, é encaminhada diretamente para os filtros rápidos (AZEVEDO NETTO, 1987). No entanto, devem ser removidas não só as impurezas que causam a cor e a turbidez, como também os resíduos dos produtos químicos que são adicionados à água em seu processo de potabilização.

A utilização desta tecnologia está limitada as variações na qualidade da água bruta afluyente ao sistema (relativamente limpa), bem como as baixas dosagens de produtos químicos que devem ser empregadas.

Em Seminário específico sobre este assunto realizado pela AWWA

(KAWAMURA, 1991) no estado da Califórnia (EUA), foram apresentadas as seguintes indicações sobre a qualidade da água:

- cor e turbidez baixas a moderadas, considerando-se baixos a moderados os valores que podem ser removidos com quantidades muito pequenas de coagulantes, produzindo assim menor quantidade de lodo;
- NMP (número mais provável) de coliformes inferior a 90 por 100 mL;
- Ausência de quantidades significativas de algas do gênero diatomáceas e de fibras de papel.

É importante ressaltar que, seja qual for a tecnologia de tratamento de água empregada, é preciso realizar ensaios de coagulação em laboratório que validem o processo almejado, verificando o efeito dos reagentes e as dosagens necessárias que, neste caso, não podem ser elevadas.

As instalações de filtração direta sempre compreendem uma unidade de mistura rápida, onde se dá a coagulação e, freqüentemente, incluem um floculador (com 10 a 20 minutos de detenção) ou um tanque de contato com permanência de uma hora.

A necessidade dessas unidades e a determinação da taxa de filtração, bem como a de outros parâmetros pertinentes ao processo, devem ser feitos em uma instalação piloto. A Figura 3.20 apresenta um processo de filtração direta.

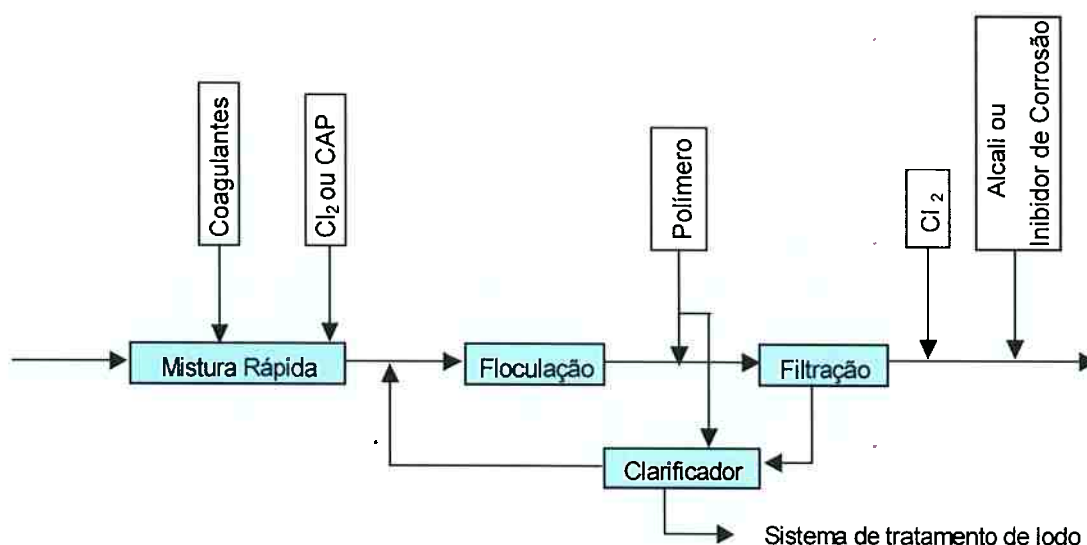


Figura 3.20 - Processo de Filtração Direta (KAWAMURA, 1991)

A operação deste tipo de estação também requer grande atenção. Embora os custos com implantação e operação e manutenção também sejam baixos, o processo de filtração direta permite a obtenção de carreiras de filtração (tempo de operação dos filtros) maiores que a filtração em linha, mas menores que o tratamento convencional. A geração de lodo também é menor que a do tratamento convencional, pois são requeridas pequenas dosagens de coagulante.

a) Vantagens da filtração direta:

- estações mais compactas;
- custo de construção 15 a 35 % menor do que o custo das estações convencionais;
- despesas menores com reagentes;
- menor produção de lodo.

b) Desvantagens da filtração direta:

- aplicabilidade limitada e muito dependente das qualidades da água

bruta e da manutenção da sua qualidade ao longo do tempo;

- mais sensível às variações da qualidade da água exigindo operação mais cuidadosa e operadores mais hábeis;
- lavagem mais freqüente dos filtros e maior gasto de água para lavagem;
- menor flexibilidade do processo.

É muito importante considerar na fase de projeto o que, no futuro, poderá ocorrer com o manancial (hipótese de degradação progressiva). Em muitos casos, projeta-se uma estação de tratamento completa construindo-se inicialmente apenas as unidades necessárias para a filtração direta.

3.10.1.2.2.1 - FILTRAÇÃO DIRETA ASCENDENTE

A idéia da filtração ascendente é relativamente antiga, tendo sido atribuída ao médico italiano Porzio, por volta de 1685, a primeira menção ao uso de filtros com fluxo ascendente para o tratamento de água. Acredita-se que a primeira instalação municipal de filtração ascendente foi construída na cidade de Greenock, Escócia por volta de 1827, com as unidades funcionando tanto no sentido descende como no ascendente.

Porém, a filtração ascendente só passou a ser difundida a partir da metade do século 20 na Europa, na então União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) e na Holanda. A partir de 1953 foram edificadas as estações de tratamento de água empregando esta tecnologia em cidades tais como Moscou, Leningrado, Cheliabinsk, Gorki, Kiev, Rostov, dentre outras, mostrando a importância que os soviéticos deram a filtração ascendente, denominada "Clarificação de Contato".

No Brasil, esta tecnologia foi introduzida a partir dos anos sessenta pelo Engenheiro Bernardo Grimplasht e, posteriormente, recebeu atenção especial por parte do Professor Azevedo Netto. Tal tecnologia foi também estudada pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP, a partir dos anos setenta, tendo sido aprimorada e utilizada em muitas comunidades de diferentes regiões do Brasil, onde estima-se existam cerca de 300 sistemas de abastecimento de água em que o tratamento é realizado com êxito pela filtração direta ascendente (DI BERNARDO, 1993).

A Figura 3.21 apresenta algumas possíveis variantes da tecnologia da filtração direta ascendente.

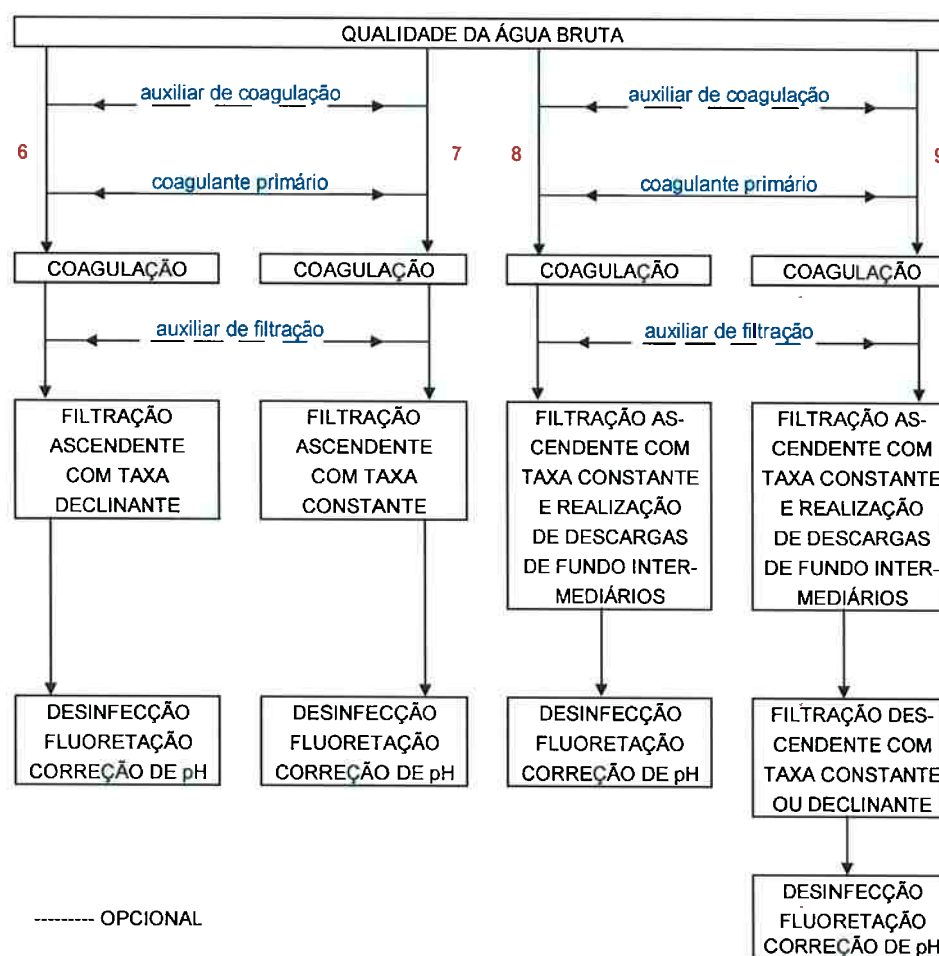


Figura 3.21 - Variantes da tecnologia de Filtração Direta Ascendente (DI BERNARDO, 1993)

A Tabela 3.11 apresenta os parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para a filtração direta ascendente.

Tabela 3.11 - Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para a Filtração Direta Ascendente (DI BERNARDO, 1993)

DISCRIMINAÇÃO	TECNOLOGIA DE TRATAMENTO			
	6	7	8	9
Características da Água Bruta				
- Turbidez (uT)	20	20	100	200
- Cor Verdadeira (uH)	20	20	100	150
- Ferro total (mg Fe/L)	2,5	2,5	15	15
- Manganês (mg Mn/L)	0,2	0,2	1,5	2,5
- pH	5 - 9	5 - 9	5 - 9	5 - 9
- DBO ₅ (mg/L)	5,0	5,0	5,0	10,0
- NMP colif. totais/100 mL	2500	2500	5000	20000
- NMP colif. fecais/100mL	500	500	1000	5000
- Carbono orgân. total (mg/L)	2,0	2,0	3,0	5,0
- Densidade algal (UPA/mL)	500	500	2500	5000
- Substâncias potencialmente prejudiciais à saúde pública	mesmos valores exigidos para a Água de Classe 2 estipulados pela Resolução CONAMA número 20/1986			
Parâmetros de Projeto e Operação				
- Taxa de filt. ascend. (m/d)	200 (*)	240	240	300
- Taxa de filt. descend. (m/d)	"---"	"---"	"---"	400
- Descargas de fundo intermed.	(**)	(**)	(***)	(***)
- Mecanismo de coagulação	adsorção - neutralização de cargas			

(*) a taxa média de filtração é limitada a 200 m/d e, a máxima, a 300 m/d;

(**) deve ser realizada uma, pelo menos, antes da lavagem do filtro; se a operação for qualificada, pode-se executar até quatro descargas de fundo em cada filtro, se houver entrada de água na interface pedregulho-areia;

(***) o número de descargas intermediárias durante a carreira de filtração, no filtro de escoamento ascendente, dependerá da qualidade da água bruta, recomendando-se, no mínimo, 4 descargas por dia em cada filtro;

3.10.1.2.2.2 - FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE

A filtração direta descendente passou a merecer maior atenção por parte dos pesquisadores a partir dos anos setenta. Instalações de grande porte foram construídas nos EUA e Canadá sendo que, em Los Angeles, foi edificado um sistema com vazão variando entre 18 e 27 m³/s.

No Brasil, existem vários sistemas de filtração direta descendente operando em todo país, podendo-se citar como exemplo as ETA's Rio Descoberto em Brasília (vazão máxima de 6,0 m³/s) e Carapina em Vitória (vazão máxima de 1,5 m³/s), dentre outras.

Os principais fatores que influem no desempenho desta tecnologia são a qualidade da água bruta, coagulação e produtos químicos, mistura rápida, pré-floculação, meio filtrante e método de operação dos filtros.

Embora esta tecnologia requeira doses de coagulantes normalmente menores das que são utilizadas no tratamento convencional, dependendo da qualidade da água bruta e da água tratada almejada, a coagulação pode ser realizada através do uso de um coagulante a base de sal de alumínio ou de ferro. Em alguns casos, também podem ser utilizados polímeros como auxiliares de coagulação, floculação ou filtração. A Figura 3.22 apresenta as variantes da tecnologia da filtração direta descendente. Em função do tamanho e da distribuição de tamanhos das partículas presentes na água bruta, das características do meio filtrante, da taxa de filtração, da carga hidráulica disponível, etc., pode ou não ser necessária a floculação.

No entanto, algumas características como gradiente de velocidade e

tempo de agitação, comumente diferem daquelas empregadas no processo de floculação de água que será submetida à sedimentação. Por este motivo, alguns autores referem-se a esta etapa como pré-floculação em um sistema de filtração direta descendente.

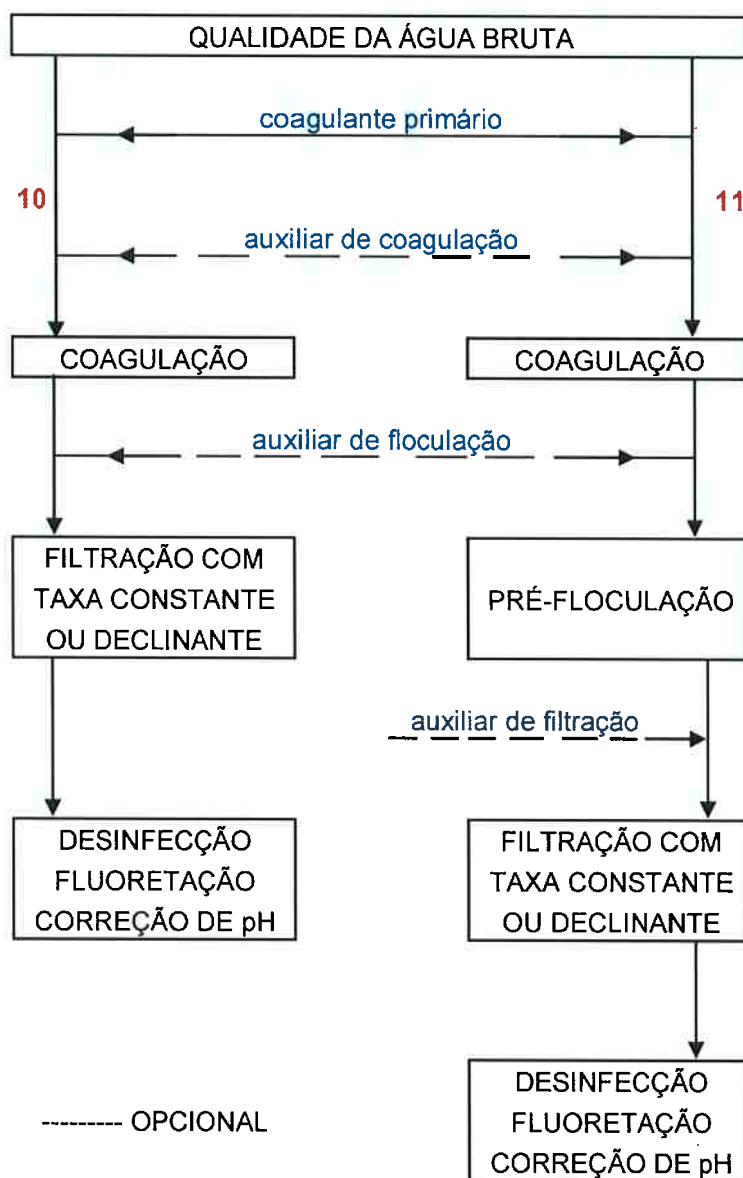


Figura 3.22 - Variantes da tecnologia de Filtração Direta Descendente (DI BERNARDO, 1993)

A Tabela 3.12 apresenta os principais parâmetros de qualidade e projeto sugeridos para esta tecnologia. Entretanto, a aplicação de uma determinada tecnologia depende da realização de pesquisas experimentais em escala piloto para a obtenção dos parâmetros de projeto e operação.

Tabela 3.12 - Parâmetros de qualidade da água bruta e de projeto (máximos) sugeridos para a Filtração Direta Descendente (DI BERNARDO, 1993)

DISCRIMINAÇÃO	TECNOLOGIA DE TRATAMENTO	
	10	11
Características da Água Bruta		
- Turbidez (uT)	25	50
- Cor Verdadeira (uH)	25	50
- pH	5 - 9	5 - 9
- DBO ₅ (mg/L)	5,0	5,0
- NMP colif. totais/100 mL	2500	5000
- NMP colif. fecais/100mL	500	1000
- Carbono orgân. total (mg/L)	1,0	2,5
- Densidade algal (UPA/mL)	500	1000
- Substâncias potencialmente prejudiciais à saúde pública	mesmos valores exigidos para a Água de Classe 2 estipulados pela Resolução CONAMA número 20/1986	
Parâmetros de Projeto e Operação		
- Taxa de filtração (m/d)	600 (*)	600 (*)
- Pré-floculação		400
- gradiente de velocidade (s ⁻¹)	"---"	50 - 200 (**)
- tempo de agitação (s)	"---"	200 - 900 (***)
- Mecanismo de coagulação	adsorção - neutralização de cargas	

(*) dependendo da qualidade da água bruta e das características do meio filtrante; no caso da filtração com taxa declinante, a taxa mínima também poderia ser limitada a 600 m/d; comumente, são utilizados valores entre 200 e 400 m/d.

(**) depende da qualidade da água bruta e uso de auxiliar de floculação

(***) depende da qualidade da água bruta, tipo de coagulante primário, uso de auxiliar de coagulação ou floculação e gradiente de velocidade.

3.10.1.2.3 - TRATAMENTO CONVENCIONAL COMPLETO

A poluição e contaminação decorrentes de atividades desenvolvidas pelo ser humano, via de regra, têm provocado a degradação da qualidade da água dos recursos hídricos que, embora legalmente protegido, vem sofrendo constantes agressões decorrentes do lançamento de águas residuárias sanitárias e industriais.

No tratamento convencional completo, a água é submetida à coagulação, floculação, sedimentação e filtração antes do condicionamento final para posterior distribuição, conforme apresentado na Figura 3.23.

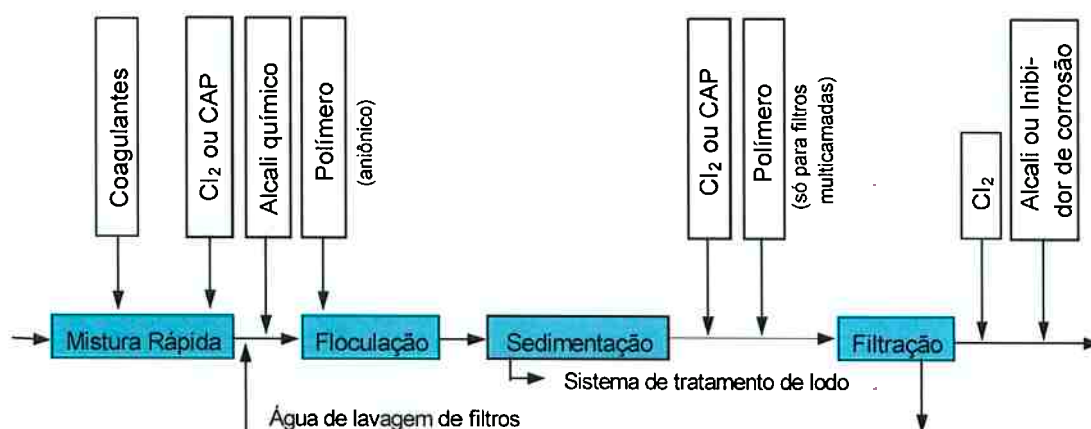


Figura 3.23 - Processo de Tratamento de Água Convencional (KAWAMURA, 1991)

A idéia de preservação dos corpos d'água tem implicação direta no custo com tratamento. Quanto pior for a qualidade da água bruta a ser tratada, maior será o consumo de produtos químicos empregados podendo, em alguns casos, exigir diferentes níveis de sofisticação, como por exemplo, a adição de carvão ativado em pó (CAP) para a remoção de compostos causadores de gosto e odor, a utilização de ozônio como agente oxidante

seguido de leitos adsorvedores de carvão ativado granular (CAG), etc.. A Figura 3.24 apresenta genericamente em forma de diagrama de blocos, um processo de tratamento convencional completo.

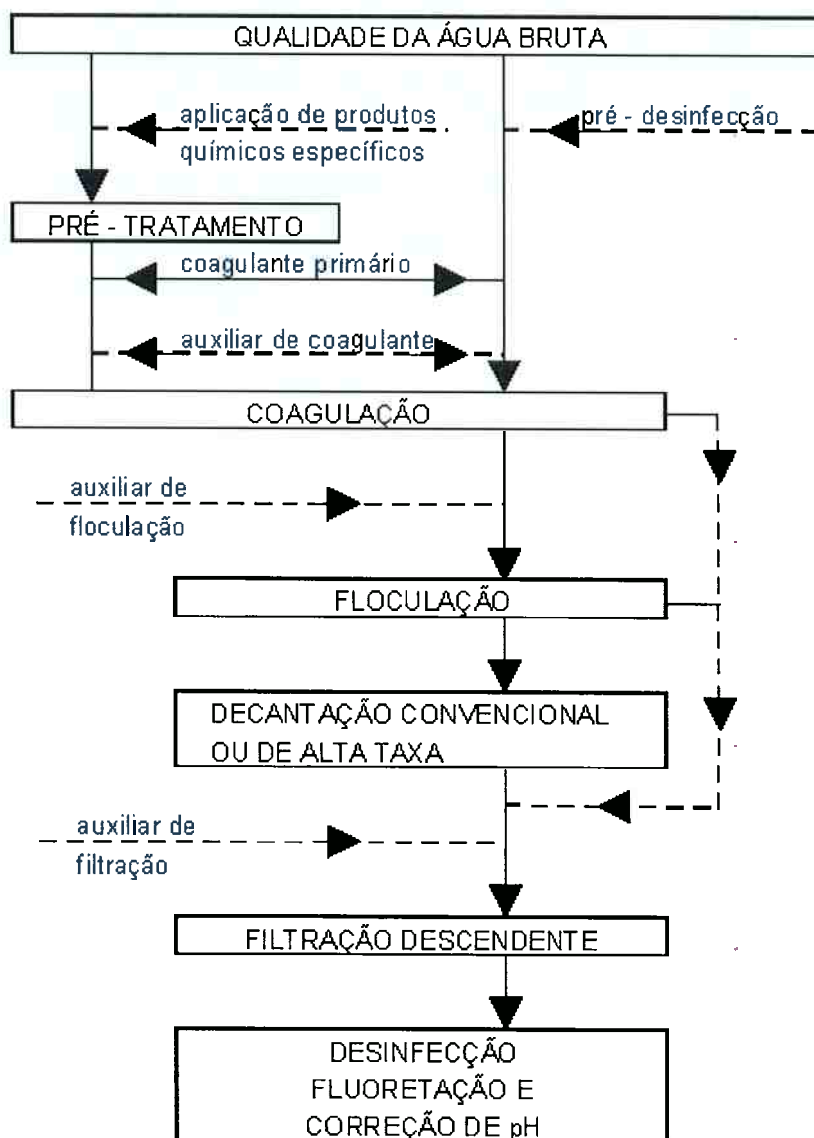


Figura 3.24 - Tecnologia de Tratamento Convencional Completo (DI BERNARDO, 1993)

KAWAMURA (1991) propõe a adoção de dois esquemas modificados para o processo de tratamento de água convencional. As versões

modificadas são a filtração em dois estágios e o processo de tratamento de água completo de alto nível, conforme apresentado nas Figuras 3.25 e 3.26 respectivamente.

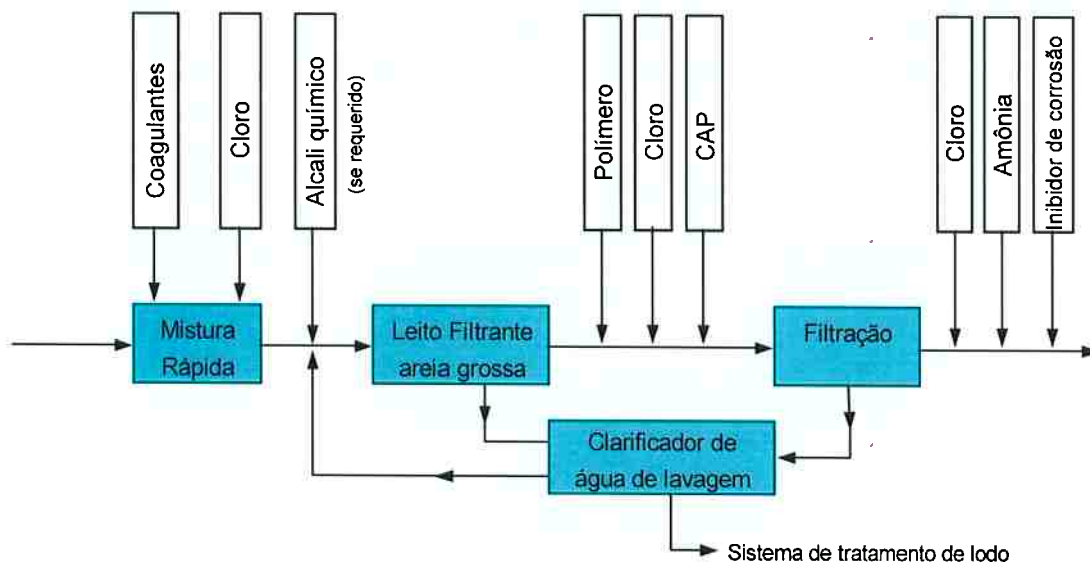


Figura 3.25 – Filtração em dois estágios (KAWAMURA, 1991)

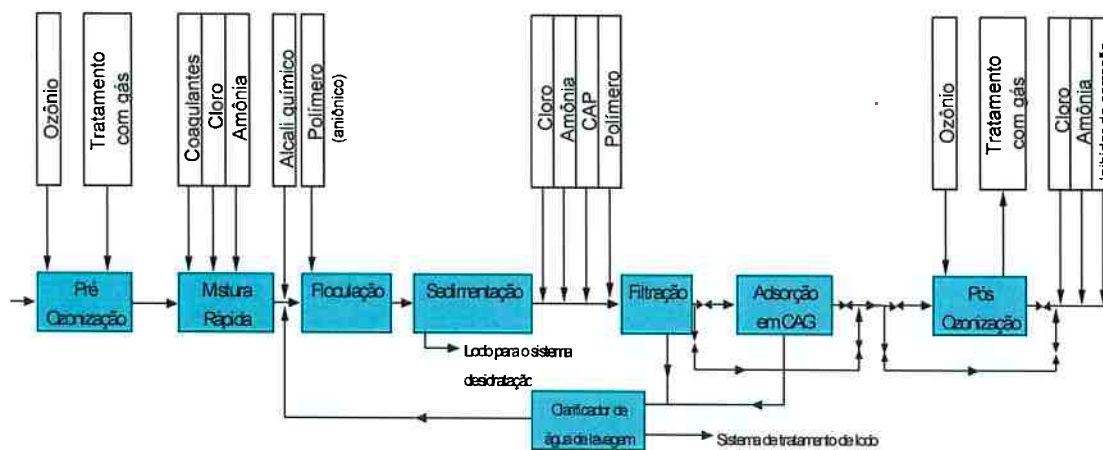


Figura 3.26 – Processo de Tratamento de Água Completo de Alto Nível (KAWAMURA, 1991)

Com relação às tecnologias de tratamento apresentadas, KAWAMURA (1991) também propõe que a escolha do processo seja

baseada na qualidade da água bruta a ser tratada, conforme apresentado na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Qualidade da água bruta x processo de tratamento básico (KAWAMURA, 1991)

	Convencional Completo	Filtração em dois Estágios	Filtração Direta	Filtração Em Linha
Turbidez (UNT)	< 5000	< 50	< 15	< 5
Cor (aparente)	< 3000	< 50	< 20	< 15
Coliforme (#/100mL)	< 10 ⁷	< 10 ⁵	< 10 ³	< 10 ³
Algas (UPA/mL)	< 10 ⁵	< 5 x 10 ³	< 5 x 10 ²	< 10 ²
Fibra de Amianto (#/mL)	< 10 ¹⁰	< 10 ⁸	< 10 ⁷	< 10 ⁷
Gosto e Odor (TON)	< 30	< 10	< 3	< 3

Notas:

- (1) Os critérios mostram uma condição geral. Exceções podem ocorrer sobre certas condições e estudos piloto devem ser usados para avaliar a sua viabilidade.
- (2) Filtração lenta em areia é aplicada em casos onde a qualidade da água bruta é aceitável para a filtração direta.
- (3) Se a turbidez da água bruta exceder 1000 UNT, a pré-sedimentação é requerida para todos os processos de tratamentos completos convencionais, de forma a garantir a qualidade da água filtrada.

3.10.2 – EFICÁCIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA NA REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS

Com os progressivos avanços da Organização Mundial da Saúde (OMS) no provisionamento de diretrizes para água de abastecimento em $1,0\mu\text{g/L}$ para microcistina-LR (MYC-LR) e uma proposta de diretriz para $1\mu\text{g/L}$ para cilindrospermopsina (CYL), estratégias eficientes de tratamento tornam-se cada vez mais necessárias para preservar a saúde dos consumidores (RODRÍGUEZ, 2007).

A escolha dos processos unitários de tratamento de água mais adequados para remoção de cianotoxinas devem, via de regra, sempre ser precedidos de outras tecnologias de pré-tratamento realizadas nos cursos d'água em áreas próximas das zonas de captação. A escolha de técnicas de tratamento como filtração em peneiras, filtração dinâmica ou barreiras de contenção da movimentação de escumas de cianobactérias tem sido cada vez mais utilizadas. Quando a eficácia de um processo de tratamento de água para remoção de cianotoxinas é avaliada, surge uma série de problemas relacionados com a remoção de substâncias dissolvidas ou em suspensão. As cianotoxinas são produzidas dentro das células de cianobactérias e, portanto, a remoção dessas toxinas envolve medidas para destruí-las ou evitá-las. As cianotoxinas também são totalmente solúveis em água, sendo que medidas para sua remediação envolvem o uso de produtos químicos que reduzam a sua toxicidade ou as removam completamente da água destinada ao abastecimento público (HÖGER, 2003).

A maioria dos estudos, especialmente os mais recentes, teve que

contar com medidas relativamente brutas em termos de acuracidade da toxicidade, em virtude de novos métodos analíticos específicos não estarem disponíveis. Os heptapeptídeos cíclicos têm sido o foco da maior parte dos estudos, mas alguns trabalhos sobre a remoção de saxitoxinas e anatoxina-a (ANTX) também estão sendo desenvolvidos.

O tratamento oxidativo de cianotoxinas tem sido reportado como mais eficiente na destruição dessas toxinas.

A ozonização associada ao carvão ativado é relatada como a melhor opção de tratamento para microcistinas, ao contrário do tratamento convencional (floculação / filtração / cloração) (HIMBERG et al., 1989).

A literatura existente sobre a oxidação de cianotoxinas é dominada pela MYC-LR (HITZFELD et al., 2000), com poucos estudos sobre CYN e ANTX.

Estudos dos efeitos na qualidade da água associada à remoção de cianotoxinas tem focado a relevância do pH, concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e ponto de aplicação de oxidante na estação de tratamento (ACERO et al., 2005; HÖGER et al., 2002; ROSITANO et al., 2001).

Os trabalhos atualmente realizados comparando oxidantes têm focado, principalmente, o percentual de oxidação de toxinas para uma determinada dose de oxidante ou o nível residual de oxidante para a oxidação completa de toxinas (RODRÍGUEZ, 2007).

Rodríguez (2007) avaliou diferentes corpos d'água e suas especificidades em termos de qualidade de água bruta, bem com as respectivas estações de tratamento e constatou que a eficiência de

processos oxidativos na destruição de toxinas depende do consumo de oxidantes pela água bruta, e não podem ser aplicados a outras águas.

Apesar de fontes diferirem na qualidade da água, outros grupos de pesquisa tiveram as mesmas conclusões no que tange ao tratamento oxidativo de cianotoxinas.

Rositano et al. (2001) verificou que MYC-LR foi mais susceptível à oxidação por ozônio que ANTX, fato também constatado por Keijola et al. (1988). Farwell et al. (1993) e Hall et al. (2000) concluíram que a dose de oxidante necessária para oxidação de MYC-LR decrescia na seguinte ordem: dióxido de cloro > permanganato > ozônio.

Segundo Nicholson et al. (1994), o cloro foi muito mais eficiente que a cloramina na oxidação de MYC-LR.

Hall et al. (2000) observou que o permanganato foi mais eficiente que o ozônio na oxidação de ANTX dissolvida.

Os mecanismos de reação e produtos conhecidos têm-se limitado principalmente à MYC-LR.

Lawton e Robertson (1999) apresentaram uma visão geral sobre o esquema potencial de reação para MYC-LR pelo ozônio, permanganato e cloro. Tsuji et al. (1997) encontrou dihidroxi-MYC-LR como subproduto da cloração de MYC-LR, que é de baixa toxicidade.

Banker et al. (2001) encontraram produtos da cloração de CYN (ataque sobre a parte uracila da molécula) que apresentaram menor toxicidade em bioensaios com camundongos que a substância original.

Senogles-Derham et al. (2003) concluíram que trihalometanos (THM's) e ácidos haloacéticos (HAA's) formados a partir da cloração de

MYC-LR e CYL estavam abaixo dos níveis recomendados pelas diretrizes para água de abastecimento. Produtos atóxicos da oxidação de microcistina têm sido obtidos após o tratamento com ozônio (HÖGER, 2003), e com dióxido de cloro (KULL et al., 2004, 2006).

Acero et al. (2005) observou que um aumento de pH teve um efeito negativo sobre a taxa de oxidação de MYC-LR, enquanto que a taxa máxima de oxidação para CYN foi encontrada em pH 7.

Rodríguez et al. (2007b) concluiu que a cloração foi a opção mais adequada para a oxidação de MYC-LR e CYL durante o tratamento de água para abastecimento, o mesmo não ocorrendo em relação à ANTX, considerando que a sua oxidação pelo cloro é muito lenta.

Segundo Rodríguez (2007b), o ozônio foi o oxidante que apresentou melhor eficiência na oxidação de MYC-LR, seguido do permanganato e cloro. O ozônio também foi a melhor opção para oxidação de CYL, seguido do cloro, e com pobre oxidação pelo permanganato.

Ozônio foi melhor oxidante para oxidação de ANTX, seguido de perto pelo permanganato e com mínima oxidação pelo cloro.

A consequência negativa da utilização de cloro para os propósitos da oxidação está na formação de THM's, decorrente de sua reação com a matéria orgânica natural (MON) presente na água bruta que, por sua vez, é dependente da dose de cloro, características e concentração da MON e do tempo de contato entre ambos.

3.10.2.1 – COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO, FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO, E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Coagulação ou floculação envolve a agregação de pequenas partículas em partículas maiores usando produtos químicos como cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato de alumínio e/ou polímeros orgânicos ou inorgânicos sintéticos.

A coagulação pode ser um método eficiente para eliminação de células de cianobactérias da água, porém cianotoxinas solúveis não são muito bem removidas por este método (JAMES, 1991 apud ROSITANO, 1994). A eficiência na remoção de cianobactérias é dependente da otimização da dosagem de químicos e do pH de coagulação (MOUCHET, 1998). No entanto, a coagulação também pode causar um problema adicional como a lise de células de cianobactérias, liberando as toxinas para a fase líquida (JAMES, 1991).

Quando a flotação por ar dissolvido (FAD) é empregada, é importante considerar que diferentes espécies de cianobactérias podem comportar-se diferentemente dependendo de suas propriedades físicas: em uma estação de FAD na Bélgica *Microcystis* foi removida com eficiência de 40 – 80%, *Anabaena* de 90 – 100%, mas *Planktotrix* somente de 30% (DRIKAS, 1994).

Como o processo de tratamento convencional usualmente envolve uma combinação desses processos, a maioria das pesquisas tem focado o efeito da coagulação/floculação combinado com outros métodos. Em um desses trabalhos, toxinas isoladas de material algal foram submetidas: 1) filtração em carvão ativado; 2) pré-cloração, floculação com FeCl_3 , sedimentação,

filtração em areia, e filtração em carvão ativado; 3) pré-alcalinização com hidróxido de cálcio (cal), floculação com FeCl_3 , cloração e filtração em carvão ativado (HOFFMANN, 1976). A toxicidade dessas amostras foi então testada através da realização de bioensaios em camundongos.

Cloração, floculação e filtração em areia foram totalmente ineficientes na destruição de toxinas. Somente no último estágio, com o uso de carvão ativado em pó (PAC), nas proporções de 1:10 e 1:100 (toxina : carvão ativado), foram removidas concentrações de cianotoxinas de $3\mu\text{g/mL}$ para abaixo dos níveis tóxicos.

Estudos usando 50mg de cianobactérias liofilizadas também mostraram que a floculação, filtração e cloração convencionais não foram eficientes na eliminação de cianotoxinas: Análises em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) mostraram uma redução de toxinas de somente 34% (KEIJOLA, 1988 apud HIMBERG, 1989). Somente a inclusão de uma etapa no tratamento com carvão ativado resultou em 100% de remoção de toxinas da fase líquida.

3.10.2.2 – FILTRAÇÃO RÁPIDA E FILTRAÇÃO LENTA

A performance da filtração rápida, uma tecnologia comumente aplicada após a coagulação para remoção de flocos, não remove eficientemente células de cianobactérias (LEPISTÖ, 1996 apud STEFFENSEN, 1994). O Tratamento Convencional requer a retro-lavagem regular dos filtros, mas se esse o procedimento de lavagem for efetuado inadequadamente, lise de cianobactérias sobre os filtros podem provocar um aumento de toxinas na água. Infelizmente, a filtração lenta por si só não propicia uma substancial

redução de toxicidade, sendo que o bloqueamento com conseqüente sobrecarga do meio filtrante deve ser avaliado.

3.10.2.3 – CLORAÇÃO

Uma vez removidas as cianobactérias da água, as cianotoxinas solubilizadas são potencialmente suscetíveis à oxidação por desinfetantes. Várias substâncias têm sido testadas com este propósito no tratamento de água para abastecimento (CHORUS, 1999).

Alguns trabalhos científicos têm reportado que doses substanciais de cloro ($5\text{mg Cl}_2/\text{L}$) foram insuficientes na destruição da toxicidade proveniente de extratos de algas, conforme mensurado em bioensaios com camundongos (HOFFMAN, 1976). De forma semelhante, processos de tratamento combinados com a inclusão de $0,5\text{mg Cl}_2/\text{L}$ de cloro também se mostraram ineficientes, sugerindo uma baixa contribuição do processo de cloração (KEIJOLA ET al., 1988; HIMBERG et al., 1989).

Similarmente, Lambert et al. (1996) verificou que a cloração promoveu redução inexpressiva de níveis de microcistina (MYC) variando entre $0,3 - 0,5\text{ mg MYC/L}$ no tratamento de água. Neste estudo, o cloro pode ter sido rapidamente consumido por altas concentrações de matéria orgânica presentes na água bruta, há níveis insuficientes para a remoção de MYC.

Nickolson et al. (1994) mostrou que a cloração pode ser muito efetiva na destruição de MYC-LR e Nodularina sobre condições adequadas de tratamento, como por exemplo, cloro residual livre de $0,5\text{mg Cl}_2/\text{L}$, após tempo de contato de 30 minutos e $\text{pH}<8$.

Segundo Carlile (1994), a cloração não é um processo eficiente para a

destruição de cianotoxinas, e sua eficiência depende dos compostos de cloro e da concentração utilizada. Cloro aquoso e hipoclorito de cálcio, em concentração $\geq 1,0\text{mg/L}$, remove mais de 95% de microcistina ou nodularina que o hipoclorito de sódio na mesma dose ou cloraminas (40 - 80% de remoção). Um residual de cloro próxima a $0,5\text{mg Cl}_2/\text{L}$ deve estar presente após 30 minutos de tempo de contato, para garantir a completa destruição de peptídeos cíclicos (NICHOLSON, 1997).

A toxicidade aguda pode ser observada através da realização de bioensaios em camundongos, onde foi detectado um dano progressivo em animais. Essa toxicidade subaguda pode estar relacionada com a remoção incompleta de toxinas ou com a formação de subprodutos do processo de cloração, podendo também implicar em toxicidade (ROSITANO, 1995).

Nicholson et al. (1994) e Carlile (1994), constataram em seus experimentos que a remoção de ANTX por cloração é insignificante.

Rositano e Nicholson (1994) mostraram que doses de cloro iguais a $15\text{mg Cl}_2/\text{L}$ em pH 7 e 30 minutos de tempo de contato removeram somente 16% de ANTX. Em contrapartida, concentrações de CYL da ordem de 20 - $24\mu\text{g/L}$ foram eficientemente oxidadas por $4\text{mg Cl}_2/\text{L}$ de cloro em pH 7,2 - 7,4.

Portanto, pode-se concluir que a efetividade do cloro na redução de concentrações de MYC-LR é muito dependente do pH, concentração de residual na forma de cloro livre e tempo de contato.

No processo de tratamento, a cloração utilizada de forma adequada, associando tempo de contato estendido e concentração de cloro residual livre, pode facilmente degradar MYC. O monitoramento deste efeito é muito

importante.

3.10.2.4 – PERMANGANATO DE POTÁSSIO

A reação do permanganato com os sítios funcionais de moléculas de cianotoxinas ainda não foi bem caracterizado (CARUS, 2001). O permanganato de potássio reage rapidamente com duplas e triplas ligações carbono-carbono, bem como com grupos funcionais aldeído, álcool e cetona.

A reação principal ocorre com duplas ligações doando oxigênio, mas pode abstrair íons hidreto, elétrons e átomos de hidrogênio (STEWART, 1964).

Chen et al.(2005) observou que o permanganato, utilizado como pré-oxidante, pode exercer um efeito positivo na remoção de células de algas durante o processo de tratamento, promovendo a agregação das células desses microrganismos, sendo que este fenômeno torna-se mais significativo com a existência de dureza causada pelo íon cálcio.

Rositano (1996), verificou que 1,0 mg KMnO_4/L de permanganato removeu 95% de MYC-LR em 30 minutos.

Entretanto, na presença de células vivas intactas a remoção foi baixa, sugerindo que o permanganato não consegue efetivamente penetrá-las ou mesmo promover a sua “lise”, não entrando, desta forma, em contato com a toxina.

Hart e Slott (1993) fizeram observação similar para a remoção de MYC-LR dissolvida e ANTX, mencionando a mesma limitação no tratamento de células de *Microcystis*. O permanganato causou a “lise” celular com liberação de MYC-LR para fase líquida. Essa constatação experimental pode

ter sido influenciada pelo tempo de contato, muito maior que o utilizado por Rositano (1996).

3.10.2.5 – LUZ

As microcistinas tem-se mostrado muito estáveis sobre a luz solar natural (TSUJI, 1994).

Entretanto, a luz ultravioleta (UV) em torno da máxima absorção de MYC-LR e microcistina-RR (MYC-RR), rapidamente as decompõem. O processo de fotocatalise utilizando TiO_2 e radiação UV também decompõem MYC-LR, MYC-YR, e MYC-YA, com meia-vida de menos de 5 minutos (SHEPHARD, 1998). A eficiência desse processo é largamente dependente da quantidade de matéria orgânica presente na água bruta (SHEPHARD, 1998).

3.10.2.6 – PROCESSOS DE MEMBRANA

Microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) são tecnologias que tem emergido nos últimos anos, não tendo sido, conseqüentemente, completamente investigada a sua eficiência nas células ou toxinas de cianobactérias. Um estudo mostrou que ambos UF e MF podem ser muito eficientes (>98%) na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* (CHOW, 1997). Um importante a ser considerado em relação à filtração, é a lise de células. No caso do estudo acima citado, algum dano às células pode ser observado, mas as toxinas não foram detectadas no efluente filtrado. UF também foi efetivo na redução e nível de microcistina e nodularina no efluente filtrado, sendo que isto pode ser esperado de uma membrana com

peso molecular muito baixo e interrupção do tamanho do poro (membrana de nanofiltração) (MUNTISOV, 1996).

3.10.2.7 – OZONIZAÇÃO

Na Europa e América do Norte, a ozonização tem sido primariamente utilizada para o propósito de desinfecção ou para remover cor e/ou odor (LANGLAIS, 1991).

O ozônio foi primeiramente usado no início do processo de tratamento de água com o objetivo de inativar viroses e bactérias. Embora, recentemente, várias estações tenham incluído dois estágios de tratamento com ozônio, algumas com pré e inter-ozonização, inter e pós-ozonização, ou com pré e pós-ozonização.

Na água, dois caminhos para oxidação de poluentes orgânicos têm sido descritos para o ozônio (LANGLAIS, 1991): o ataque direto por moléculas de ozônio via ciclo-adição ou reação eletrofílica e o ataque direto por radicais livres ($\cdot\text{OH}$) formados pela decomposição do ozônio.

O mecanismo envolvendo a ciclo-adição na água usualmente resulta na formação de aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, o/ou dióxido de carbono. O ataque eletrofílico pelo ozônio molecular provavelmente ocorre sobre os átomos carregados com carga negativa, como N, P, O, ou nucleofílico C.

O ataque indireto por radicais livres geralmente ocorre via um dos três seguintes caminhos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons, ou adição de radicais.

O ozônio ataca as duplas ligações, sistemas aromáticos ativados e aminas neutras com grande especificidade, enquanto que os radicais livres

(·OH), formados a partir da decomposição do ozônio em meio aquoso, ataca aleatoriamente ligações carbono-hidrogênio em moléculas orgânicas (VON GUTEN, 2003).

Rodríguez (2007) constatou que o ozônio é capaz de oxidar com eficiência microcistina-LR (MYC-LR), cilindrospermopsina (CYL) e anatoxina-a (ANTX), à taxas de reação muito elevadas.

No entanto, a presença de brometos é um limitante para a sua utilização, tendo em vista a possibilidade de formação de subprodutos bromados que podem causar efeitos nocivos à saúde.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - GENERALIDADES

A investigação experimental deste trabalho teve por propósito verificar, em escala de bancada, a eficiência de uma Estação de Tratamento de Água Convencional, em particular da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (SABESP), estação que conta com pré-tratamento composto por oxidação com cloro ou permanganato de potássio e adsorção através do uso de carvão ativado em pó (CAP), para promover a remoção de MYC-LR, cianotoxina mais comumente encontrada no sistema produtor Billings/Guarapiranga, sendo dividida em:

- coleta de organismos fitoplanctônicos na represa Billings, com o auxílio de rede coletora de fitoplâncton com malha de 20 μm , ou diretamente no corpo d'água, para identificação e quantificação das densidades populacionais fitoplanctônicas;
- congelamento e liofilização da massa algal coletada para posterior identificação e quantificação das cianotoxinas presentes;
- determinação da concentração das cianotoxinas presentes por mg de massa sólida liofilizada, através do uso da Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS),
- ressuspensão da massa sólida de cianobactérias obtida através do processo de liofilização, com concentração de cianotoxinas previamente determinada por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a

Espectrômetro de Massas (CG-MS), em aproximadamente 40L de água deionizada ou bruta, submetida a agitação constante;

- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência do cloro (na forma de cloro livre) e do permanganato de potássio, na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência do carvão ativado em pó (origem vegetal), na adsorção de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência da tecnologia de tratamento de água convencional na remoção de MYC-LR, através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade passíveis de serem aplicados nos processos unitários existentes na ETA ABV (SABESP);
- sugerir um procedimento operacional com o objetivo de maximizar a remoção/oxidação de MYC-LR em sistemas de tratamento convencional.

4.2 - A REPRESA GUARAPIRANGA

A bacia hidrográfica da represa Guarapiranga localiza-se na porção sudoeste da RMSP. Abrange de forma parcial os municípios de Cotia, Embu, Juquitiba, São Lourenço da Serra e São Paulo, e a totalidade dos municípios de Embu-Guaçu e Itapeçerica da Serra, conforme pode apresentado na Figura 4.1.

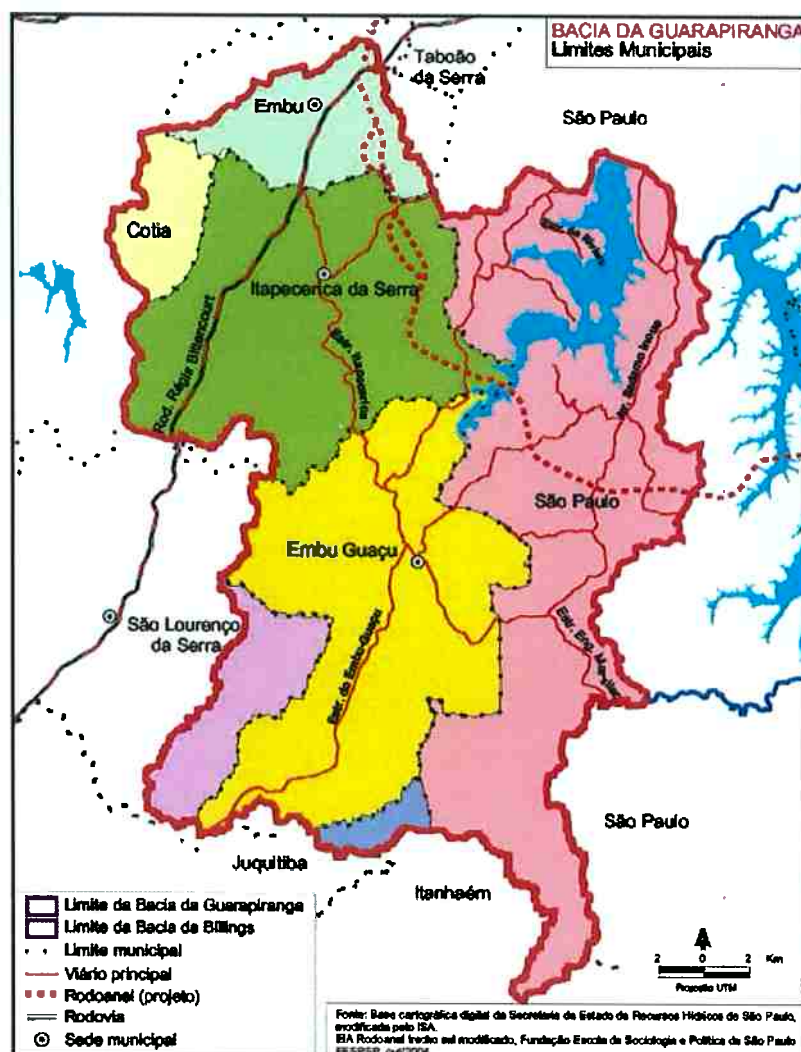


Figura 4.1 - Municípios que compõe o manancial Guarapiranga (ISA, 2005)

Com uma área de drenagem de 63.911 hectares (639km²), a bacia do Guarapiranga constitui atualmente o segundo maior manancial do sistema de abastecimento da RMSP. A produção média de água é de 14,0m³/s para atender cerca de 3,7 milhões de habitantes (20% da população da RMSP).

A represa Guarapiranga tem como principais contribuintes os rios Embu-Mirim, Embu-Guaçu e Parelheiros, além de diversos córregos e cursos d'água (Figura 4.2).

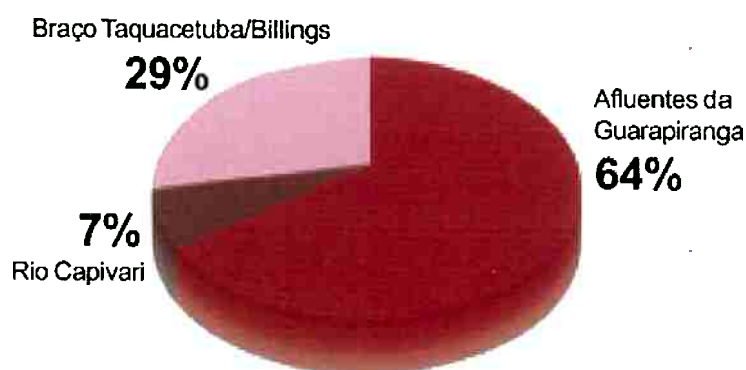


Figura 4.2 - Contribuição dos formadores do sistema Guarapiranga para a produção de água (ISA, 2005)

Construída através do represamento do rio Guarapiranga com o propósito de gerar energia pela Companhia Light & Power (1906 – 1909), a represa Guarapiranga encontra-se seriamente ameaçada pela ocupação urbana desordenada e poluição de suas águas.

Nos últimos vinte anos, a qualidade de suas águas tem apresentado deterioração contínua, devido à introdução de altas cargas orgânicas e de nutrientes, levando-o ao rápido estado de eutrofização com sucessivas ocorrências de florações de algas. A Figura 4.3 apresenta a ocupação

desordenada ocorrendo nas áreas de proteção ambiental da bacia do Guarapiranga.



Figura 4.3 – Ocupação das áreas de proteção de manancial – Represa Guarapiranga (FERNANDES, 1998)

Como consequência do processo de degradação, os problemas de tratabilidade enfrentados pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), incluem episódios intermitentes, porém intensos de gosto e odor, diminuição da produtividade durante a carreira de filtração, aumento da concentração de ferro e manganês solúveis relacionado com a estratificação térmica do reservatório e aumento da concentração de amônia (FERREIRA FILHO, 1996).

Inúmeras ações vêm sendo tomadas no sentido de diminuir a carga orgânica afluyente à represa. No entanto, a situação ora instalada, tem

contribuído de forma significativa para o aumento dos custos com produtos químicos utilizados no processo de tratamento, pois a demanda destes aumenta em função do decréscimo da qualidade da água bruta a ser tratada na ETA ABV.

4.3 - A REPRESA BILLINGS

A Bacia Hidrográfica da Billings ocupa um território de 58.280,32 hectares (582,8km²), localizado na porção sudeste da Região Metropolitana de São Paulo, fazendo limite, a oeste, com a Bacia Hidrográfica da Guarapiranga e, ao sul, com a Serra do Mar. Sua área de drenagem abrange integralmente o município de Rio Grande da Serra e parcialmente os municípios de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo.

A maior parte de suas nascentes localiza-se na porção sul e leste da bacia, próximas ao reverso das escarpas da Serra do Mar, em altitudes máximas em torno dos 900m. A porção oposta da Bacia, norte e oeste, possui uma rede de drenagem bem menor, com cursos d'água curtos e de perfil longitudinal pouco expressivo, onde o desnível topográfico é em média de 50m, da nascente à foz. (CONSÓRCIO HIDROPLAN, 1995).

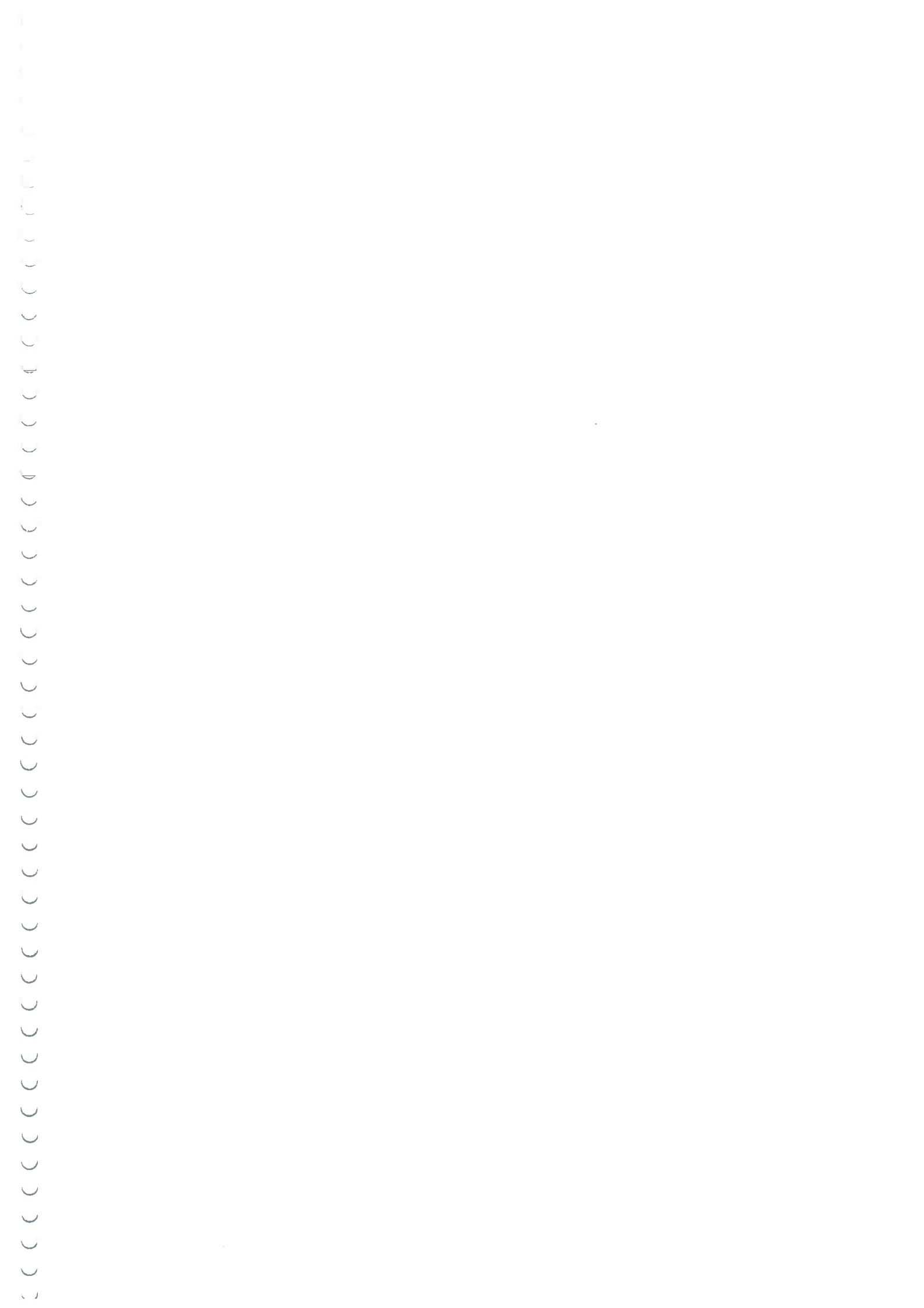
Os principais formadores da Bacia Hidrográfica da Billings (Figura 4.4) são: Rio Grande, ou Jurubatuba; Ribeirão Pires; Rio Pequeno; Rio Pedra Branca; Rio Taquacetuba; Ribeirão Bororé; Ribeirão Cocaia; Ribeirão Guacuri; Córrego Grota Funda e Córrego Alvarenga.

A Bacia Hidrográfica da Billings apresentou, no período de 1989 a 1999, intenso crescimento das áreas ocupadas por usos urbanos em detrimento de outros usos, especialmente Mata Atlântica. Este processo ocorreu através do surgimento de novas ocupações, consolidação da ocupação existente e transformação de áreas rurais em urbanas.

A qualidade da água na represa Billings encontra-se bastante comprometida devido ao bombeamento das águas poluídas dos Rios Tietê e Pinheiros, à ressuspensão dos sedimentos contaminados e à ocupação humana desordenada de sua bacia hidrográfica.

As características da água de um reservatório são resultantes da interação de um complexo conjunto de fatores, alguns de ordem exclusivamente ambiental, relacionados aos ciclos climáticos e à sua dinâmica ecológica, e outros decorrentes das atividades humanas desenvolvidas na bacia hidrográfica formadora do reservatório, que podem gerar fluxos permanentes de cargas poluidoras.

A concentração de poluentes disponíveis no meio líquido decorre tanto de cargas externas, lançadas de forma concentrada diretamente nos reservatórios ou em seus tributários, como também de cargas internas, provenientes dos sedimentos, que interagem permanentemente com o meio líquido, devido, principalmente, ao fenômeno da ressuspensão, resultante da movimentação da água provocada pela ação dos ventos, chuvas ou mudanças de temperatura. Desta forma, mesmo que o despejo de substâncias poluentes seja paralisado completamente em uma determinada represa, a presença de sedimentos acumulados em seu leito ao longo dos



anos em que recebeu cargas de esgotos domésticos e industriais faz com que a mesma possa apresentar elevadas concentrações de substâncias contaminantes por um longo tempo.

As maiores preocupações com a água da represa Billings são a eutrofização, a concentração de metais pesados e a presença de microrganismos patogênicos e algas potencialmente tóxicas.

A eutrofização decorre do aumento da concentração de substâncias que contribuem para a proliferação excessiva de plantas aquáticas e algas, prejudicando o equilíbrio ambiental do reservatório e, por consequência, a qualidade de sua água. No caso da Billings, este problema é agravado devido à presença em suas águas de algas potencialmente tóxicas, como a *Cylindrospermopsis raciborskii*, que produz uma toxina que provoca danos no fígado e nos rins, conforme comprovado por diversos estudos científicos e pela própria CETESB (BATALHA, 1999). A Figura 4.5 apresenta a barragem que separa o Braço do Rio Grande do restante da Billings.

A partir de 1997, o Governo do Estado iniciou o monitoramento integrado das águas, sedimentos e peixes dos Sistemas Alto e Médio Tietê. Para tanto, passaram a ser coletadas amostras em 27 pontos da Billings, sendo seis na região do Corpo Central e 21 distribuídos pelos Braços Cocaia, Bororé, Taquacetuba, Pedra Branca, Capivari Pequeno, Rio Pequeno e Rio Grande.



Figura 4.5 – Barragem Anchieta que separa o Braço do Rio Grande do restante da Billings (ISA, 2002)

As informações apresentadas demonstram que o Corpo Central e os Braços da Billings encontram-se eutrofizados. Na Figura 4.6 são apresentados os pontos utilizados pela CETESB e SABESP para efetuar o monitoramento da qualidade da água da bacia hidrográfica da represa Billings.

Todos os pontos de monitoramento no Corpo Central, assim como nos Braços Cocaia, Bororé, Taquacetuba e Pedra Branca sofrem influência do bombeamento do Tietê/Pinheiros. Dentre as recomendações para a melhoria da qualidade da água destes locais está a redução da entrada de poluentes, o que só poderá ser obtido através da diminuição drástica da poluição das Bacias dos rios Pinheiros e Tietê ou da paralisação total do bombeamento.

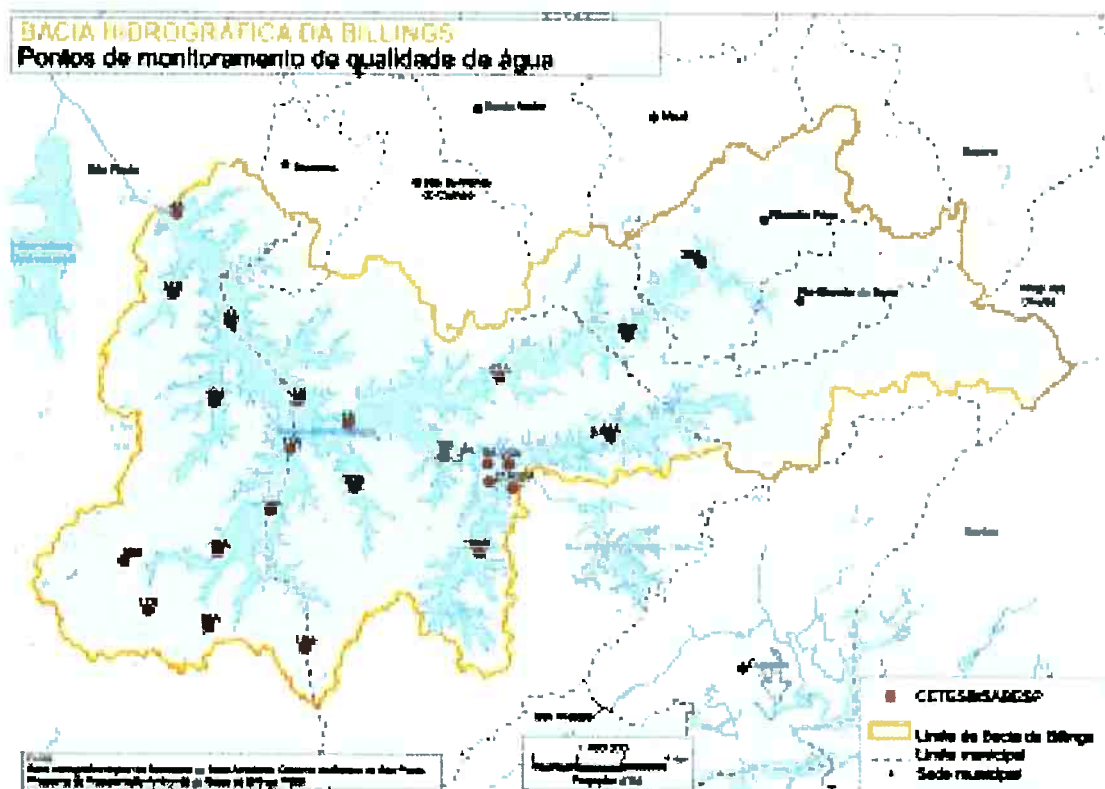


Figura 4.6 - Pontos de monitoramento da qualidade da água utilizados pela CETESB e SABESP na bacia hidrográfica da represa Billings (ISA, 2002)

4.4 - INTERLIGAÇÃO E TRANSPOSIÇÃO DAS ÁGUAS DA REPRESA BILLINGS PARA A REPRESA GUARAPIRANGA

Objetivando reforçar a disponibilidade de água para o Sistema Guarapiranga, manancial que abastece a região sudoeste da RMSP, a SABESP implantou o Sistema Taquacetuba onde, através do aproveitamento das águas deste braço da represa Billings, localizado em sua extremidade oeste, são bombeados cerca de $2\text{m}^3/\text{s}$ de suas águas para a represa Guarapiranga. Conforme os projetos desenvolvidos pela SABESP, é prevista a ampliação desse aproveitamento para vazões de até $4,00\text{m}^3/\text{s}$.

A Figura 4.7 apresenta a captação realizada pela SABESP no Braço Taquacetuba da represa Billings.

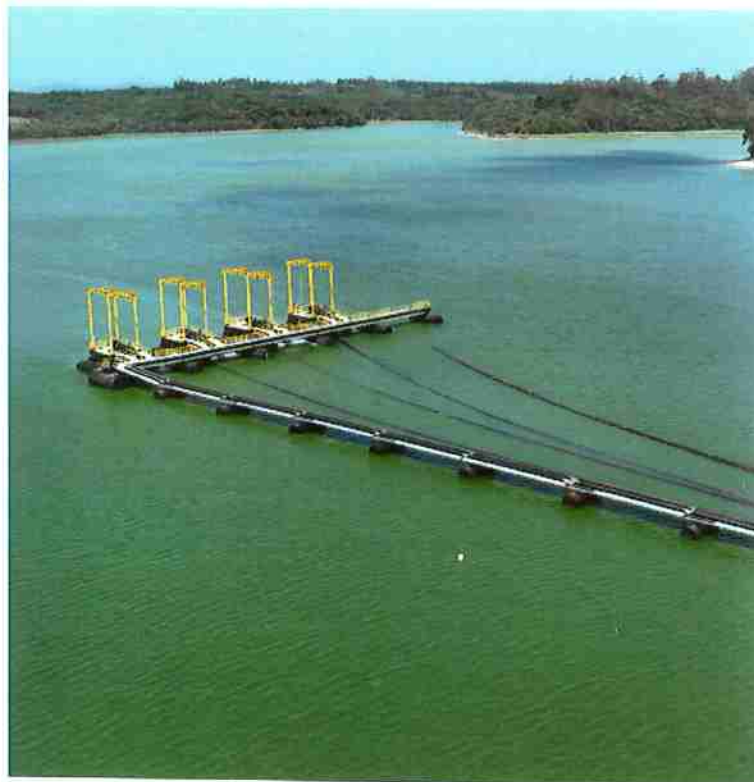


Figura 4.7 - Captação realizada pela SABESP no Braço Taquacetuba da represa Billings (FERNANDES, 2001)

A implantação dessa reversão ampliou a capacidade do Sistema Produtor Guarapiranga para $14,5\text{m}^3/\text{s}$. Por outro lado, com a implantação desse sistema de reversão para o reservatório do Guarapiranga, o tempo de retenção das águas na várzea foi diminuído. Essa extensa área de várzea localizada a montante do reservatório Guarapiranga, em sua extremidade sul e abrangendo aproximadamente 90ha, sempre atuou como amortecedor de cheias, retendo as contribuições dos tributários, ampliando o seu tempo de permanência e melhorando a qualidade das águas afluentes ao reservatório do Guarapiranga.

Em função da necessidade dessa transferência, foi preciso intensificar o monitoramento da qualidade da água no sistema Billings / Guarapiranga, sendo que, em maio de 2002, foi estabelecida a primeira versão do "Plano de Contingência, para ocorrência de florações de cianobactérias no sistema de abastecimento Billings/Guarapiranga", revisado entre novembro de 2005 e janeiro de 2006 em função da análise dos dados compilados pelo monitoramento no período de 2001 a 2005 (FERNANDES, 2007).

Os pontos de amostragem foram definidos levando-se em conta o caminho da água ao longo do sistema, com objetivo de acompanhar a qualidade da água transferida, conforme apresentado na Figura 4.8.

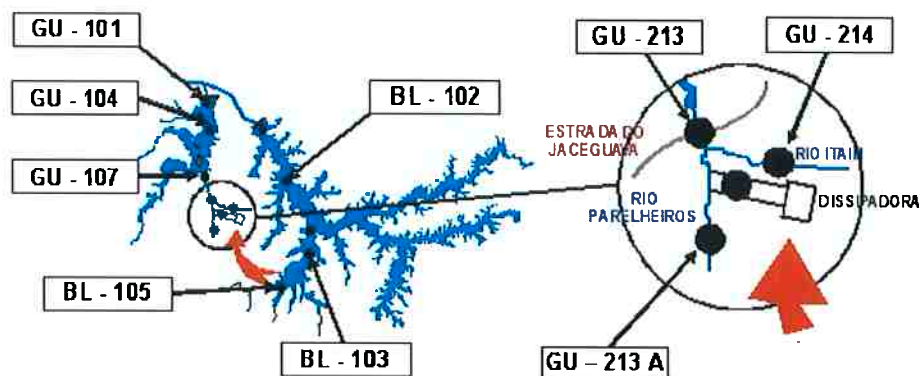


Figura 4.8 - Pontos de amostragem utilizados pela SABESP para monitoramento da qualidade da água das represas Billings e Guarapiranga (FERNANDES, 2007)

4.5 - A ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA ALTO DA BOA VISTA

A ETA ABV está situada ao sul da Região Metropolitana do Estado de São Paulo (RMSP) e compõe o Sistema Produtor Guarapiranga, integrado a Unidade de Negócios de Produção de Água da Diretoria Metropolitana - SABESP.

Este sistema produtor iniciou sua operação em 1929, com a implantação da ETA Theodoro Augusto Ramos, ampliando sua capacidade em 1958 com a implantação da ETA ABV.

No entanto, a expansão urbana descontrolada desde 1970 na RMSP, resultou em aumento significativo no consumo de água potável, levando a Sabesp a efetuar inúmeros investimentos no sentido de atender a crescente demanda do produto.

Atualmente, o sistema Guarapiranga responde pelo abastecimento de aproximadamente 3,7 milhões de habitantes, concentrados no município de São Paulo.

Originalmente concebido como um sistema de tratamento do tipo convencional, composto por unidades de coagulação, floculação, sedimentação, filtração (dupla camada) e correção de pH / desinfecção / fluoretação, esta estação teve ao longo dos últimos anos a capacidade de produção ampliada de 11,0 para 14 m³/s, podendo chegar a picos de 16 m³/s. A Figura 4.9 apresenta uma fotografia aérea da ETA ABV.



Figura 4.9 – Fotografia aérea da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (SABESP, 1998)

A partir de 1990, com o intuito de remover compostos orgânicos causadores de gosto e odor, oriundos da proliferação de algas azuis (cianofíceas), iniciou-se a aplicação de carvão ativado em pó (CAP). Em princípio, esta adição era efetuada no início do processo de tratamento da ETA ABV. Entretanto, estudos conduzidos em escalas de bancada e piloto mostraram que a eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada com as seguintes variáveis:

- qualidade do CAP;
- preparo da suspensão de CAP para posterior aplicação;
- ponto de aplicação;
- tempo de contato entre o adsorvente (CAP) e o adsorvato (substâncias causadoras de gosto e odor) e;

- relação entre a capacidade de adsorção do CAP e a concentração do adsorvato na fase líquida.

Em 1999, com base nos resultados obtidos, a SABESP implantou um novo sistema de aplicação deste produto na estação elevatória de água bruta do Guarapiranga (EEAB Guarapiranga), com capacidade de dosagem de 40 toneladas de CAP por dia. A mudança do ponto de aplicação permitiu um ganho de aproximadamente 30 minutos no tempo de contato. A Figura 4.10 apresenta os processos unitários existentes no complexo Guarapiranga.



Figura 4.10 – Processos unitários existentes no Complexo Guarapiranga (FERNANDES, 2006)

As principais características da água bruta são apresentadas na Tabela 4.1.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a evolução no número de cianobactérias nas captações do braço Taquacetuba da represa Billings e

Guarapiranga, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 4.11, a captação realizada pela SABESP no braço Taquacetuba da represa Billings apresentou florações de cianobactérias com números superiores a 1.000.000 e células/mL.

Tabela 4.1 - Características da água bruta que abastece a ETA ABV (FERNANDES, 2007)

Parâmetro	Unidade	Valores Médios (faixa de variação)
pH	-----	(6,4-7,8)
Turbidez	UNT	4,0 (2,5-8,0)
Cor aparente	UC	25,0
Cor real	UC	< 5
UV-254 nm	cm ⁻¹	0,058 (0,040-0,076)
Alcalinidade Total	mg/L CaCO ₃	36,0
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	28,0
Cálcio	mg/L CaCO ₃	24,0
Cloretos	mg/L Cl ⁻	16,0
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	75,0
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg/L	50,0
Cloro Residual Livre	mg/L	0,3

* Água bruta pré-clorada na captação

No mesmo período, foram verificadas concentrações de microcistina da ordem de 8,28µg/L na represa Billings.

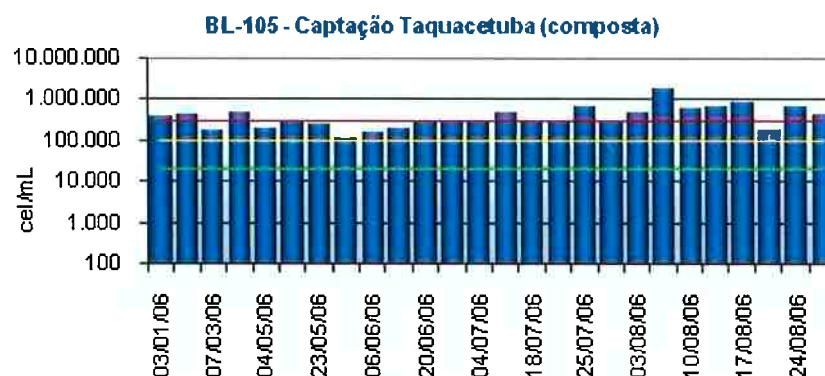


Figura 4.11 – Evolução do número de cianobactérias na captação realizada pela SABESP no braço Taquacetuba da represa Billings (FERNANDES, 2006)

Na captação realizada na represa Guarapiranga (Figura 4.12) verificou-se que, na maior parte do tempo, o número de cianobactérias foi inferior a 20.000 células/mL. As concentrações de microcistina observadas foram sempre inferiores a 0,3µg/L.

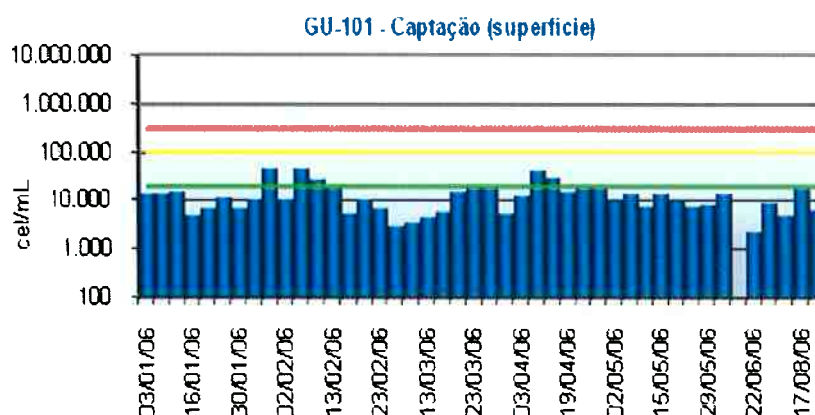


Figura 4.12 – Evolução do número de cianobactérias na captação realizada pela SABESP na represa Guarapiranga (FERNANDES, 2006)

A Figura 4.13 apresenta a evolução do consumo de produtos químicos utilizados na ETA ABV de 1996 até 2007.

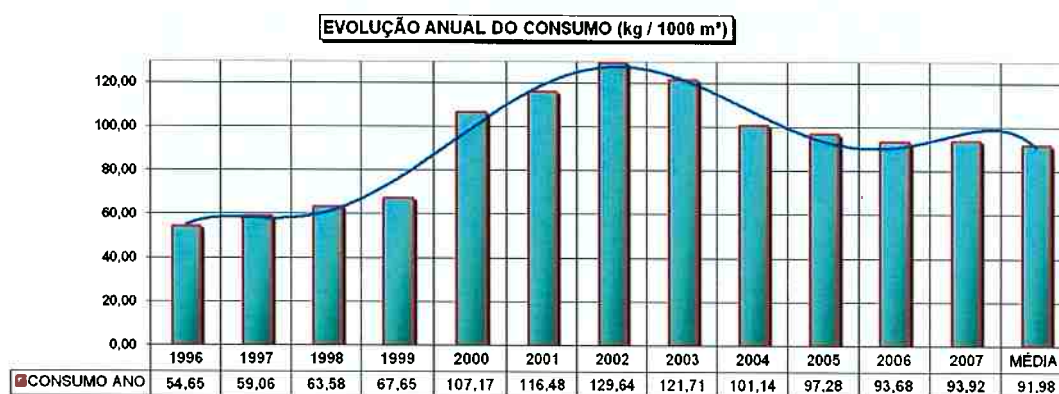


Figura 4.13 – Evolução do consumo de produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água na ETA ABV (FERNANDES, 2007)

Observa-se a existência de correlação entre a quantidade de água armazenada na represa Guarapiranga, o número células de cianobactérias e os custos com produtos químicos. Quanto menor o nível de água acumulado nessa represa, maior a probabilidade de ocorrerem sucessivas florações de cianobactérias, com conseqüente aumento nos custos com produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água.

A Figura 4.14 apresenta, em forma de fluxograma, os possíveis pontos utilizados para aplicação de produtos químicos na ETA ABV, incluindo o pré-tratamento realizado na EEAB Guarapiranga.

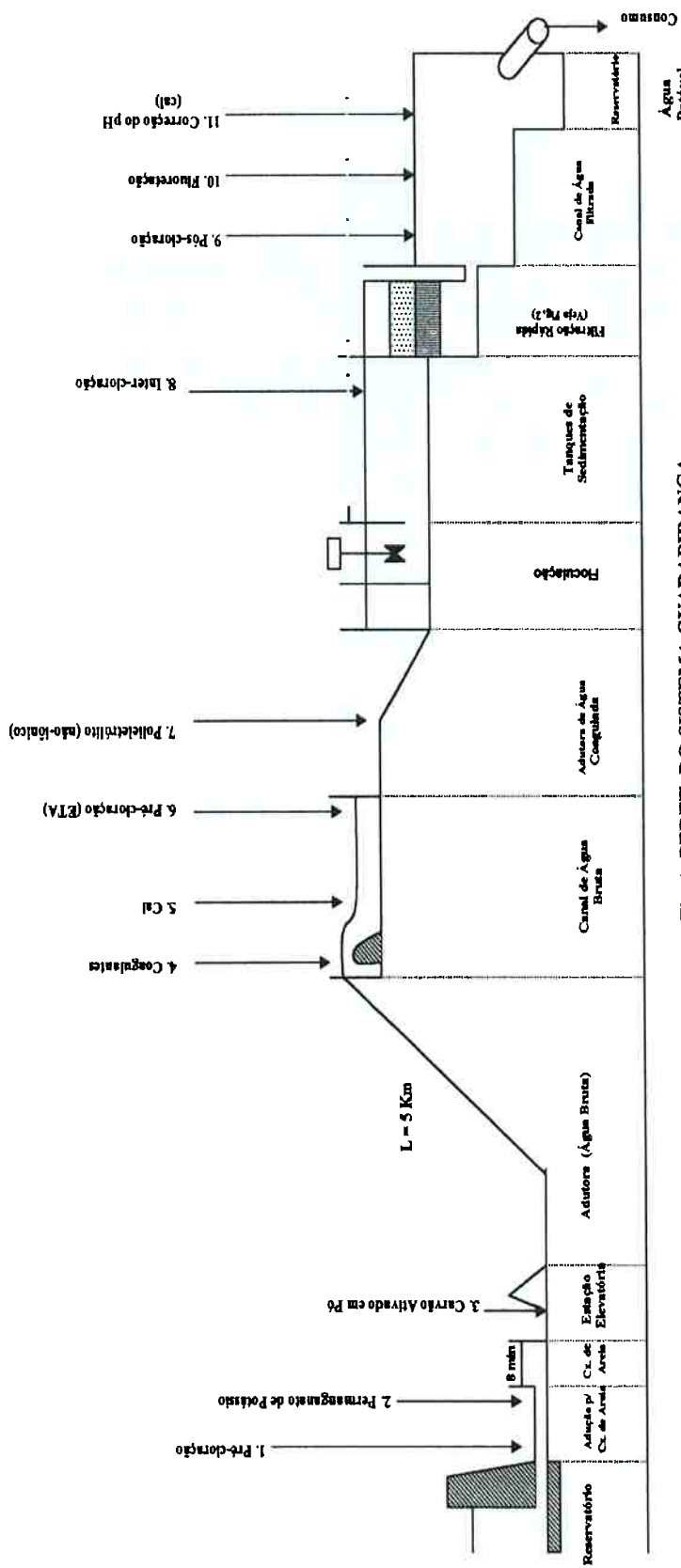


Fig. 1 - PERFIL DO SISTEMA GUARAPIRANGA

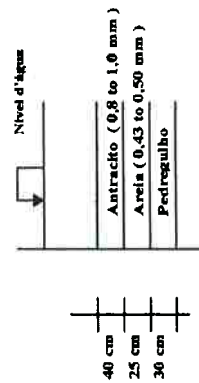


Fig. 2 - Perfil das Camadas dos Leitos Filtrantes

Figura 4.14 – Fluxograma do Sistema Produtor Guarapiranga – Aplicação de produtos químicos (FERNANDES, 2007)

4.6 - COLETA DE AMOSTRAS

As coletas de massa algal para posterior extração de cianotoxinas a serem utilizadas nos ensaios de jarros foram realizadas na ocorrência de florações de cianobactérias nas represas Billings (RMSP) e Jaguari (Vargem-SP).

A coleta qualitativa das cianobactérias pode ser realizada por intermédio do arraste de redes de fitoplancton com malha de 20 μ m, na superfície dos corpos d'água, em uma faixa compreendida entre 0 e 50cm de profundidade. Outra possibilidade da utilização das redes de fitoplancton é o bombeamento da água com uma moto-bomba para a rede.

As amostras submetidas ao procedimento aqui relatado foram coletadas em uma floração algal, caracterizada pela existência de grandes acúmulos de cianobactérias na superfície do corpo d'água (escuma). Estas foram coletadas diretamente em frascos de polipropileno com capacidade para 5L, com o auxílio de um balde de aço inox. As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam a operação de recolhimento de organismos coletados com o auxílio da rede de fitoplancton e seu acondicionamento em frasco de vidro âmbar para posterior transporte. Já as Figuras 4.17 e 4.18 apresentam a coleta, e posterior acondicionamento de amostras de fitoplancton, sendo realizado diretamente na superfície do corpo d'água. Do material coletado foi retirada uma alíquota e encaminhada para identificação e quantificação das cianotoxinas presentes, conforme procedimento descrito no item 4.14, onde foi constatada a presença de 0,5 μ g/L de MYC-LR.



Figura 4.15 - Rede de plancton – concentração qualitativa (SANT'ANNA et al., 2006)



Figura 4.16 - Coleta sub-superficial (SANT'ANNA et al., 2006)



Figura 4.17 - Coleta de fitoplâncton realizada na superfície da floração algal (FERNANDES, 2007)

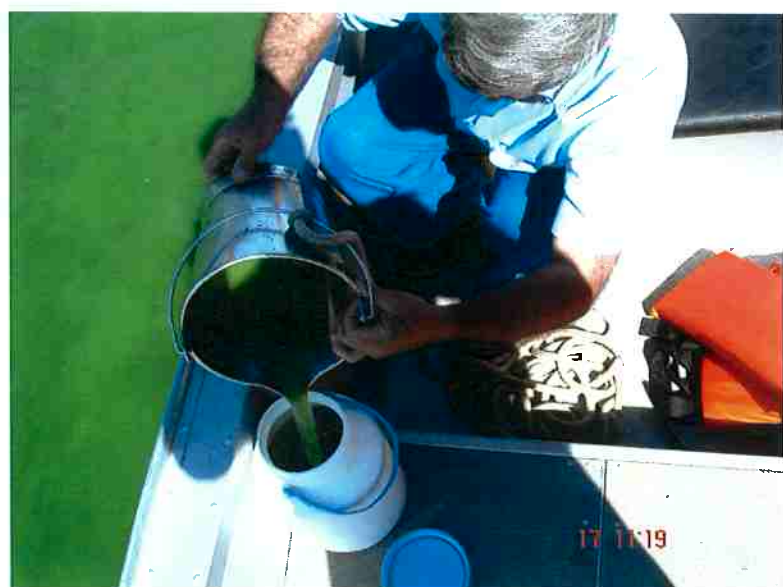


Figura 4.18 - Acondicionamento da amostra de fitoplâncton em frasco de polipropileno (FERNANDES, 2007)

4.7 - TRANSPORTE DA AMOSTRA

As amostras recolhidas nos frascos de polipropileno foram acondicionadas e transportadas em caixas térmicas, para manutenção da temperatura.

4.8 - IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS

As amostras coletadas diretamente nos frascos de polipropileno foram então encaminhadas para a identificação e quantificação por microscopia óptica no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos - SABESP. Foram encontradas aproximadamente 75.000 células/mL de cianobactérias, sendo que o gênero predominante na amostra analisada foi a *Anabaena*.



Figura 4.19 - Microscópio invertido utilizado para identificação de gêneros de algas (SANT'ANNA et al., 2006)

4.9 – CONGELAMENTO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS PROVENIENTES DE FLORAÇÕES DE CIANOBACTÉRIAS

Após a identificação dos gêneros de cianobactérias predominantes e, devido a alta densidade algal verificada na floração em questão, as amostras foram diretamente congeladas. Caso houvesse necessidade de concentração das amostras, estas poderiam ser submetidas a uma força centrífuga de 7.649G por 30 minutos e as algas sedimentadas recolhidas em frasco de vidro e mantidas em congelador (- 20°C) até a sua utilização.

Após congelamento, as amostras foram armazenadas e, posteriormente, liofilizadas. A Figura 4.20 apresenta o equipamento utilizado pela CETESB para efetuar o congelamento de amostras contendo massa algal.



Figura 4.20 - Equipamento utilizado pela CETESB (Shell Freezer) para efetuar o congelamento de amostras de florações de cianobactérias (FERNANDES, 2007)

A Figura 4.21 apresenta o frasco utilizado para efetuar o congelamento de amostras contendo massa algal proveniente de florações de cianobactérias para posterior liofilização.



Figura 4.21 - Frasco utilizado pela CETESB durante o processo de congelamento e liofilização de amostras de florações de cianobactérias (FERNANDES, 2007)

4.10 - LIOFILIZAÇÃO DE AMOSTRAS CONTENDO MASSA ALGAL

A Liofilização (*Freeze drying*) é um processo de desidratação usado tipicamente para preservar um material perecível ou torná-lo mais conveniente para o transporte.

Em um diagrama de fase típica (Figura 4.22), o limite entre o gás e o líquido funciona do ponto triplo (*triple point*) ao ponto crítico (*critical point*). A Liofilização (seta azul) traz o sistema em torno do ponto triplo, evitando a transição direta do líquido-gás vista na secagem ordinária (seta verde).

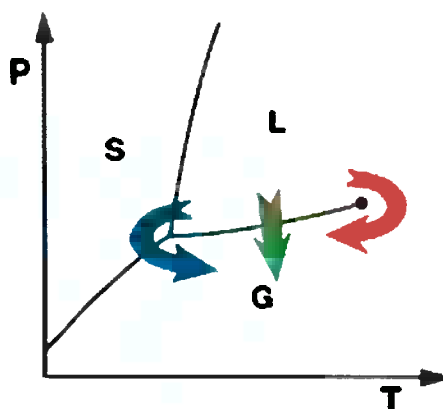


Figura 4.22 - Diagrama de fases típico (WIKIPEDIA, 2007)

A liofilização trabalha congelando o material e então reduzindo a pressão circunvizinha permitindo que a água congelada no material sublime diretamente da fase líquida ao gás em uma maneira similar àquela que faz com que os cubos de gelo não utilizados encolham em um freezer frost-free. O índice de água extremamente reduzido que resulta inibe a ação de microrganismos e enzimas que normalmente estragam ou degradam a substância.

A aplicação do vácuo elevado na liofilização faz com que o gelo sublime muito mais rapidamente, tornando um processo de secagem deliberado. Uma câmara fria do condensador e/ou as placas do condensador fornecem uma superfície para o vapor se solidificar. Estas superfícies devem estar mais frias do que a temperatura da superfície do material que está sendo secado, ou o vapor não migrará ao coletor. As temperaturas para esta coptação do gelo estão tipicamente abaixo de -50°C .

Se uma substância desidratada por este processo for selada para impedir a reabsorção da umidade, a substância pode ser armazenada na temperatura ambiente sem refrigeração, e estará protegida da degradação por muitos anos. A liofilização tende a danificar menos o tecido que está sendo desidratado do que outros métodos da desidratação, que envolvem temperaturas mais altas. A liofilização não causa, geralmente, o encolhimento ou endurecimento do material que está sendo desidratado, e os sabores/cheiros permanecem, também, virtualmente inalterados.

As soluções líquidas desidratadas por este processo podem ser reidratadas (reconstituídas) muito mais rapidamente e facilmente porque deixam poros microscópicos no pó resultante. Os poros são criados pelos cristais de gelo que sublimaram, deixando aberturas ou poros em seu lugar.

A Figura 4.23 apresenta o equipamento utilizado pela CETESB para efetuar a liofilização de amostras de massa algal previamente congeladas.



Figura 4.23 - Equipamento utilizado pela CETESB na liofilização de amostras contendo massa algal previamente congelada (FERNANDES, 2007)

A Figura 4.24 apresenta o material (massa algal) após ser submetido ao processo de liofilização.



Figura 4.24 - Massa algal liofilizada (FERNANDES, 2007)

4.11 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE CONTENDO MYC-LR A PARTIR DA MASSA ALGAL LIOFILIZADA

Para garantir que toda MYC-LR presente (intra-celular) estivesse disponível para a realização dos ensaios de jarros, foi necessário promover a lise celular da massa algal liofilizada. Esta foi então submetida à maceração, conforme apresentado na Figura 4.25. Para facilitar este procedimento, a amostra foi ressuspensa em 10mL de água purificada.



Figura 4.25 - Maceração da massa algal liofilizada (FERNANDES, 2008)

Em seguida, o material macerado foi submetido ao banho de ultrassom, a uma frequência de 60Hz por 12 minutos, divididos em 3 etapas de 4 minutos, para promover a liberação da toxina intra-celular (Figura 4.26).



Figura 4.26 - Massa algal macerada submetida ao banho de ultrassom para liberação da toxina intra-celular (FERNANDES, 2008)

Após o banho de ultrassom, o material solubilizado foi transferido para um balão volumétrico e o volume completado até 1.000mL (Figura 4.27), finalizando a preparação da solução estoque para utilização nos ensaios de jarros. Dessa solução foi retirada uma alíquota e encaminhada para análise cromatográfica (LC-MS), onde foi constatado a presença de apenas 2,0 μ g/L de MYC-LR. Como foi encontrado 0,5 μ g/L de MYC-LR na fase líquida da amostra coletada diretamente na floração densa contendo 65.000células/mL de algas do gênero *Anabaena*, esperava-se que na massa algal liofilizada, concentrada aproximadamente 500 vezes, fossem obtidas concentrações de MYC-LR bem maiores que as 2,0 μ g/L verificadas na prática.

Assim, a baixa concentração de MYC-LR verificada na amostra da solução estoque analisada, inviabilizou o seu uso nos ensaios de bancada.



Figura 4.27 - Solução estoque contendo MYC-LR, após a solubilização da massa algal macerada, provocada pelo ultrassom (FERNANDES, 2008)

Para a realização dos ensaios de bancada foram utilizados padrões de MYC-LR, obtidos através de importação junto à empresa Norte-Americana que comercializa essa substância, que é considerada pelo país de origem, como “arma biológica”.

4.12 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE MYC-LR A PARTIR DA DILUIÇÃO DO PADRÃO

O padrão contendo 500 μ g de MYC-LR em pó foi solubilizado através da adição de metanol e, seu conteúdo, transferido para um balão volumétrico e diluído com água purificada até o volume de 500mL. A adição de metanol e transferência da MYC-LR solubilizada para o balão volumétrica foi realizada com o auxílio de uma microseringa com 200 μ L de capacidade (Figura 4.28).

Para evitar perdas de toxina é importante que as paredes do frasco contendo o padrão de MYC-LR sejam lavadas com metanol. Este procedimento deve ser repetido por várias vezes.

A concentração final da solução estoque foi de 1.000 μ g MYC-LR/L



Figura 4.28 - Preparação da solução estoque através da diluição de padrão contendo 500 μ g de MYC-LR (FERNANDES, 2008)

4.13 - EXTRAÇÃO DAS CIANOTOXINAS

4.13.1 - AMOSTRAS DE ÁGUA

As amostras de água coletadas durante a ocorrência de intensa floração algal foram concentradas por liofilização. O processo de liofilização dos 20L de amostra demorou aproximadamente 3 semanas. Do material liofilizado foi retirado uma pequena alíquota, que por sua vez, foi ressuspensa em 2mL de água purificada. Esta amostra, concentrada cerca de 500 vezes,

foi submetida ao banho de ultrassom, a uma frequência de 40Hz por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi filtrada em 45mm e levada à extração em fase sólida (EFS), conforme item 4.9.3. Findada a etapa de preparo, a amostra foi encaminhada para realização de ensaio cromatográfico para determinação da concentração de MYC-LR.

4.13.2 - EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Inicialmente, as colunas de EFS foram ativadas eluindo-se de 1mL de MeOH (100%), em seguida 1mL de uma mistura a 50% (v/v) de MeOH/H₂O e finalmente 1mL de H₂O purificada. Após a ativação da coluna, deu-se início ao processo de extração das cianotoxinas. Foram eluídas 0,5mL de amostra, seguido de 1mL de H₂O purificada e depois, 1mL de MeOH/H₂O (50% v/v). No processo de ativação e extração foi utilizada uma seringa descartável de 1mL, para possibilitar a eluição das fases móveis (MeOH, MeOH/H₂O, H₂O), em uma vazão entre 5 e 10 mL.min⁻¹. A Figura 4.29 apresenta um fluxograma da ativação dos cartuchos C18 e o processo de EFS.

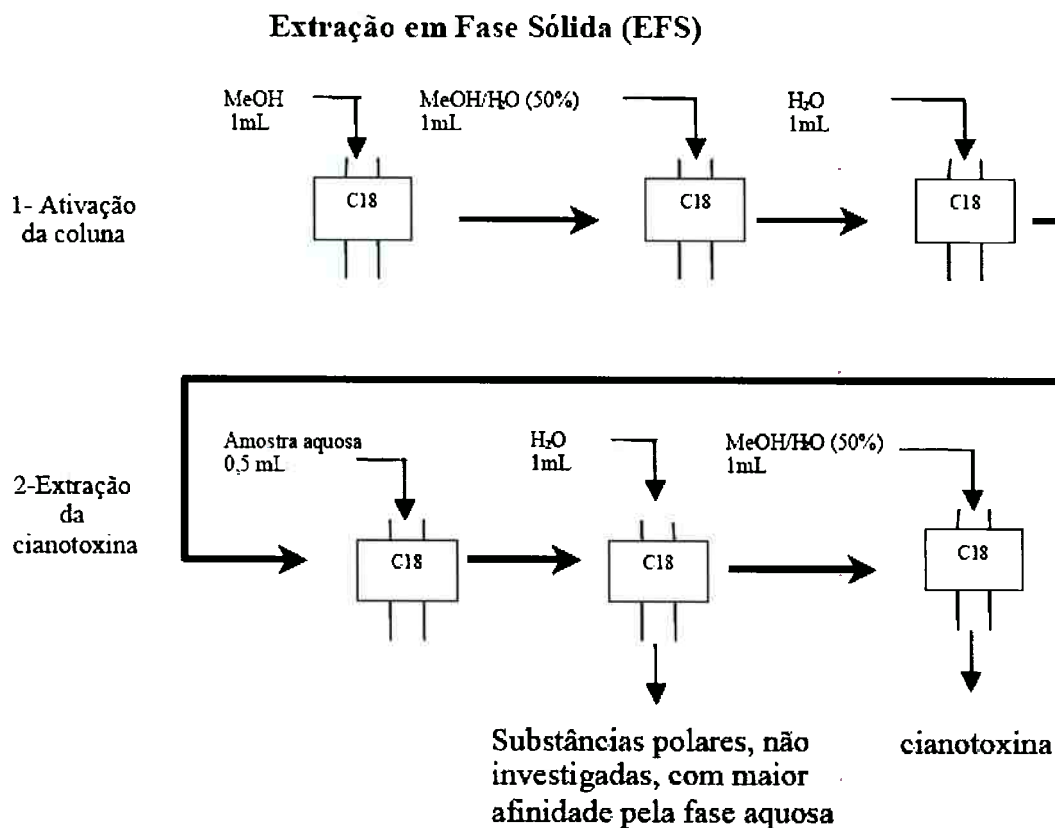


Figura 4.29 – Fluxograma do processo de extração em fase sólida (ZAJAC, 2006)

4.14 - ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS (LC-MS)

As amostras preparadas segundo o procedimento descrito no item 4.13 foram então acondicionadas em frascos de vidro âmbar com 100mL de capacidade e encaminhadas para identificação e quantificação de MYC-LR. O método utilizado foi a cromatografia líquida associada à espectrometria de massa (LC-MS), técnica imprescindível para a correta quantificação das toxinas presentes numa amostra de água (Figura 4.30). Essas análises foram realizadas no laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (DTFCF – USP).



Figura 4.30 – Sistema cromatográfico composto por cromatógrafo líquido, espectrômetro de massa, detector de arranjo de diodos e periféricos, utilizado na identificação e quantificação de cianotoxinas pelo DTFCF – USP (FERNANDES, 2007)

4.15 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM ESCALA DE BANCADA (“JAR TEST”)

Os ensaios em escala de bancada foram conduzidos com os seguintes objetivos:

- determinar a eficiência do cloro (na forma de cloro livre), na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- determinar a eficiência do permanganato de potássio, na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- determinar a eficiência do carvão ativado em pó (origem vegetal), na adsorção de MYC-LR, considerando o de tempo de contato de 30 minutos;
- determinar a eficiência da tecnologia de tratamento de água

convencional associada ao uso de carvão ativado em pó (CAP) e permanganato de potássio, na remoção de MYC-LR, através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade, passíveis de serem aplicados nos processos unitários existentes na ETA ABV – SABESP;

- propor um procedimento operacional para maximizar a remoção/oxidação de MYC-LR em sistemas de tratamento convencional.

Os experimentos que nortearam as conclusões e recomendações desse trabalho foram realizados no laboratório de pesquisas da ETA ABV (SABESP).

4.15.1 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CLORO

Os ensaios em escala de bancada para verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro foram realizados, em princípio, a partir da aplicação de diferentes dosagens de cloro, na forma de cloro residual livre, passíveis de serem aplicados em uma ETA em escala real.

Para eliminar a interferência da presença de materiais orgânicos e inorgânicos comumente encontrados na água bruta e causadores de demanda por parte do agente oxidante, foi utilizado água desmineralizada.

Desta forma, as dosagens de oxidante necessárias para promover a oxidação química da MYC-LR, bem como os tempos de contato associados à maior eficiência de remoção, previamente estabelecidas nos experimentos utilizando água desmineralizada, serviram de base para os ensaios de

tratabilidade com água bruta proveniente da represa Guarapiranga.

As doses de cloro e MYC-LR variaram entre 0,3 à 3,0mg Cl₂/L e 1,4 à 7,5µg MYC-LR/L, respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta a variação da dose de cloro, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos testes 1 e 2.

Tabela 4.2 – Variação da dose de cloro, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos

Jarro	Teste 1 (Dose MYC-LR= 1,41µg/L)	Teste 2 (Dose MYC-LR= 1,65µg/L)	Tempo de Contato (minutos)
	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	
1	0,0	0,0	0
2	0,3	0,5	30
3	0,7	1,0	30
4	1,0	1,5	30
5	1,3	2,0	30
6	1,9	3,0	30

A Tabela 4.3 apresenta as doses de cloro, dose inicial de MYC-LR e variação dos tempos de contato utilizados na condução dos testes 16 e 17.

Tabela 4.3 – Variação dos tempos de contato, doses de cloro e de MYC-LR (inicial) utilizados na condução dos ensaios cinéticos

Jarro	Teste 16 (Dose MYC-LR= 4,34µg/L)	Teste 17 (Dose MYC-LR= 7,56µg/L)	Tempo de Contato (minutos)
	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	
1	0,0	0,0	0
2	1,0	1,0	5
3	1,0	1,0	10
4	1,0	1,0	20
5	1,0	1,0	30

Nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 são apresentados os equipamentos, vidrarias e reagentes utilizados na condução dos ensaios em escala de bancada durante a execução desse trabalho.



Figura 4.31 - Equipamentos e vidrarias utilizadas na condução dos ensaios experimentais em escala de bancada (FERNANDES, 2008)



Figura 4.32 - Materiais utilizados na condução dos ensaios em escala de bancada (FERNANDES, 2008)



Figura 4.33 - Reagentes e vidrarias utilizadas na determinação de residuais de cloro livre e combinado durante a realização dos ensaios em escala de bancada (FERNANDES, 2008)

A metodologia relativa à condução dos ensaios cinéticos de oxidação química está descrita a seguir:

1. Em cada jarro do equipamento de “jar test” foi transferido um volume de água desmineralizada igual a 1 litro;
2. A rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar test” foi acertada para 132rpm ($\cong 180s^{-1}$) mantendo a similaridade entre o comportamento hidráulico do escoamento no jarro de “jar test” e a adutora de água bruta. O parâmetro de equivalência escolhido foi o gradiente de velocidade;
3. Em seguida, foram adicionadas aproximadamente $2\mu\text{g/L}$ (testes 1 e 2) de MYC-LR em cada jarro do equipamento “jar test”, conforme apresentado na Tabela 4.2;

4. Após, foi coletado um volume igual a 50mL de água desmineralizada contendo MYC-LR do jarro número 1 (branco) em um frasco de vidro âmbar com capacidade para 100mL. A amostra foi mantida em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR;
5. Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar-test” e adicionada a MYC-LR, acionou-se o cronômetro, efetuou-se a adição dos volumes de (cloro) nos jarros e o tempo de contato foi mantido em 30 minutos para todos os jarros;
6. Imediatamente após este tempo, foram coletadas alíquotas de água dos jarros para a determinação das concentrações de cloro residual livre e combinado;
7. A seguir, foram coletados aproximadamente 50 mL de amostra de cada jarro em frascos âmbar com capacidade para 100mL contendo ácido ascórbico para eliminar o efeito oxidante do cloro sobre a MYC-LR. As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR;

A metodologia relativa à condução dos ensaios cinéticos de oxidação química de MYC-LR através do uso de cloro, considerando diferentes tempos de contato, está descrita a seguir:

1. Em cada jarro do equipamento de “jar test” foi transferido um volume de água desmineralizada igual a 1 litro;
2. A rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar test” foi acertada para 132rpm ($\cong 180s^{-1}$) de modo que seja mantida a similaridade entre o comportamento hidráulico do escoamento no jarro de “jar-test” e na adutora de água bruta. O parâmetro de equivalência escolhido foi o gradiente de velocidade;
3. Em seguida, foram adicionadas aproximadamente 4 μ g MYC-LR/L (teste 16) e 7,5 μ g MYC-LR/L (teste 17) em cada jarro do equipamento “jar test”;
4. Após, foi coletado um volume igual a 50mL de água desmineralizada contendo MYC-LR do jarro número 1 (branco) em um frasco de vidro âmbar com capacidade para 100mL. A amostra foi mantida em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR;
5. Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar-test” e adicionada a MYC-LR, acionou-se o cronômetro, efetuou-se a adição dos volumes de cloro nos jarros, sendo que as coletas de amostras foram efetuadas em diferentes tempos de contato, conforme apresentado na Tabela 4.3;

6. Decorridos os tempos de contato entre o cloro e a MYC-LR, foram coletadas alíquotas de água dos jarros para a determinação das concentrações de cloro residual livre e combinado;
7. A seguir, foram coletados aproximadamente 50 mL de amostra de cada jarro em frascos âmbar com capacidade para 100mL contendo ácido ascórbico para eliminar o efeito oxidante do cloro sobre a MYC-LR. As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR.

4.15.2 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Os ensaios em escala de bancada para verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato de potássio foram conduzidos de forma similar aos ensaios descritos no item 4.15.1, onde o cloro foi utilizado como agente oxidante.

Assim, foram aplicadas diferentes dosagens de permanganato de potássio (KMnO_4), passíveis de serem reproduzidas na estação de pré-tratamento localizada na EEAB Guarapiranga.

Com o objetivo de representar com fidelidade os tempos de detenção hidráulicos do sistema em escala real, foi adotado o tempo de contato entre o agente oxidante e a MYC-LR de 30 minutos, tendo em vista ser este o tempo aproximado entre o ponto de aplicação de KMnO_4 e a ETA ABV.

Os testes com permanganato também foram conduzidos utilizando-se como matriz água desmineralizada. As doses de permanganato e MYC-LR

variaram entre 0,2 à 1,0mg KMnO_4/L e 0,9 à 5,9 μg MYC-LR/L, respectivamente. Nas Figuras 4.34 e 4.35 são apresentados os equipamentos e materiais utilizados na condução dos ensaios em escala de bancada durante a execução desse trabalho.



Figura 4.34 - Equipamentos e vidrarias utilizadas na condução dos ensaios experimentais em escala de bancada (FERNANDES, 2008)

A Figura 4.36 mostra o sistema de filtração utilizado no pré-tratamento das amostras para determinação dos residuais de permanganato, composto por bomba de vácuo, kitassato, funil, garra e membranas de nitrato de celulose com porosidade igual a 0,22 μm .



Figura 4.35 - Espectrofotômetro marca Hach, modelo DR4000, utilizado na determinação das concentrações residuais de permanganato de potássio (FERNANDES, 2008)



Figura 4.36 - Sistema de filtração e membranas utilizadas na determinação das concentrações residuais de permanganato de potássio (FERNANDES, 2008)

A metodologia relativa aos ensaios cinéticos de oxidação química utilizando o permanganato de potássio foi conduzida conforme anteriormente descrita no item 15.5.1, excetuando-se o agente oxidante.

A Tabela 4.4 apresenta a variação da dose de permanganato, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos testes 6 e 7.

Tabela 4.4 – Variação da dose de permanganato, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos

Jarro	Teste 6 (Dose MYC-LR= 1,15µg/L)	Teste 7 (Dose MYC-LR= 0,91µg/L)	Tempo de Contato (minutos)
	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ aplicado (mg/L) ₂	
1	0,0	0,0	0
2	0,2	0,2	30
3	0,4	0,4	30
4	0,6	0,6	30
5	0,8	0,8	30
6	1,0	1,0	30

A Tabela 4.5 apresenta as doses de permanganato, dose inicial de MYC-LR e variação dos tempos de contato utilizados na condução dos testes 18 e 19.

Tabela 4.5 – Variação dos tempos de contato, doses de permanganato e de MYC-LR (inicial) utilizados na condução dos ensaios cinéticos

Jarro	Teste 18 (Dose MYC-LR= 3,35µg/L)	Teste 19 (Dose MYC-LR= 5,97µg/L)	Tempo de Contato (minutos)
	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ aplicado (mg/L) ₂	
1	0,0	0,0	0
2	0,7	0,7	5
3	0,7	0,7	10
4	0,7	0,7	20
5	0,7	0,7	30

4.15.3 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP)

Os ensaios cinéticos para verificação da capacidade de adsorção de MYC-LR pelo carvão ativado em pó (CAP) foram conduzidos utilizando-se um procedimento semelhante ao empregado nos itens 4.15.1 e 4.15.2, onde o cloro e o permanganato de potássio foram utilizados como oxidantes.

A Tabela 4.6 apresenta as principais características do CAP utilizado para a condução dos testes cinéticos. Este CAP passa por rigoroso controle de qualidade, sendo utilizado pela SABESP para controle de substância causadoras de gosto e odor, como por exemplo, metilisoborneol (MIB) e geosmina.

Tabela 4.6 – Características do carvão ativado em pó utilizado no ensaios cinéticos para adsorção de MYC-LR (FERNANDES, 2008)

CARVÃO ATIVADO EM PÓ	
Características	Limites
Número de Iodo (mg de I ₂ /g)	600 mín.
Índice de fenol (g/L)	2,5 máx.
Umidade (% em massa)	8,0 máx.
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,20 a 0,75
Granulometria (% em massa passante)	
- Peneira ABNT n° 100	99,0 mín.
- Peneira ABNT n° 200	95,0 mín.
- Peneira ABNT n° 325	90,0 mín.

Assim, foram aplicadas diferentes dosagens de CAP, passíveis de serem reproduzidas na estação de pré-tratamento localizada na EEAB Guarapiranga. As doses de CAP e MYC-LR variaram entre 10 à 40mg CAP/L e 1,9 à 2,7µg MYC-LR/L, respectivamente, conforme apresentado na

Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Variação da dose de CAP, dose inicial de MYC-LR e tempos de contato utilizados na condução dos ensaios cinéticos

	Teste 3 (Dose MYC-LR= 1,96µg/L)	Teste 12 (Dose MYC-LR= 2,74µg/L)	Teste 13 (Dose MYC-LR= 2,18µg/L)	
Jarro	CAP aplicado (mg/L)	CAP aplicado (mg/L)	CAP aplicado (mg/L)	Tempo de Contato (minutos)
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	10,0	10,0	10,0	30,0
3	20,0	20,0	20,0	30,0
4	10,0	30,0	30,0	30,0
5	20,0	40,0	40,0	30,0

Para eliminar a interferência da presença de material orgânico e inorgânico comumente encontrado na água bruta com conseqüente redução da capacidade de adsorção do CAP, foi utilizado água desmineralizada.

Os procedimentos experimentais adotados na preparação do carvão ativado foram os seguintes:

1. A partir de uma amostra de CAP atualmente sendo utilizada pela SABESP, foi separada uma alíquota e disposta em bequer de capacidade igual a 100mL;
2. A seguir, a amostra foi seca em estufa a uma temperatura igual a 103°C durante 24 horas para a retirada de todo traço de umidade;
3. Após a retirada da estufa, o material foi disposto em dessecador para futura utilização;

4. Anteriormente a cada ensaio cinético de adsorção ou tratabilidade, foi preparada uma suspensão de cada CAP com concentração igual a 5g/L. Para tanto, a partir da amostra de CAP já pré-preparada, foi efetuada a pesagem em balança analítica de uma massa igual a 2,5 gramas, posteriormente disposta em um erlenmeyer de capacidade de 250L;
5. Após pesado e disposto no erlenmeyer, foi introduzido um volume de água desmineralizada de aproximadamente 100mL. A seguir, foi aplicado vácuo durante cerca de 15 minutos, tendo por objetivo saturar os poros do CAP com água e permitir a expulsão do ar (Figura 4.37).
6. Terminada a aplicação de vácuo, o volume de água mais a massa de carvão foi transferido para um balão volumétrico de 500mL de capacidade e completado o seu volume com água desmineralizada.

Deste modo, a suspensão de CAP foi preparada para a sua posterior utilização nos ensaios cinéticos de adsorção e tratabilidade.



Figura 4.37 - Preparação da suspensão de carvão: aplicação de vácuo para saturar os poros do CAP com água e expulsar o ar (FERNANDES, 2008)

Os equipamentos e materiais utilizados na condução dos ensaios cinéticos de adsorção foram anteriormente apresentados nas Figuras 4.34 à 4.36.

A metodologia relativa à condução dos ensaios cinéticos de adsorção utilizando o CAP está descrita a seguir:

1. Em cada jarro do equipamento de “jar test” foi transferido um volume de água desmineralizada igual a 1 litro;
2. A rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar test” foi acertada para 132rpm ($\cong 180s^{-1}$);
3. Em seguida, foi adicionado aproximadamente $2\mu g$ MYC-LR/L (testes 3 e 13) e $3\mu g$ MYC-LR/L (teste 12) em cada jarro do equipamento de “jar test”;

4. Após, foi coletado um volume igual a 50mL de água desmineralizada contendo MYC-LR do jarro número 1 (branco) em um frasco de vidro âmbar com capacidade para 100mL. A amostra foi mantida em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR;
5. Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar test” e adicionada a MYC-LR, acionou-se o cronômetro, efetuou-se a adição dos volumes de CAP nos jarros e o tempo de contato foi mantido em 30 minutos para todos os jarros (testes 3, 12 e 13). As concentrações de CAP adicionadas e os respectivos tempos de contato foram apresentados na Tabela 4.7;
6. Imediatamente após este tempo, foram coletados aproximadamente 200mL de água dos jarros em frascos erlenmeyer com capacidade de 250mL;
7. Em seguida, a amostra coletada foi filtrada, utilizando-se o sistema anteriormente apresentado na Figura 4.36, como também membranas filtrantes de nitrato de celulose com porosidade igual a 0,45µm;
8. Do filtrado, foram coletados aproximadamente 50mL de amostra de cada erlenmeyer em frascos âmbar com capacidade para 100mL. As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR.

4.15.4 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL

Os ensaios de oxidação química e adsorção de MYC-LR mediante o emprego de cloro, permanganato de potássio e CAP foram conduzidos, de modo que o comportamento hidráulico do Sistema Produtor do Guarapiranga (Captação de água bruta, adução e estação de tratamento) fosse representado o mais fielmente possível.

Os ensaios experimentais foram executados priorizando-se a utilização do cloro livre como agente oxidante na oxidação de MYC-LR, sendo estudadas as suas possibilidades de aplicação na forma de pré, inter e pós-oxidação.

A Tabela 4.8 apresenta um quadro resumo das atividades desenvolvidas quando da execução dos ensaios experimentais. As dosagens de produtos químicos foram determinadas através da realização de teste preliminar específico (Apêndice A), realizado em função da variação da qualidade da qualidade da água bruta que foi submetida aos ensaios de jarros.

Todos os passos e atividades executadas estão apresentados a seguir:

TESTES 4, 5, 8, 14 e 15

Características da água bruta: Proveniente da Represa Guarapiranga

Coagulante: Sulfato férrico

Dosagem: 40 mg/L expresso como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Oxidante: cloro

Adsorvente: carvão ativado em pó

Concentração de MYC-LR na água bruta: 0,79 - 2,45 μg MYC-LR/L

Tabela 4.8 – Otimização da tecnologia de tratamento de água convencional associado ao uso de CAP para maximizar a remoção de MYC-LR

Etapas e atividades	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Aplicação do cloro na água bruta (Tempo t=0 min.)	Jarro controle (0,0mg/L)	2,0mg Cl_2/L	-	2,0mg Cl_2/L	2,0mg Cl_2/L	-
Aplicação do CAP na água bruta (Tempo t=8 minutos)	Mistura rápida=132 rpm Gradiente de velocidade $180\approx\text{s}^{-1}$					
Concentração de CAP (utilizado na ETA-ABV)	Jarro controle (0,0mg/L)	-	-	20mg/L	20mg/L	-
Adição de coagulante, alcalinizante e cloro (Tempo t=38 min)	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA
Dosagem de cloro aplicado na inter-cloração	Jarro controle (0,0mg/L)	2,0mg Cl_2/L	0,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L	0,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L
Coagulação	Mistura rápida=180 rpm Gradiente de velocidade $250\approx\text{s}^{-1}$					
Início da floculação (Tempo t=40 min)	Mistura lenta=30 rpm Gradiente de velocidade $\approx 35\text{s}^{-1}$					
Encerrar a floculação	(Tempo t=47,5min.)					
Início da sedimentação	(Tempo t=47,5min.)					
Coleta de amostras de água decantada (Tempo=77,5 min)	Coletar um volume de amostra igual a 500mL					
Pré-tratamento das amostras	Efetuar filtração em membrana 0,45 μm					
Dosagem de cloro aplicado na pós-cloração	Jarro controle (0,0mg/L)	2,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L
Simulação do reservatório de acumulação	Início do processo (Tempo t=80 min) (Tempo de contato=10 minutos)					
Encerrar a simulação do comportamento hidráulico do reservatório de acumulação	Tempo (90 minutos)					
Análises	Cloro residual livre e combinado					
Efetuar a decloração das amostras mediante a utilização de ácido ascórbico						
Análises	MYC-LR					

As justificativas para os ensaios conduzidos nos jarros 1 a 6 foram

as seguintes:

- **Jarro 1:** Controle do sistema. Permitiu a comparação das concentrações de MYC-LR na água bruta e final quando em ausência da aplicação de agentes oxidantes e materiais adsorvedores.
- **Jarro 2:** Este jarro permitiu a aplicação de cloro na forma de pré-cloração, inter e pós-cloração em ausência de CAP.
- **Jarro 3:** Este jarro permitiu a aplicação de cloro na forma de pós-cloração em ausência de CAP.
- **Jarro 4:** Este jarro permitiu a aplicação de cloro na forma de pré, inter e pós-cloração em presença de CAP.
- **Jarro 5:** Este jarro permitiu a aplicação de cloro na forma de pré e pós-cloração em presença de CAP.
- **Jarro 6:** Este jarro permitiu a aplicação de cloro na forma de inter e pós-cloração.

As amostras para determinação das concentrações de MYC-LR residuais foram coletadas e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (DTFCF-USP).

Deste modo, os resultados experimentais propiciaram um balizamento dos procedimentos operacionais a serem adotados quando da presença de MYC-LR na água bruta da Represa Guarapiranga.

Os procedimentos experimentais adotados na preparação do carvão ativado foram descritos no item 4.15.3.

A metodologia relativa à condução dos ensaios cinéticos de oxidação/adsorção está descrita a seguir:

- Coleta da água bruta não pré-clorada em bombonas com 20 litros de capacidade e transporte até o Laboratório de Pesquisas da ETA ABV;
- Transferência de dois litros de água bruta para os jarros do equipamento de “jar test”;
- Aplicação da suspensão de CAP com o auxílio de um acessório do equipamento de “jar test” que permite a aplicação de produtos químicos simultaneamente em todos os jarros. Para permitir que as alíquotas de cada suspensão de CAP fossem coletadas da forma mais homogêneo possível, foi efetuada a transferência de um volume da suspensão de CAP a partir de um balão volumétrico de 500mL para um bequer de capacidade igual a 250mL. A suspensão foi homogeneizada continuamente com o auxílio de um agitador magnético sendo, a seguir, efetuada a transferência de um volume correspondente da suspensão a partir do bequer para o frasco de aplicação de produtos químicos do “jar test” com o auxílio de uma pipeta graduada e pêra. O volume de suspensão foi coletado de modo a permitir que seja atingida a dosagem de CAP requerida no respectivo jarro.
- A rotação do sistema de agitação foi acertada para 132rpm ($180s^{-1}$), para que a similaridade entre o comportamento hidráulico do escoamento no jarro de “jar test” e na adutora de água bruta fosse

mantida. O parâmetro de equivalência escolhido foi o gradiente de velocidade;

- Uma vez acertada a rotação do sistema de agitação do equipamento de “jar test”, acionou-se o cronômetro, efetuou-se a adição dos volumes de suspensão de CAP, agente oxidante, coagulante, alcalinizante e gradientes de velocidade nos jarros em tempos pré-determinados, conforme apresentado na Tabela 4.8;
- As coletas de água decantada foram efetuadas nos tempos de contato apresentados na Tabela 4.8 para cada ensaio específico. O volume coletado foi igual a 500 mL;
- Imediatamente após a coleta das amostras de água decantada em um tempo pré-determinado, foi efetuada a sua filtração em membranas de nitrato de celulose com abertura dos poros de $0,45\mu\text{m}$, tendo-se por objetivo separar todas as partículas coloidais e em suspensão da fase líquida;
- Posteriormente, os respectivos volumes foram dispostos em bequers com 500mL de capacidade, onde foram efetuadas as aplicações de cloro na forma de pós-cloração, admitindo-se um tempo de contato de 10 minutos, suficiente para simular de forma segura o comportamento hidráulico do tanque de contato;

- Imediatamente após este tempo, foram coletadas alíquotas de água filtrada e determinadas as concentrações de cloro residual livre e combinado. Os parâmetros pH, cor e turbidez também foram analisados;

A seguir, foram coletados aproximadamente 50 mL de amostra filtrada em frascos âmbar com capacidade para 100mL contendo ácido ascórbico para eliminar o efeito oxidante do cloro sobre a MYC-LR. As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C, para posterior determinação da concentração de MYC-LR.

As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam a aplicação de produtos químicos realizada durante a condução dos ensaios para otimização do processo e tratamento convencional, visando a remoção de MYC-LR.



Figura 4.38 - Execução dos ensaios de bancada visando a otimização do tratamento convencional na remoção de MYC-LR (FERNANDES, 2008)



Figura 4.39 - Execução dos ensaios de bancada visando a otimização do tratamento convencional na remoção de MYC-LR (FERNANDES, 2008)

4.15.5 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR UTILIZANDO O PERMANGANATO COMO PRÉ-OXIDANTE PARA A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL

Os ensaios de oxidação química de MYC-LR mediante o emprego de permanganato de potássio foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito no item 4.15.4. O cloro livre foi substituído pelo permanganato de potássio na etapa que precede a coagulação (pré-oxidação).

A Tabela 4.9 apresenta um quadro resumo das atividades desenvolvidas na execução dos ensaios experimentais.

As dosagens de produtos químicos foram determinadas através da realização de teste preliminar específico (Apêndice A), realizado em função

da variação da qualidade da qualidade da água bruta que foi submetida aos ensaios de jarros.

Todos os passos e atividades executadas estão apresentados a seguir:

TESTES 9, 10 e 11

Características da água bruta: Proveniente da Represa Guarapiranga

Coagulante: Sulfato férrico

Dosagem: 40 mg/L expresso como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Agente oxidante: permanganato de potássio e hipoclorito de sódio

Adsorvente: carvão ativado em pó entre 0,29 - 2,64 μg MYC-LR/L

Tabela 4.9 – Otimização da tecnologia de tratamento de água convencional, associado ao uso de KMnO_4 e CAP, para maximizar a remoção de MYC-LR

Etapas e atividades	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6
Aplicação do KMnO_4 na água bruta (Tempo t=0 min.)	Jarro controle (0,0mg/L)	0, mg KMnO_4/L	0,5mg KMnO_4/L	0,5mg KMnO_4/L	0,5mg KMnO_4/L	-
Aplicação do CAP na água bruta (Tempo t=8 minutos)	Mistura rápida=132 rpm Gradiente de velocidade $180\approx\text{s}^{-1}$					
Concentração de CAP (utilizado na ETA-ABV)	Jarro controle (0,0mg/L)	-	-	20mg/L	20mg/L	-
Adição de coagulante, alcalinizante e cloro (Tempo t=38 min)	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA	pH de coagul. da ETA
Dosagem de cloro aplicado na inter-cloração	Jarro controle (0,0mg/L)	5,0mg Cl_2/L	0,0mg Cl_2/L	5,0mg Cl_2/L	0,0mg Cl_2/L	5,0mg Cl_2/L
Coagulação	Mistura rápida=180 rpm Gradiente de velocidade $250\approx\text{s}^{-1}$					
Início da floculação (Tempo t=50 min)	Mistura lenta=30 rpm Gradiente de velocidade $\approx 35\text{ s}^{-1}$					
Encerrar a floculação	(Tempo t=47,5 min)					
Início da sedimentação	(Tempo t=47,5 min)					
Coleta de amostras de água decantada (Tempo=77,5 min)	Coletar um volume de amostra igual a 500mL					
Pré-tratamento das amostras	Efetuar filtração em membrana 0,45 μm					
Dosagem de cloro aplicado na pós-	Jarro controle	2,0 mg Cl_2/L	6,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L	6,0 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L

cloração	(0,0mg/L)
Simulação do reservatório de acumulação	Início do processo (Tempo t=80 min) (Tempo de contato=10 minutos)
Encerrar a simulação do comportamento hidráulico do reservatório de acumulação Tempo (90 minutos)	
Análises	Cloro residual livre e combinado
Efetuar a decoloração das amostras mediante a utilização de ácido ascórbico	
Análises	MYC-LR

As planilhas detalhadas contendo todos os ensaios em escala de bancada realizados durante a execução dos trabalhos experimentais foram apresentadas no Apêndice B.

5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 - GENERALIDADES

Conforme apresentado no item 4, o trabalho prático contemplou a realização de ensaios, em escala de bancada (“jar test”), com o propósito de verificar a eficiência de uma ETA Convencional, em particular da ETA ABV (SABESP), na remoção de MYC-LR, tendo em vista ser esta a cianotoxina mais comumente encontrada no sistema produtor Billings/Guarapiranga.

Em face da enorme dificuldade de aquisição de padrões de cianotoxinas, em função das mesmas serem consideradas “armas biológicas”, foi desenvolvido uma metodologia para obtenção de MYC-LR a partir de coletas de florações desses microrganismos nas represas Billings (RMSP) e Jaguari (Vargem – SP), anteriormente descrita nos itens 4.6 à 4.11.

No entanto, na solução estoque obtida através dessa metodologia, foi constatada a presença de apenas 2,0µg/L de MYC-LR. Como foi encontrado 0,5µg/L de MYC-LR na fase líquida da amostra coleta diretamente na floração densa contendo 65.000células/mL de algas do gênero *Anabaena*, esperava-se que na massa algal liofilizada, concentrada aproximadamente 500 vezes, fossem obtidas concentrações de MYC-LR bem maiores que as 2,0µg/L verificadas na prática. A baixa concentração de MYC-LR verificada na amostra da solução estoque analisada, inviabilizou o seu uso nos ensaios de bancada.

Esta constatação experimental demonstra que não existe uma relação direta entre concentrações de MYC-LR verificadas na fase líquida, neste

caso água bruta proveniente de manancial eutrofizado coletada na ocorrência de intensa floração de cianobactérias, e o número de células/mL existente na massa algal.

Assim, apesar das dificuldades anteriormente mencionadas, os trabalhos experimentais foram conduzidos utilizando-se padrões de MYC-LR adquiridos através de importação junto à empresa Norte-Americana "Sigma-Aldrich", sendo que os resultados encontrados estão apresentados a seguir.

A Tabela 5.1 apresenta um quadro resumo dos ensaios cinéticos de oxidação química e adsorção de MYC-LR realizados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Quadro resumo dos ensaios cinéticos de oxidação química e adsorção de MYC-LR

QUADRO RESUMO - ENSAIOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR								
Teste	Água Matriz	Adsorção	Pré- Oxidação	Coagulante	Alcalinizante	Polímero Catiônico	Inter- Oxidação	Pós- Oxidação
0	Bruta	-	-	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	Poliamina	-	-
1	Desmineralizada	-	Cl ₂	-	-	-	-	-
2	Desmineralizada	-	Cl ₂	-	-	-	-	-
3	Desmineralizada	CAP	-	-	-	-	-	-
4	Bruta	CAP	Cl ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
5	Bruta	CAP	Cl ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
6	Desmineralizada	-	KMnO ₄	-	-	-	-	-
7	Desmineralizada	-	KMnO ₄	-	-	-	-	-
8	Bruta	CAP	Cl ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
9	Bruta	CAP	KMnO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
10	Bruta	CAP	KMnO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
11	Bruta	CAP	KMnO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
12	Desmineralizada	CAP	-	-	-	-	-	-
13	Desmineralizada	CAP	-	-	-	-	-	-
14	Bruta	CAP	Cl ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
15	Bruta	CAP	Cl ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	Poliamina	Cl ₂	Cl ₂
16	Desmineralizada	-	Cl ₂	-	-	-	-	-
17	Desmineralizada	-	Cl ₂	-	-	-	-	-
18	Desmineralizada	-	KMnO ₄	-	-	-	-	-
19	Desmineralizada	-	KMnO ₄	-	-	-	-	-

5.2 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CLORO

Os experimentos para verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro foram realizados a partir da aplicação de diferentes dosagens de cloro, na forma de cloro residual livre, passíveis de serem aplicados em uma ETA em escala real.

Para eliminar a interferência da presença de material orgânico e inorgânico comumente encontrado na água bruta e causador de demanda do agente oxidante, foi utilizado água desmineralizada. As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os resultados experimentais obtidos no teste 1, onde diferentes doses de cloro foram aplicadas em uma matriz de água desmineralizada contendo 1,42µg MYC-LR/L, para um tempo de contato igual a 30 minutos.

Observou-se que 92,3% da MYC-LR foi oxidada com doses de cloro de 1,0mg Cl₂/L e residual de cloro livre igual a 0,9mg Cl₂/L. Valores de remoção superiores a 99% de MYC-LR foram obtidos quando a dose de cloro aplicada foi de 1,3mg Cl₂/L e o residual de cloro livre igual a 1,2mg Cl₂/L.

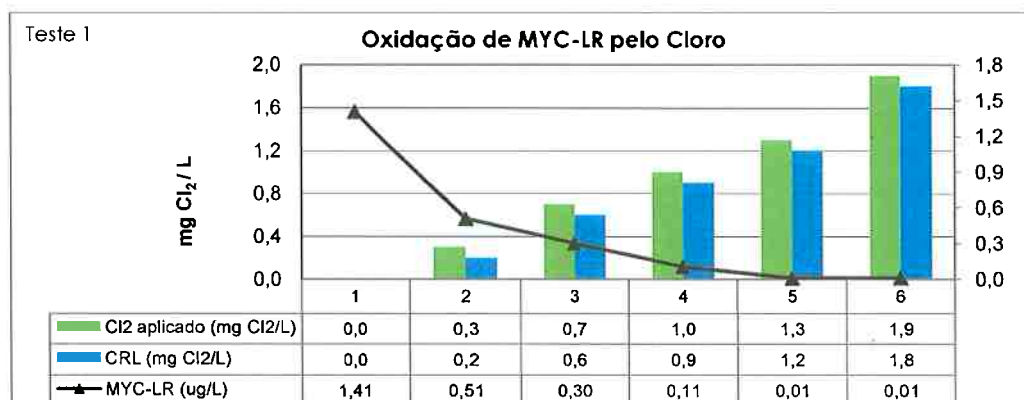


Figura 5.1 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro

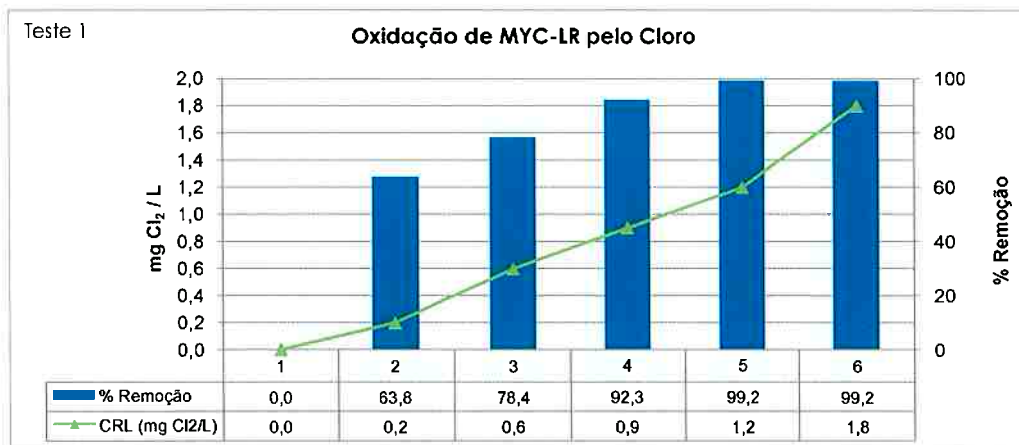


Figura 5.2 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de cloro aplicado

Já no ensaio 2, conduzido com o mesmo propósito do experimento anterior, as doses de cloro variaram entre 0,5 e 3,0mg Cl₂/L e a concentração inicial de MYC-LR foi de 1,65µg MYC-LR/L. As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam os resultados obtidos no teste 2.

Estes resultados validam o teste anterior, onde também a dose de cloro de 1mg Cl₂/L removeu mais de 90% da MYC-LR inicialmente presente. A Figura 5.5 apresenta a evolução das doses de cloro requeridas para oxidação de MYC-LR.

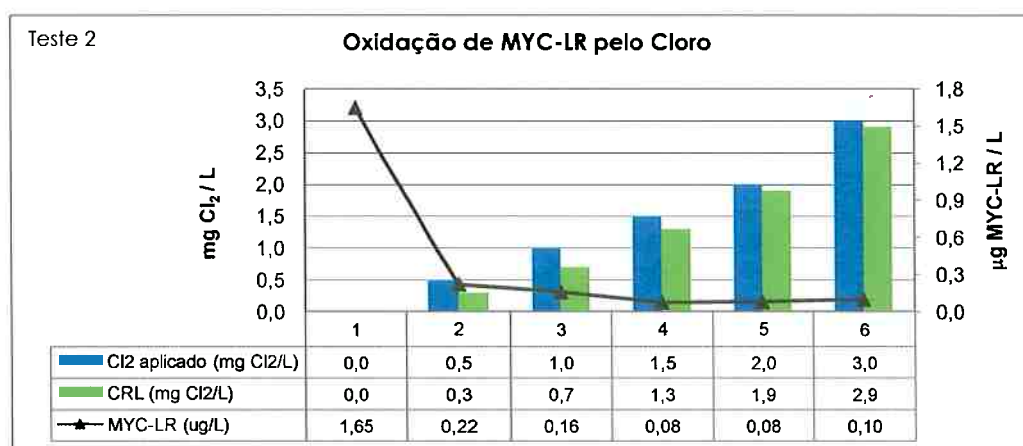


Figura 5.3 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro

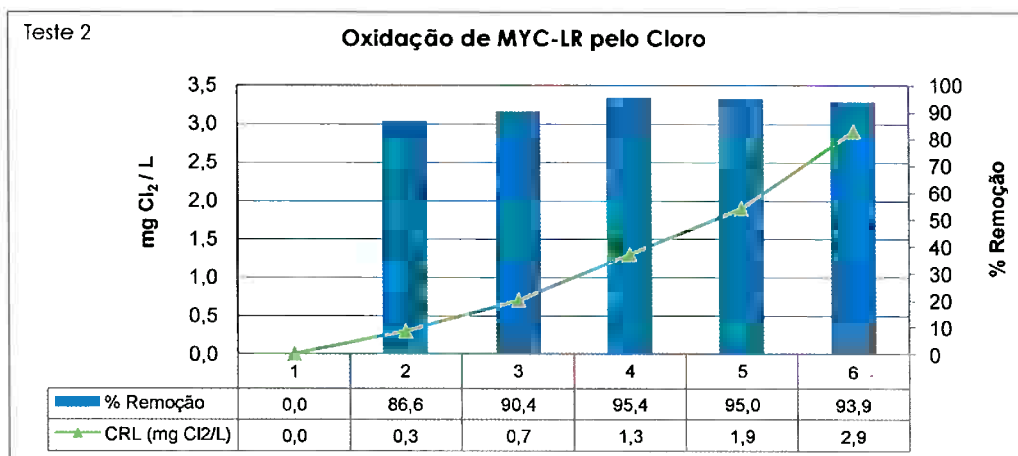


Figura 5.4 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de cloro aplicado

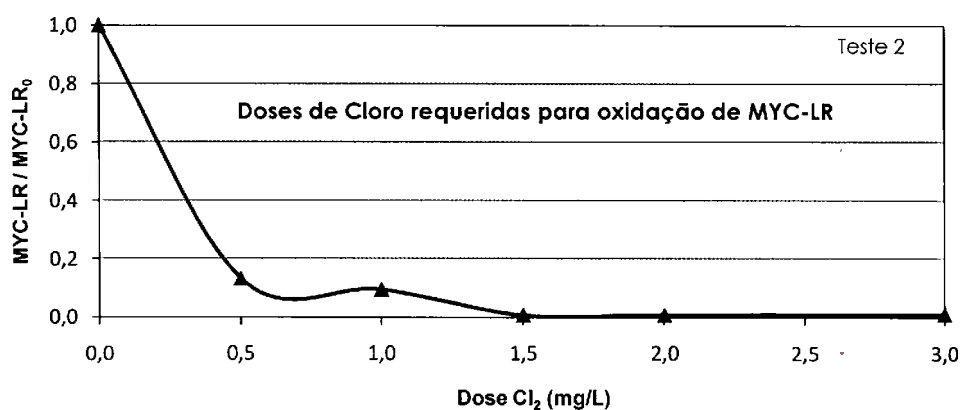


Figura 5.5 - Doses de cloro requeridas para a oxidação de MYC-LR

As concentrações de MYC-LR já verificadas em amostras de água coletas no corpo central da represa Guarapiranga (RMSP) são, em mais de 95% dos casos, inferiores a $0,3\mu\text{g MYC-LR/L}$. Estes resultados, apesar de realizados utilizando-se como matriz água desmineralizada, onde a ação de interferentes é eliminada, indicam que o cloro foi eficiente na oxidação de MYC-LR.

Assim, para que estes resultados possam ser reproduzidos em água bruta, é imprescindível que a demanda de cloro causada pela matéria

orgânica e inorgânica presentes seja alcançada, e que o residual de cloro livre de 1,0mg Cl₂/L, somado ao tempo de contato de 30 minutos, também possam ser mantidos.

No entanto, em uma estação de tratamento em escala real, este tempo de contato nem sempre pode ser atingido, pois em muitos casos o tempo de detenção nos reservatórios de acumulação é inferior a 10 minutos.

Considerando o problema acima mencionado, os testes 16 e 17 foram conduzidos utilizando-se os resultados experimentais dos testes 1 e 2, com o propósito de averiguar quais os tempos de contato mínimos requeridos para a oxidação de MYC-LR pelo cloro.

Nestes ensaios a dose de cloro foi mantida constante em todos os jarros do equipamento de "jar test", enquanto que os tempos de contato variaram entre 5 e 30 minutos. Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7.

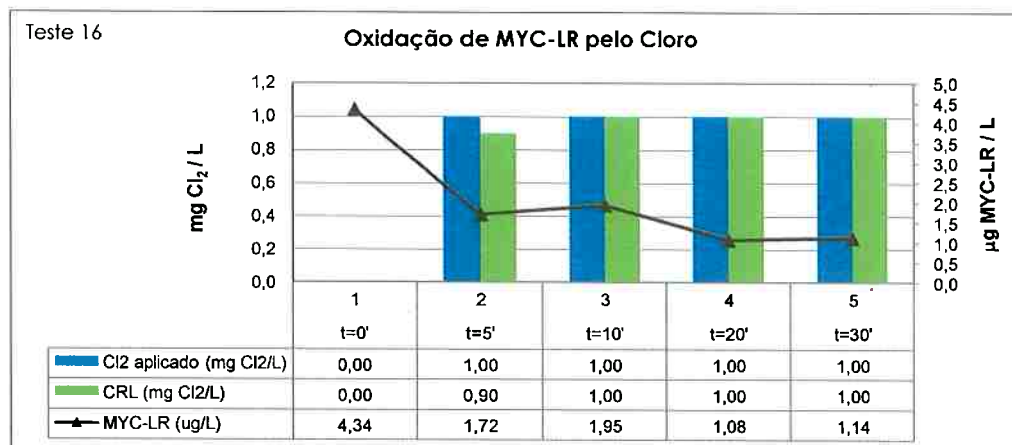


Figura 5.6 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato

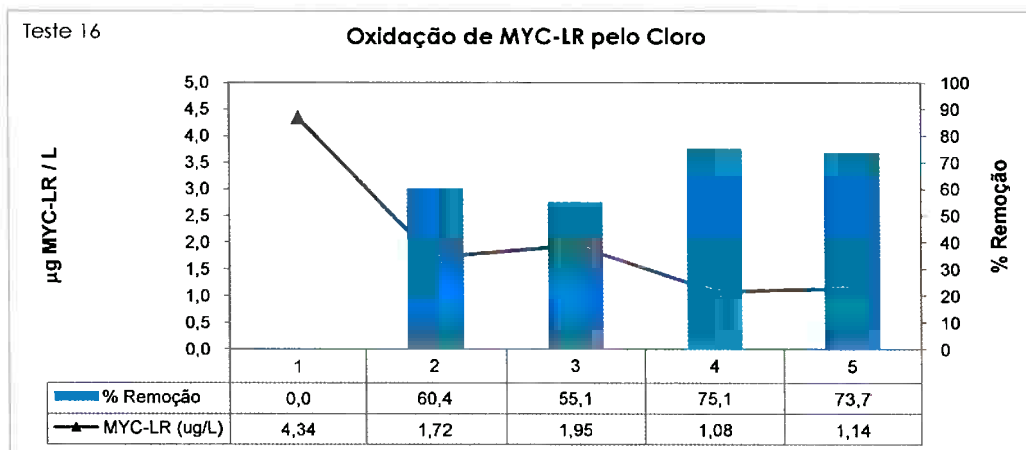


Figura 5.7 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato

Observou-se que, aproximadamente 75% das 4,34µg MYC-LR/L inicialmente presentes foi removida com tempos de contato variando entre 20 e 30 minutos. No entanto, caso estes resultados fossem replicados para uma ETA em escala real, a água tratada seria distribuída à população com residual de MYC-LR superior ao valor máximo permissível pela Portaria 518/04, que é de 1,0µg MYC-LR/L.

Neste ensaio, a concentração inicial de MYC-LR foi mais de 2,5 vezes superior às verificadas nos testes 1 e 2, onde a manutenção de 1,0mg Cl₂/L foi suficiente para oxidar mais de 90% dessa toxina, em 30 minutos de contato.

Os resultados obtidos no teste 16 indicam que residuais de cloro livre maiores que 1,0mg Cl₂/L são requeridos quando a concentração de MYC-LR na água a ser tratada for superior a 4,0µg MYC-LR/L.

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os resultados obtidos no teste 17. Neste ensaio, foi criado um cenário ainda mais crítico que o do teste anterior, onde a dose de cloro foi mantida em 1,0mg Cl₂/L e a concentração

inicial de MYC-LR foi praticamente o dobrada.

Assim, em todos os jarros foi aplicado 1,0mg Cl₂/L, sendo que a dose inicial de MYC-LR foi de 7,56µg MYC-LR/L.

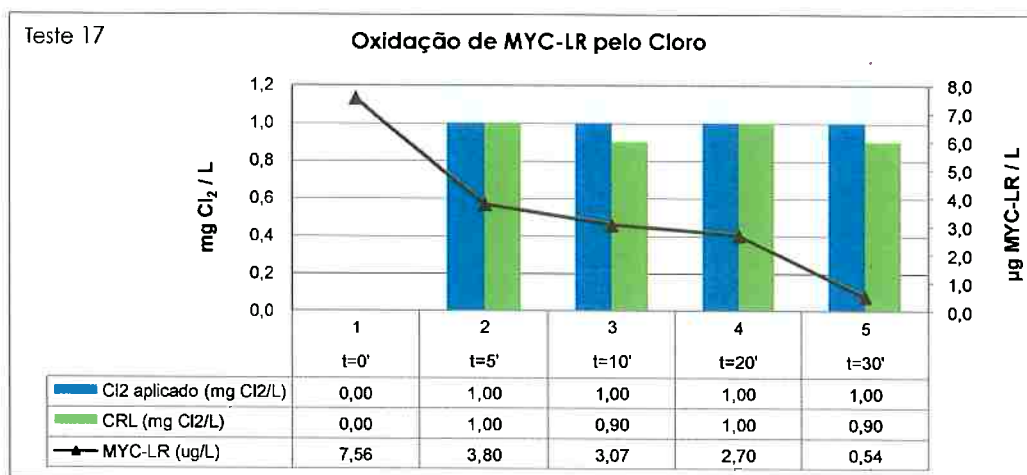


Figura 5.8 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato

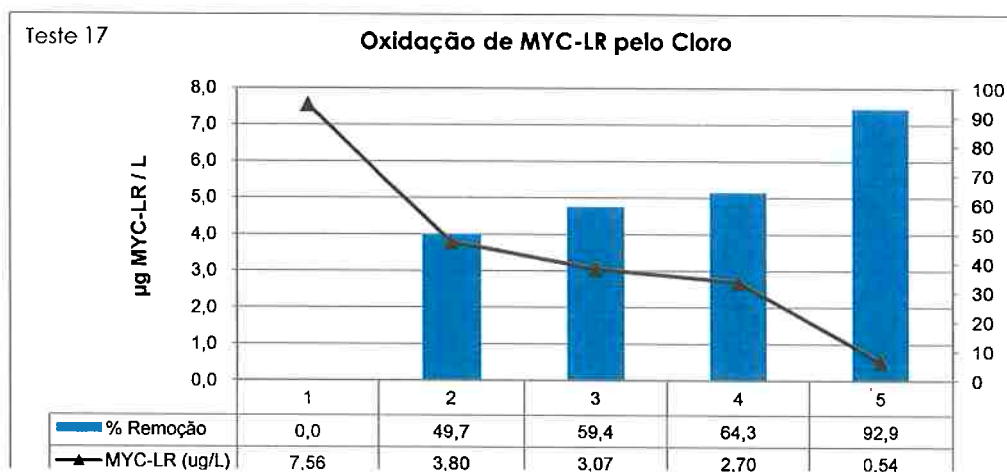


Figura 5.9 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação dos tempos de contato

A Figura 5.10 apresenta a curva de oxidação de MYC-LR pelo cloro em função da variação do tempo de contato.

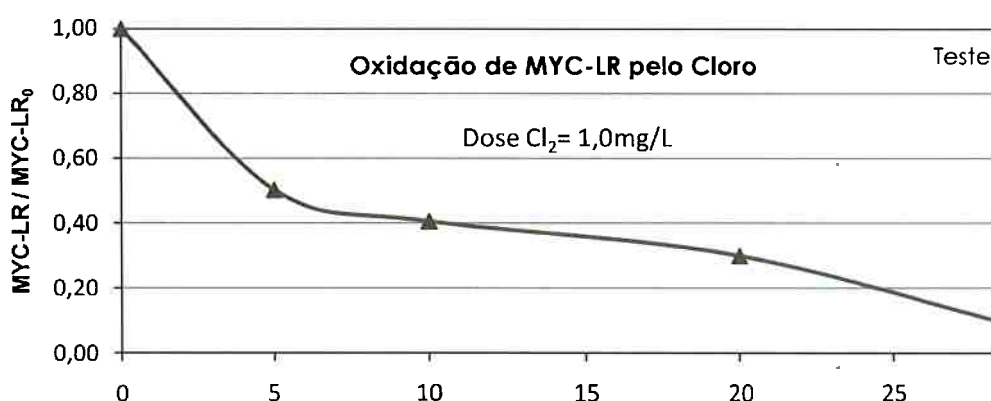


Figura 5.10 - Oxidação de MYC-LR pelo cloro em função do tempo de contato

Observou-se que 92% de MYC-LR foi removida no tempo de contato de 30 minutos. No entanto, findado o processo de oxidação, a concentração e MYC-LR remanescente foi de $0,54\mu\text{g MYC-LR/L}$. Considerando os valores históricos obtidos no monitoramento de cianotoxinas realizado pela SABESP, este residual é ainda superior aos observados na água bruta da represa Guarapiranga.

Em ambos os testes foi verificado que 10 minutos de tempo de contato associado ao residual de cloro livre de $1,0\text{mg Cl}_2/\text{L}$, não apresentou eficiência satisfatória na remoção de MYC-LR, pois somente entre 50 e 60% da toxina inicialmente presente foi removida. Fazendo novamente a analogia com uma estação em escala real, a água tratada seria distribuída à população com residual de MYC-LR da ordem de $3,0\mu\text{g MYC-LR/L}$.

Esta condição desfavorável, em termos de tempo de contato, foi utilizada para simular os cenários críticos nos ensaios de tratabilidade com água bruta proveniente da represa Guarapiranga.

Nicholson (1997) constatou em seus experimentos que, para garantir a

completa destruição de MYC-LR, um residual de cloro livre próxima a 0,5mg Cl₂/L deve estar presente após 30 minutos de tempo de contato.

No entanto, nos ensaios cinéticos realizados neste trabalho, a completa oxidação de MYC-LR somente foi obtida com residuais de cloro livre superiores a 1,0mg Cl₂/L, no mesmo tempo de contato utilizado por Nicholson (1997).

Desta forma, caso o tempo de contato entre o ponto de pós-cloração e o efluente do reservatório de acumulação da estação de tratamento seja inferior a 30 minutos, a manutenção de residuais de cloro livre superiores a 1,0mg Cl₂/L deve ser considerada, para que a completa oxidação de MYC-LR ocorra com segurança.

5.3 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Os ensaios cinéticos para avaliação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato de potássio foram conduzidos de forma similar aos ensaios onde o cloro foi utilizado como agente oxidante.

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os resultados experimentais obtidos no teste 6, onde diferentes doses de permanganato foram aplicadas em uma matriz de água desmineralizada contendo 1,15µg MYC-LR/L, para um tempo de contato de 30 minutos.

Observou-se que, mais de 90% da MYC-LR foi removida com doses de permanganato de potássio da ordem de 0,6mg KMnO₄/L e residual de aproximadamente 0,5mg KMnO₄/L. Uma dose igual a 1,0 mg KMnO₄/L

removeu 100% da MYC-LR inicialmente presente. Esses resultados também foram observados no teste 7, realizado com o objetivo de validar os resultados obtidos no teste 6.

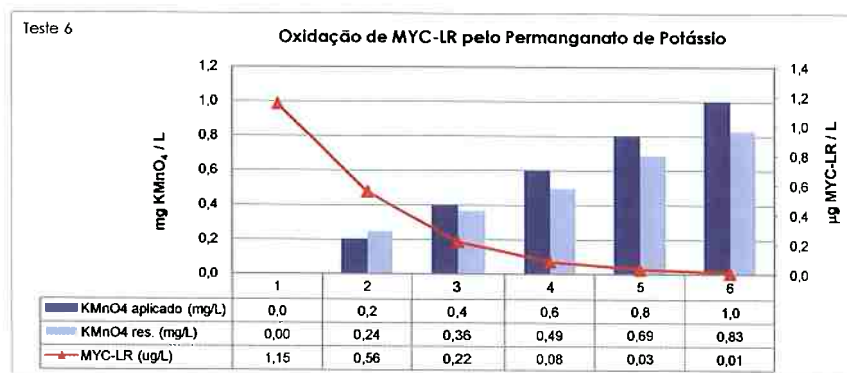


Figura 5.11 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato

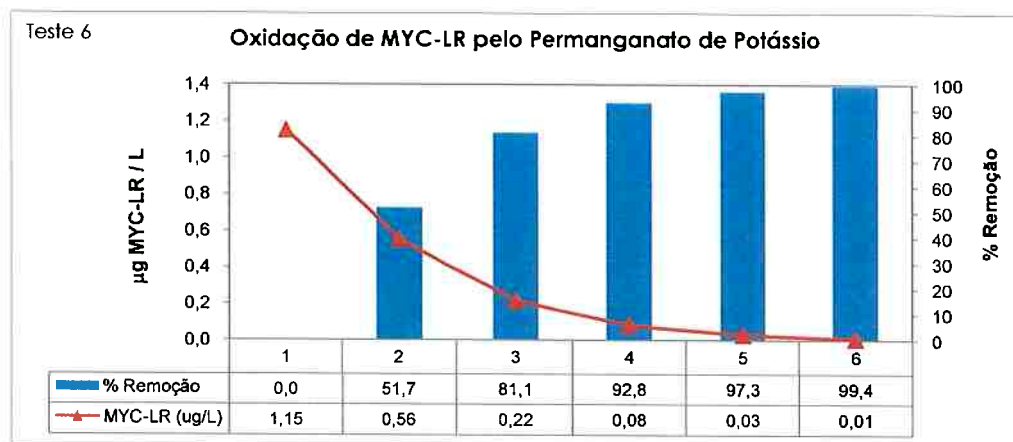


Figura 5.12 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR em função da variação das doses de permanganato aplicado

Constatação semelhante foi feita por Rositano (1996), onde foi verificado que 1,0mg KMnO₄/L de permanganato removeu 95% de MYC-LR em 30 minutos.

Rodríguez (2007) observou em seus experimentos que 1,5 e 0,5mg KMnO₄/L removeram completamente MYC-LR e ANTX, respectivamente, concluindo que o permanganato é um bom oxidante

para a eliminação de MYC-LR e ANTX em águas naturais.

A Figura 5.13 apresenta a variação das doses de permanganato requeridas para oxidação de MYC-LR.

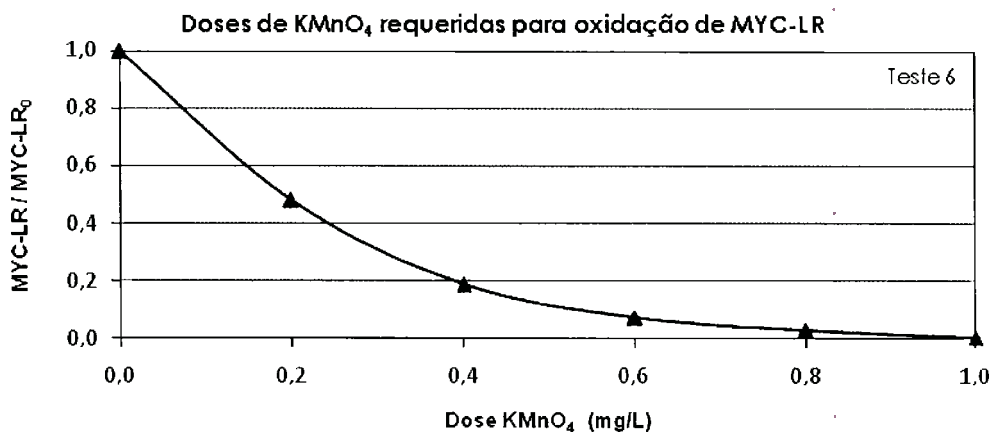


Figura 5.13 - Variação da dose de permanganato requeridas para a oxidação de MYC-LR

Os resultados deste ensaio são semelhantes aos obtidos nos testes 1 e 2 onde, para concentrações de MYC-LR entre 1,40 e 1,65 μg MYC-LR/L, o cloro se mostrou bastante eficiente.

Assim, os testes 18 e 19 foram conduzidos com o propósito de averiguar qual seria eficiência do permanganato na oxidação de concentrações mais elevadas de MYC-LR, considerando também a influência da variação do tempo de contato.

De forma análoga aos ensaios cinéticos onde o cloro foi utilizado como agente oxidante, nestes testes a dose de permanganato também foi mantida constante em todos os jarros do equipamento de "jar test", enquanto que os tempos de contato variaram entre 5 e 30 minutos. Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15.

Verificou-se que, em ambos os ensaios, mais de 90% da MYC-LR

inicialmente presente foi removida com doses de permanganato de 0,7mg KMnO_4/L e residual de aproximadamente 0,5mg KMnO_4/L , em 30 minutos.

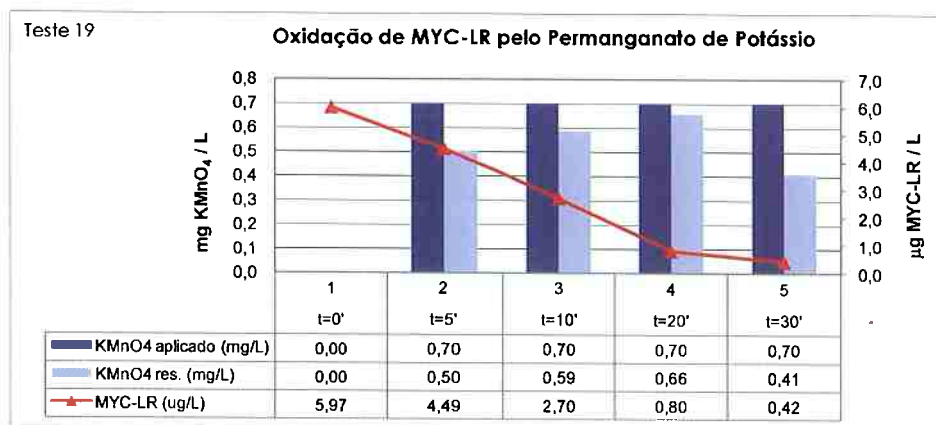


Figura 5.14 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato em função da variação dos tempos de contato

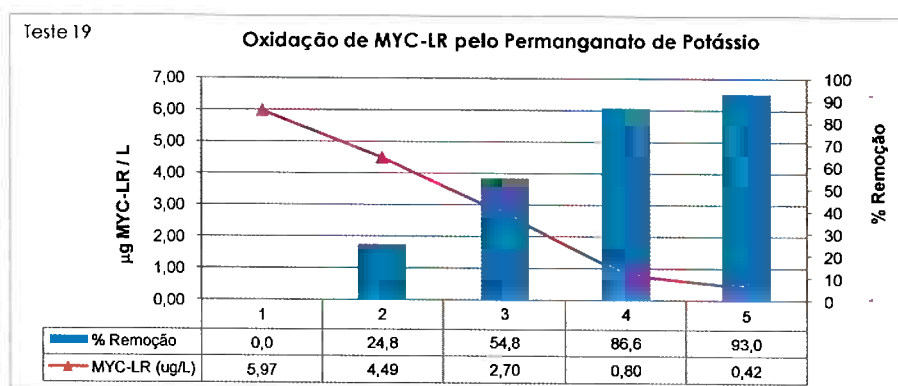


Figura 5.15 - Porcentagem de oxidação de MYC-LR pelo permanganato em função da variação dos tempos de contato

Performance semelhante também foi obtida pelo cloro nas mesmas condições de contorno.

No entanto, concentrações de MYC-LR poderiam ser oxidadas com segurança pelo permanganato de potássio no início do processo de tratamento, com significativa vantagem em relação ao cloro, que consiste na ausência de sub-produtos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos

(THM's), ácidos haloacéticos (HAA), etc., formados quando residual de cloro livre esta presente em águas contendo carbono orgânico dissolvido (precursores).

5.4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE MYC-LR ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Analogamente aos experimentos onde foi verificada a eficiência do cloro e permanganato para oxidação de MYC-LR, os ensaios cinéticos de adsorção através da utilização de CAP foram conduzidos com o objetivo de possibilitar a verificação das doses necessárias para remoção de dessa toxina.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os resultados experimentais obtidos no teste 12, onde diferentes doses de CAP foram aplicadas em uma matriz de água desmineralizada contendo 2,74 μ g MYC-LR/L, para um tempo de contato de 30 minutos.

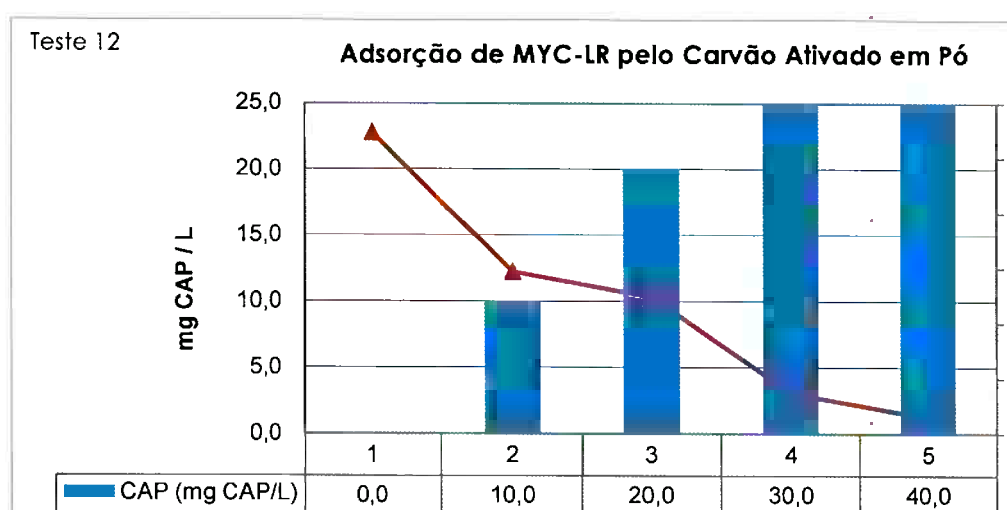


Figura 5.16 - Verificação da capacidade de adsorção de MYC-LR pelo carvão ativado em pó (CAP)

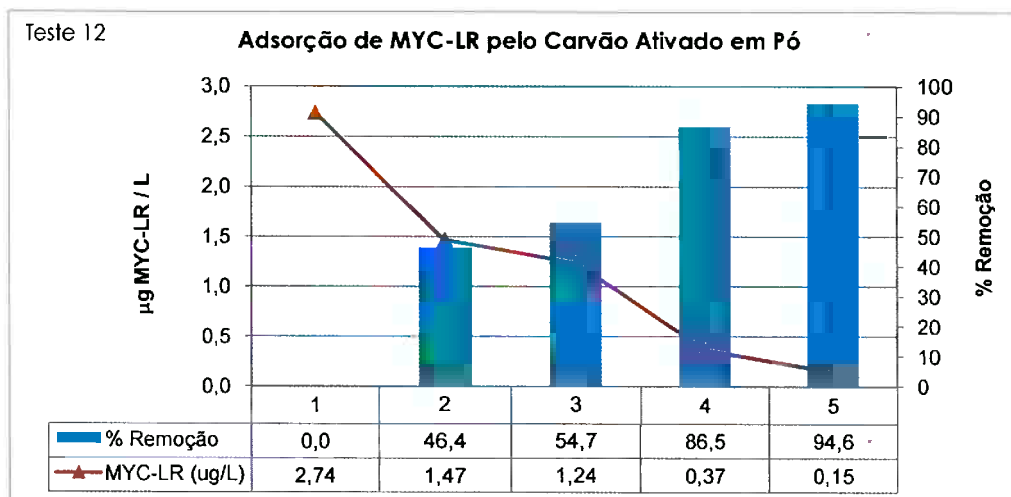


Figura 5.17 - Porcentagem de adsorção de MYC-LR em função da variação das doses de CAP aplicadas

Observou-se que remoções de MYC-LR da ordem de 80% somente foram atingidas com doses de CAP superiores a 20mg CAP/L.

A adsorção de 90% da MYC-LR inicialmente presente ocorreu com dose de CAP igual a 40mg CAP/L.

A mesma constatação foi feita por Chorus (1999), onde remoções de MYC-LR da ordem de 85% somente foram obtidas com doses de CAP superiores a 20mg CAP/L.

Caso estes resultados fossem replicados para uma estação de tratamento de água do porte da ETA ABV (SABESP), seriam necessários aproximadamente 50 toneladas de CAP por dia. Considerando os valores médios atuais de mercado para o CAP, isto implicaria em um aumento de custos com produtos químicos da ordem de R\$175.000,00 por dia.

Embora o CAP utilizado tenha removido mais de 90% da concentração inicial de MYC-LR, a necessidade de utilização de elevadas doses desse produto oneraria significativamente os custos com produtos químicos

utilizados no tratamento de água. Cabe também ressaltar que, a sua utilização em larga escala implica em aumento na geração de sólidos, com conseqüências negativas para o processo de tratamento, como por exemplo, aumento do acúmulo de sólidos nos decantadores e diminuição da carreira de filtração, podendo implicar em queda na produção da ETA.

A Figura 5.18 apresenta a evolução das doses de CAP requeridas para adsorção de MYC-LR.

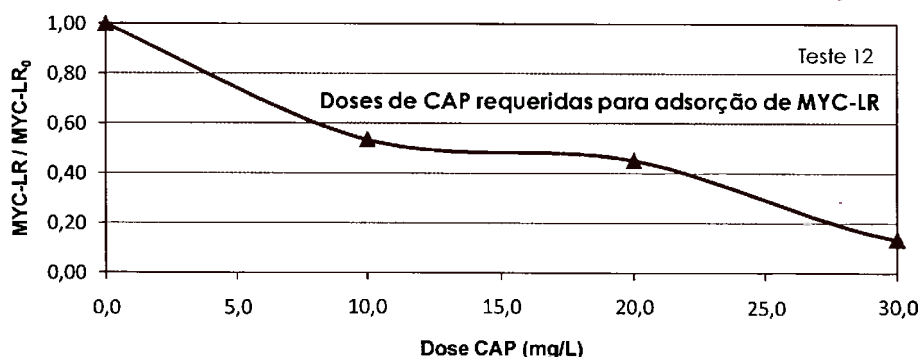


Figura 5.18 - Variação das doses de CAP requeridas para a adsorção de MYC-LR

É importante observar que o processo de adsorção em CAP é dependente de variáveis que definem a “afinidade” do produto para adsorver determinada substância. Esta “afinidade” está diretamente relacionada à matéria-prima empregada na produção do carvão ativado, como também do tempo de detenção nos fornos onde ocorre a sua ativação.

O carvão utilizado na condução dos ensaios cinéticos foi cedido pela SABESP. Este passou por rigoroso processo de seleção com metodologia específica desenvolvida pelos técnicos dessa companhia, em parceria com o Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A referida metodologia define os critérios de

seleção de CAP para ser utilizado com o propósito de remover substâncias causadoras de gosto e odor, especialmente metilisoborneol e geosmina.

Esta metodologia consiste na realização de ensaios cinéticos de adsorção em escala de bancada, podendo ser adaptada para a seleção de carvões ativados mais adequados para a remoção MYC-LR.

5.5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL

Conforme anteriormente mencionado, os ensaios de oxidação química e adsorção de MYC-LR mediante o emprego de cloro, permanganato de potássio e CAP foram conduzidos, de modo que o comportamento hidráulico do Sistema Produtor Billings/Guarapiranga (Captação de água bruta, adução e estação de tratamento) fosse representado o mais fielmente possível.

Os ensaios experimentais foram executados priorizando-se a utilização do cloro livre como agente oxidante na oxidação de MYC-LR, onde foram estudadas as possibilidades de aplicação na forma de pré, inter e pós-oxidação.

Nos experimentos foi utilizada água bruta coletada na captação da represa Guarapiranga. Nesse período ocorreu intensa floração de cianobactérias naquela localidade, sendo que a análise realizada pelos técnicos da SABESP identificou a presença de aproximadamente 73.000 células de cianobactérias por mL .

Na Figura 5.19 pode ser observada a intensa coloração esverdeada das membranas filtrantes utilizadas nos ensaios, resultado da retenção da massa algal presente nas amostras de água decantada submetidas à filtração.



Figura 5.19 - Massa algal presente na amostra de água decantada que foi retida nas membranas filtrantes

Com o propósito de avaliar os diferentes cenários de tratabilidade, passíveis de serem aplicados na estação de tratamento em escala real, foram simuladas desde as condições mais favoráveis, considerando a adição de CAP associado ao uso de oxidantes na forma de pré, inter e pós-oxidação, até a mais crítica, onde o agente oxidante foi utilizado somente no final do processo de tratamento (pós-oxidação), com um tempo de contato de apenas 10 minutos.

A Tabela 5.2 apresenta as doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 4, 5 e 8.

Tabela 5.2 – Doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 4, 5 e 8

Jarro	Teste 4 (Dose MYC-LR= 1,46µg/L) Teste 5 (Dose MYC-LR= 1,79µg/L)				Teste 8 (Dose MYC-LR= 3,54µg/L)			
	Adsorção Carvão Ativado	Pré- Oxidação (Aplicado)	Inter- Oxidação (Aplicado)	Pós- Oxidação (Aplicado)	Adsorção Carvão Ativado	Pré- Oxidação (Aplicado)	Inter- Oxidação (Aplicado)	Pós- Oxidação (Aplicado)
	CAP mg CAP/L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	CAP mg CAP/L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	2,0	5,0	2,0	-	2,0	5,0	2,0
3	-	-	-	2,0	-	-	-	7,0
4	20,00	2,0	5,0	2,0	20,0	2,0	5,0	2,0
5	20,00	2,0	-	2,0	20,0	2,0	-	6,0
6	-	-	5,0	2,0	-	-	5,0	2,0

Dentre os cenários de tratabilidade simulados nesses ensaios, a condição mais favorável para a remoção de MYC-LR foi a testada no jarro nº 4, tendo em vista a adição de CAP associada ao cloro na forma de pré, inter e pós-cloração. O cenário mais crítico foi simulado no jarro nº 3, onde o cloro foi aplicado somente no final do processo de tratamento (pós-cloração).

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam os resultados obtidos através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade (teste 8), com o propósito de otimizar remoção de MYC-LR, utilizando como referência a ETA ABV (SABESP).

Observou-se que, a condição descrita com sendo a mais favorável, (jarro nº 4), apresentou remoção de 100% da MYC-LR inicialmente presente.

Esta eficiência também foi alcançada no jarro nº 2, onde o cloro foi aplicado na forma de pré, inter e pós-cloração, porém na ausência de CAP, indicando a baixa contribuição do processo de adsorção para a remoção de MYC-LR.

Esta constatação vem de encontro aos resultados obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção, indicando que o CAP utilizado pode não ter “afinidade” para remover MYC-LR com eficiência.

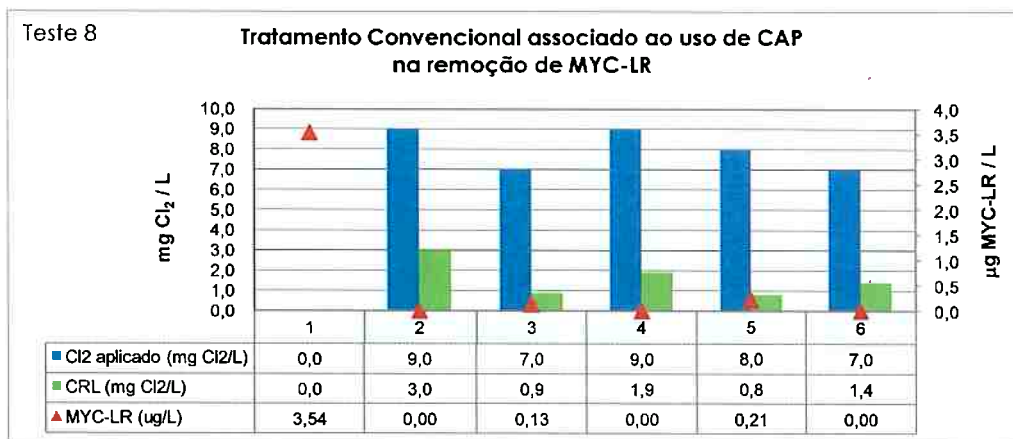


Figura 5.20 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional

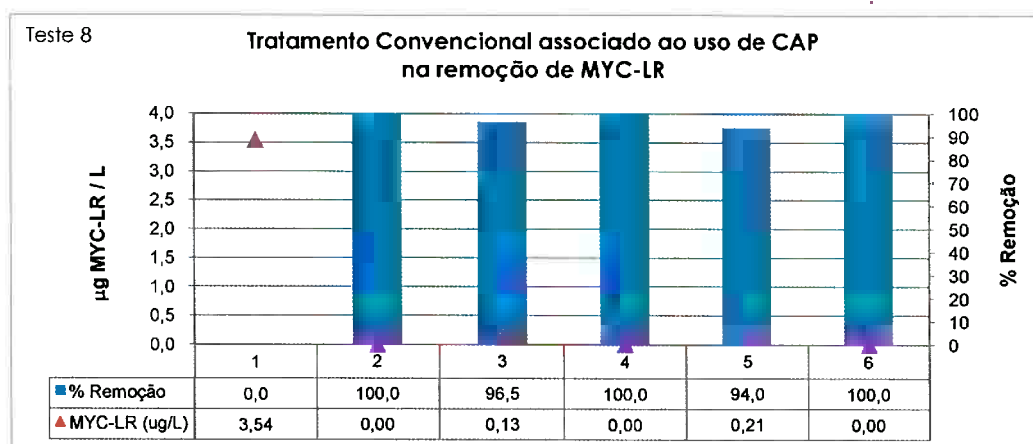


Figura 5.21 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade

No cenário de tratabilidade simulado como o mais crítico para a ETA ABV (jarro nº 3), onde o cloro foi aplicado somente na forma de pós-cloração e com o tempo de contato extremamente reduzido (10 minutos), foi observado remoção de MYC-LR da ordem de 96,5%. Neste caso, a dose total de cloro foi de 7,0mg Cl₂/L e os residuais de cloro livre e combinado iguais a 0,9 e 0,5mg Cl₂/L, respectivamente.

A mesma performance não foi obtida nos ensaios cinéticos realizados com água desmineralizada, onde 1,0 mg Cl₂/L de cloro residual livre removeu, em média, somente 55% da MYC-LR inicialmente presente, no mesmo tempo de contato. A diferença entre ambos os ensaios está na dose inicial de cloro, sugerindo que a oxidação de MYC-LR pode ter sido, neste caso, favorecida.

A Tabela 5.3 apresenta as doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 14 e 15.

Tabela 5.3 – Doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 14 e 15

Jarro	Teste 14 (Dose MYC-LR= 0,79µg/L) Teste 15 (Dose MYC-LR= 2,45µg/L)			
	Adsorção Carvão Ativado	Pré- Oxidação (Aplicado)	Inter- Oxidação (Aplicado)	Pós- Oxidação (Aplicado)
	CAP mg CAP/L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L
1	-	-	-	-
2	-	2,0	5,0	2,0
3	20,0	2,0	5,0	2,0
4	20,0	-	2,0	5,0
5	20,0	-	-	6,5
6	-	-	-	6,5

Analogamente aos cenários anteriormente simulados, nestes ensaios a condição mais favorável para a remoção de MYC-LR foi a testada no jarro nº 3, tendo em vista a adição de CAP associada ao cloro na forma de pré, inter e pós-cloração. O cenário mais crítico foi simulado no jarro nº 6, onde o cloro foi aplicado somente no final do processo de tratamento (pós-cloração).

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os resultados obtidos através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade (teste 15), com o propósito

de otimizar a remoção de MYC-LR, utilizando como referência a ETA ABV (SABESP).

Observou-se que, a remoção de MYC-LR foi de aproximadamente 98%, tanto para o jarro nº 3 quanto para o nº 6, indicando que a eficiência do processo de oxidação de MYC-LR pelo cloro está diretamente relacionada à presença de cloro residual livre, em concentrações inversamente proporcionais ao tempo de contato disponível. Ao final do processo de oxidação, o jarro nº 6 apresentou residuais de cloro livre e combinado de 2,4 e 0,4mg Cl₂/L, respectivamente.

Embora na prática os benefícios alcançados com a pré-oxidação sejam relevantes, em algumas épocas do ano a sua utilização pode ser indesejável, em virtude da ocorrência de incrementos na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na água bruta, com conseqüente aumento da probabilidade de formação de sub-produtos da cloração, como por exemplo, THM's, HAA's, etc.

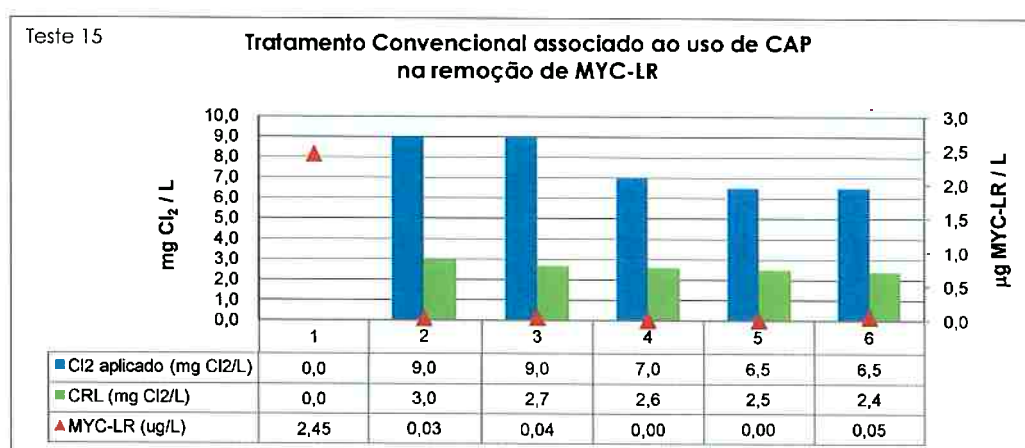


Figura 5.22 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional

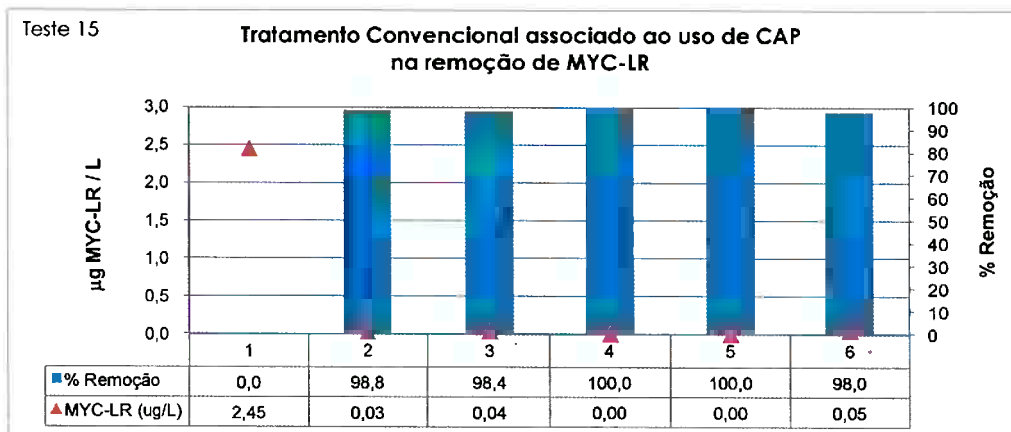


Figura 5.23 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade

Neste cenário de qualidade de água bruta, considerando também a presença de MYC-LR dissolvida, a remoção de COD poderia ser otimizada nas etapas iniciais do tratamento convencional (coagulação / floculação / sedimentação), enquanto que a oxidação de MYC-LR ocorreria de forma segura após o processo de clarificação, através da manutenção de residual de cloro livre.

Caso o tempo de contato entre o ponto de dosagem de cloro e o efluente da estação de tratamento seja inferior a 30 minutos, é recomendada a manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L para garantir a completa oxidação da MYC-LR presente na fase líquida.

5.6 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS AOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO DE MYC-LR UTILIZANDO O PERMANGANATO COMO PRÉ-OXIDANTE VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL

Conforme mencionado anteriormente, os ensaios de tratabilidade visando a remoção de MYC-LR foram conduzidos mediante o emprego de

permanganato de potássio, em substituição ao cloro, na etapa que precede a coagulação (pré-oxidação). A água bruta utilizada foi coletada na captação da represa Guarapiranga (RMSP).

A Tabela 5.4 apresenta as doses de permanganato, CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 9, 10 e 11.

Nesses ensaios, a condição mais favorável para a remoção de MYC-LR foi a testada no jarro nº 4, tendo em vista a adição de CAP associada ao permanganato na forma de pré-oxidação e do cloro na forma de inter e pós-cloração. O cenário mais crítico foi simulado no jarro nº 3, onde o permanganato foi utilizado como pré-oxidante e o cloro foi aplicado somente no final do processo de tratamento (pós-cloração).

Tabela 5.4 – Doses de permanganato, CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 9, 10 e 11

Jarro	Teste 9 (Dose MYC-LR= 2,84µg/L)				Teste 10 (Dose MYC-LR= 0,73µg/L)				Teste 11 (Dose MYC-LR= 0,29µg/L)			
	Adsorção Carvão Ativado	Pré-Oxidação (Aplicado)	Inter-Oxidação (Aplicado)	Pós-Oxidação (Aplicado)	Adsorção Carvão Ativado	Pré-Oxidação (Aplicado)	Inter-Oxidação (Aplicado)	Pós-Oxidação (Aplicado)	Adsorção Carvão Ativado	Pré-Oxidação (Aplicado)	Inter-Oxidação (Aplicado)	Pós-Oxidação (Aplicado)
	CAP mg CAP/L	KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	CAP mg CAP/L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	CAP mg CAP/L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	0,5	5,0	2,0	-	0,5	5,0	2,0	-	0,5	5,0	2,0
3	-	0,5	-	6,0	-	0,5	-	6,0	-	0,5	-	7,0
4	20,0	0,5	5,0	2,0	20,0	0,5	5,0	2,5	20,0	0,5	5,0	2,5
5	20,0	0,5	-	6,0	20,0	0,5	-	6,0	20,0	0,5	-	7,0
6	-	-	5,0	2,0	-	-	5,0	3,0	-	-	5,0	3,0

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam os resultados obtidos através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade (teste 9), com o propósito de otimizar remoção de MYC-LR.

Observou-se que, a condição descrita como sendo a mais favorável, (jarro nº 4), apresentou remoção de 100% da MYC-LR inicialmente presente.

No entanto, eficiência similar foi alcançada no jarro nº 3, onde 97,9% de remoção de MYC-LR foi alcançada utilizando-se o permanganato como pré-oxidante e o cloro somente no final do processo (pós-cloração), indicando a contribuição positiva do permanganato no processo de oxidação de MYC-LR.

Todos os cenários simulados apresentaram remoção de MYC-LR superiores a 97%.

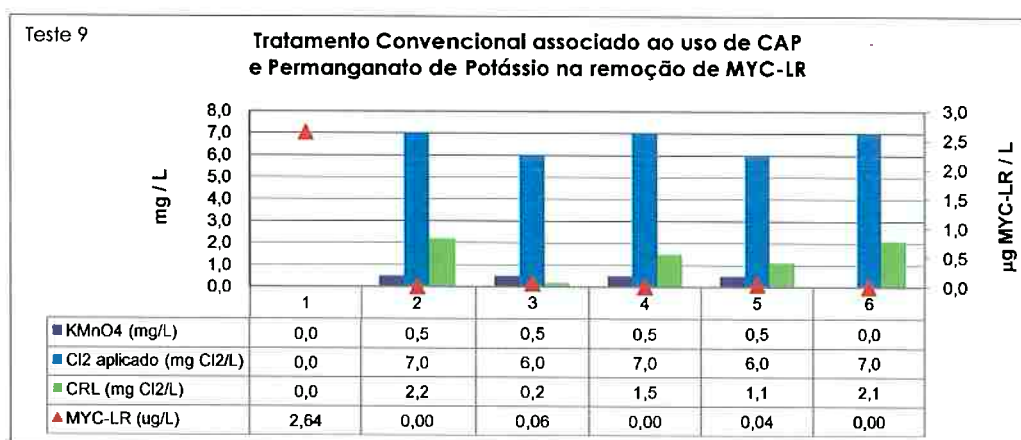


Figura 5.24 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional

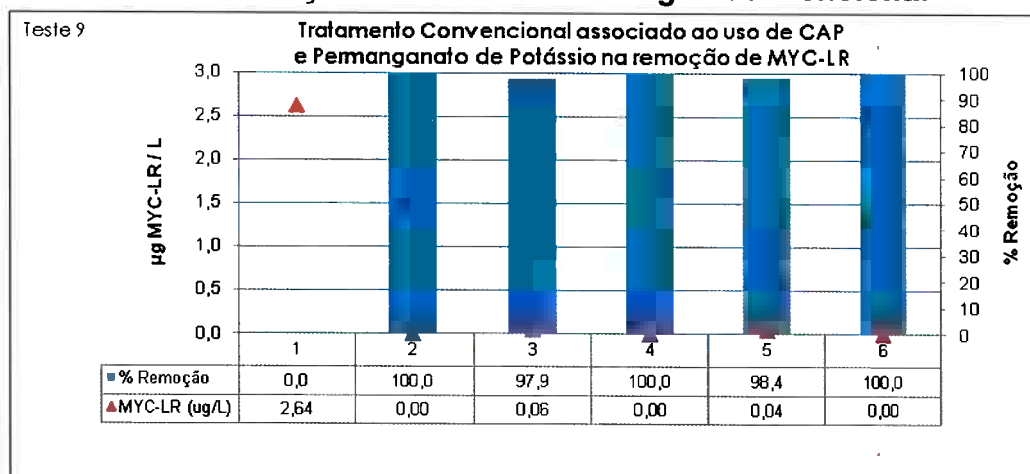


Figura 5.25 - Porcentagem de remoção de MYC-LR obtida através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o permanganato de potássio (na forma de pré-oxidante), quanto o cloro (na forma de pré, inter ou pós-oxidante), quando utilizados de forma adequada, podem oxidar com eficiência MYC-LR em sistemas de tratamento convencionais. No entanto, tendo em vista o elevado custo do permanganato de potássio em relação ao cloro (aproximadamente 10 vezes maior), a sua utilização pode ser recomendada na condição de qualidade de água bruta simulada nos cenários 1 e 2, abaixo descritos. Para o cenário 3, o cloro pode ser utilizado nas formas de pré, inter e pós-cloração.

Cenário 1 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida e de elevadas concentrações de COD (precursores para formação de THM): recomendado a utilização de permanganato como pré-oxidante. Pequenas doses de cloro podem ser adicionadas na etapa intermediária do processo de tratamento, após o processo de clarificação. Caso seja necessário, a oxidação da MYC-LR remanescente pode ser obtida com segurança no final do processo de tratamento, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, considerando um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

Cenário 2 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida, presença de substâncias causadoras de gosto e odor e de elevadas concentrações de COD (precursores para formação de THM): recomendado a utilização de permanganato como pré-oxidante e CAP para a adsorção de substâncias causadoras de gosto e odor. Pequenas doses de cloro podem ser adicionadas na etapa intermediária do processo de tratamento, após o

processo de clarificação. Caso seja necessário, a oxidação da MYC-LR remanescente pode ser obtida com segurança no final do processo de tratamento, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, considerando um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

Cenário 3 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida e baixas concentrações de COD: Neste caso o cloro pode ser utilizado na forma de pré, inter e pós-oxidação. A completa oxidação de MYC-LR pode ser obtida através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, para um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Com base nos ensaios experimentais de remoção de MYC-LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção, pode-se concluir que:

- Os ensaios cinéticos de adsorção executados em escala de bancada indicaram a necessidade de elevadas doses de CAP para que remoções superiores a 90% de MYC-LR fossem alcançadas;
- A adsorção de 90% da MYC-LR inicialmente presente ocorreu com dose de CAP igual a 40mg CAP/L;
- Caso estes resultados fossem replicados para uma estação de tratamento de água do porte da ETA ABV (SABESP), seriam necessários aproximadamente 50 toneladas de CAP por dia, o que implicaria em um aumento de custos com produtos químicos da ordem de R\$175.000,00 por dia;
- a utilização de elevadas doses de CAP implicaria em aumento na geração de sólidos, com conseqüências negativas para o processo de tratamento, como por exemplo, aumento do acúmulo de sólidos nos decantadores e diminuição da carreira de filtração, podendo implicar em queda na produção da ETA;
- o processo de adsorção em CAP é dependente de variáveis que definem a “afinidade” do produto para adsorver determinada

substância. Esta “afinidade” está diretamente relacionada à matéria-prima empregada na produção do carvão ativado, como também do tempo de detenção nos fornos onde ocorre a sua ativação.

- O CAP utilizado nos ensaios pode não ter sido o mais adequado para a remoção de MYC-LR, configurando a necessidade de condução de ensaios cinéticos específicos para seleção de CAP para esta finalidade;
- Em ensaios realizados com água desmineralizada observou-se que 92,3% da MYC-LR foi oxidada com doses de cloro de 1,0mg Cl₂/L e residual de cloro livre igual a 0,9mg Cl₂/L, em 30 minutos de tempo de contato;
- Residuais de cloro livre maiores que 1,0mg Cl₂/L são requeridos quando a concentração de MYC-LR na água a ser tratada for superior a 4,0µg MYC-LR/L.
- A completa oxidação de MYC-LR somente foi obtida com residuais de cloro livre superiores a 1,0mg Cl₂/L, em 30 minutos de tempo de contato;
- Caso o tempo de contato entre o ponto de pós-cloração e o efluente do reservatório de acumulação da estação de tratamento seja inferior a 30 minutos, a manutenção de residuais de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L deve ser considerada, para que a completa oxidação de MYC-LR ocorra com segurança;

- Uma dose igual a 1,0 mg KMnO_4/L removeu 100% da MYC-LR inicialmente presente;
- Nos ensaios cinéticos que avaliaram o efeito da variação do tempo de contato na oxidação de MYC-LR pelo permanganato, verificou-se que mais de 90% da MYC-LR inicialmente presente foi removida, com doses de permanganato de 0,7mg KMnO_4/L e residual de aproximadamente 0,5mg KMnO_4/L , em 30 minutos.
- Sobre certas condições de qualidade de água bruta, o uso do permanganato como pré-oxidante alternativo em substituição ao cloro residual livre, pode ser bastante vantajoso, tendo em vista a não formação de sub-produtos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos (THM's), ácidos haloacéticos (HAA), etc.;
- o cloro utilizado na forma de pré, inter e pós-oxidação promoveu a completa oxidação de MYC-LR, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl_2/L , e tempo de contato não inferior a 10 minutos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACERO, J. L.; RODRÍGUEZ, E.; MERILUOTO, J. **KINETICS OF REACTIONS BETWEEN CHLORINE AND THE CYANOBACTERIAL TOXINS MICROCYSTINS**. WATER RES. 39, 1628–1638, 2005.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Management of water treatment plant residuals**: Technology transfer handbook. New York, 1996.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water quality & treatment**: A handbook of community water supplies. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- ANDRADE, M. I.; BRITO, M. F.; MORBEY, M. A.; "**Cianobactérias em Portugal**", Setembro 1997, Revista do Ambiente, pág.30.
- ANDRADE, M. I.; BRITO, M. F.; MORBEY, M. A., "**Cianobactérias em Portugal**", Setembro 1997, Revista do Ambiente, nº 4, pág.30.
- ARAÚJO, F. O.; "**Effects of cyanobacteria on drinking water and human health: An epidemiological study in Évora, Portugal**", 1995, Assessing and Managing Health Risks from Drinking Water Contamination: Approaches and Applications, publ. nº 233, pág.101 – 110.
- ARAÚJO, F. O.; VASCONCELOS, V. "**Cianobactérias: um risco para o ambiente e para a saúde humana**", Direcção - Geral da Saúde, Ministério da Saúde, Instituto da Água, Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, pág.1 – 24.
- AZEVEDO NETO, J. M. et al. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**: Volume 2 – Tratamento de água. 3. ed. São Paulo: CETESB, 1987.
- AZEVEDO, S. M. F. O. "**TOXINAS DE CIANOBACTÉRIAS: CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS PARA A SAÚDE PÚBLICA**", 1998, **Medicina on line**, volume 1, nº 3.
- BANKER, R.; CARMELI, S.; WERMAN, M.; TELTSCH, B.; PORAT, R.; SUKENIK, A. **URACIL MOIETY IS REQUIRED FOR TOXICITY OF**

THE CYANOBACTERIAL HEPATOTOXIN CYLINDROSPERMOPSIN.
J. TOXICOL. ENVIRON. HEALTH A 62 (4), 281–288, 2001.

BARROS, M. C. "**Eutrofização - um problema de desenvolvimento sustentável**", Julho/setembro 1996, Revista indústria da água , A.5, nº 20, pág. 25 – 30.

BATALHA, B. H. L. **Água potável: o imperativo da atualização.** São Paulo, 1999.

BELL, S. G.; CODD, G. A., "**Detection, analysis and risk assessment of cyanobacterial toxins**", Agricultural chemicals and the environment, The Royal society of chemistry, 1996, pág. 109 – 122.

BRADLEY, S. M. Biosynthesis of marine natural products: microorganisms (Part A). **Natural Product Report**, Cambridge, v. 22, p. 580 –593, 2005.

BRASIL. Portaria 518, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004.

BRASIL. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Brasília, 2005.

BRAGA, B.; ROCHA, O.; TUNDISI, J. G. Dams and the environment: The Brazilian experience. Water Resources Development, Brazil, 1998.

BRIAND, J. F.; JACQUET, S.; BERNARD, C.; HUMBERT, J. F. Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems – Review article. © **INRA, EDP Sciences**, France, v. 34, p. 361–377, 2003.

BRUKER DALTONICS, INC. **Identification and Quantification of Microcystins in Water Samples or Extracts from Cyanobacterias using LC-ESI Ion Trap MS.** USA, 2001.

CAMP DRESSER & MCKEE (CDM). **The Wachusett Reservoir Water Treatment Plan – Residual Management Plan Report:** Submitted to Massachusetts Water Resources Authority. Boston:CDM, 1996.

- CARBIS, C. R.; WALDRON, D. L.; MITCHELL, G. F.; ANDERSON, J. W.; MCCAULEY; **"Recovery of hepatic function and latent mortalities in sheep exposed to the blue-green alga *Microcystis aeruginosa*"**, Julho 1995, Veterinary Record, vol. 137, Nº 1, pág.12 – 14.
- CARLILE, P. **Further studies to investigate microcystin-LR and anatoxin-A removal from water**. Report FR 0458: Foundation for Water Research, 1994.
- CARMICHAEL, W. W. **THE CYANOTOXINS**. ADV. BOTAN. RES., V. 27, P. 211-256, 1997.
- CARMICHAEL, W. W. **"The toxins of cyanobacteria"**, 1994, Scientific American, vol. 270, nº 1, pág.64 – 72.
- CARUS CHEMICAL COMPANY. **Municipal drinking water treatment for oxidation destruction of algal toxins**. Technical Brief. USA, 2001.
- CEMBELLA, A. D.; SHUMWAY, S.E.; LEWIS, N.I. Anatomical distribution and spatio-temporal variation in paralytic shellfish toxin composition in two bivalve species from the Gulf of Maine. **Journal of Shellfish Research**, v.12, n. 2, p. 389–403, 1993.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**, 2004. São Paulo, 2005.
- CHEN, J. J.; YEH, H. H. **The mechanism of potassium permanganate on algae removal**. Water Research. Disponível em <www.elsevier.com/locate/waters> Elsevier, USA, 2005.
- CHORUS, I.; BARTRAM, J., eds. **Toxic Cyanobacteria in Water – A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London. 1999. 407 p.
- CHORUS, I.; BARTRAM, J., eds. **Toxic Cyanobacteria in Water – A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London:Spon Press, 2003. 416 p.
- CHOW, C.; PANGLISCH, S.; MOLE, J.; DRIKAS, M.; BURCH, M.; GIMBEL, R. **A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells**. Journal of Water SRT - Aqua 46: 324-334 (1997).

- CODD, G. A.; BELL, S. G.; KAYA, K.; WARD, C. J.; BEATTIE, K. A.; METCALF, J. S. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. **European Journal of Phycology**, v. 34, n. 4, p. 405-415, 1999.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. **Remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento: aplicação de carvão ativado em pó: Relatório Final**, São Paulo, 1999.
- CONSÓRCIO HIDROPLAN. **Plano integrado de aproveitamento e controle dos recursos hídricos das Bacias Alto Tietê, Piracicaba e Baixada Santista**. 6 V. São Paulo : Hidroplan, dez. 1995.
- CROLL, B.; HART, J. **Algal toxins and costumers**. Paper presented at the UK WIR-AWWARF Technology Transfer Conference. Philadelphia, 1996.
- DAWSON, R. M. Review article - The toxicology of microcystins. **Toxicon**, London, v.36, n.7, p. 953-962, 1998.
- DI BERNARDO, L., **Métodos e técnicas de tratamento de água**: Volume 1, 2ª Edição. São Paulo, 2005.
- DI BERNARDO, L., **Métodos e técnicas de tratamento de água**: Volume 1. Rio de Janeiro: ABES, 1993.
- DI BERNARDO, L., **Métodos e Técnicas de Tratamento de água**: Volume 2. Rio de Janeiro: ABES, 1993.
- DITTMANN, E.; WIEGAND, C. Cyanobacterial toxins- occurrence, biosynthesis and impact on human affairs. **Mol. Nutr., Food Res.**, v. 50, p.1-6, 2006.
- DRIKAS, M.; HRUDEY, S. **Control and removal of toxins: Summary of discussions**. In: **Toxic Cyanobacteria**. Current status of research and management, Adelaide, Australia, March 22-26, 1994.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. April, 1999.

- FALCONER, R.; HUMPAGE, A. R. Health Risk Assessment of Cyanobacterial (Blue-green Algal) Toxins in Drinking Water. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 2, n. 1, p. 43–50. 2005.
- FAWELL, J. K.; HART, J.; JAMES, H.A.; PARR, W. **Blue-green algae and their toxins—analysis, toxicity, treatment and environmental control**. *Water Supply* 11 (3/4), 109–121, 1993.
- FERNANDES, A. N., **Arquivos pessoais**, SABESP, 1991 – 2008.
- FERNANDES, A. N., **Boletim Técnico – ETA Alto da Boa Vista**, SABESP, 1997 - 2008.
- FERREIRA FILHO, S. S.; LAGE FILHO, F. A. Comportamento químico do alumínio e do ferro em meio aquoso e implicações no tratamento de água. **Revista Sanare**. V. 6, n 6, p. 50-58. Julho/Dezembro. 1996.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA). **Cianobactérias tóxicas na água: Impactos na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano: manual orientador**. 1. ed. Distrito Federal: Brasília, 2001.
- GALE, R. S. Filtration theory with special reference to sewage sludges, **Water Pollution Control**, p. 622, 1967.
- GESSNER, B. D.; BELL, P.; DOUCETTE, G. J.; MOCZYDLOWSKI, E.; POLI, M. A.; VAN DOLAH, F.; HALL, S. Hypertension and identification of toxin in human urine and serum following a cluster of mussel-associated paralytic shellfish poison outbreaks. **Toxicon**, v. 35, n. 5, p. 711–22, 1997.
- GRANDIN, S. **Desidratação de lodos produzidos nas estações de tratamento de água**. São Paulo, 1992. 465p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- HALL, S.; STRICHARTZ, G.; MOCZYDLOWSKI, E.; RIVINDRAN, A.; REICHARDT, P. B. The saxitoxins. Sources, chemistry, and pharmacology, **Am. Chem. Soc. (ACS), symposium series**.v.418, p. 29–65, 1990.

- HALL, T.; HART, J.; CROLL, B.; GREGORY, R. **Laboratory-scale investigations of algal toxin removal by water treatment.** J. CIWEM: Water Environ. J. 14 (2), 143–149, 2000.
- HART, J.; FAWELL, J. K.; CROLL, B. **The fate of both intra and extracellular toxins during drinking water treatment.** Special subject Nº. 18, SS18-1-6, IWSA World Congress, Blackwell Science, Oxford, 1997.
- HIMBERG K., KEIJOLA A. M., HIISVIRTA L., PYYSALO H., SIVONEN K. **The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from Microcystis and Oscillatoria cyanobacteria: a laboratory study.** Water Research 23: 979-984, 1989.
- HITZFELD, B.C.; HÖGER, S. J.; DIETRICH, D. R. **Cyanobacterial toxins: removal during drinking treatment, and human risk assessment.** **Environmental Health Perspective Supplements**, Konstanz, v. 108, n. 1, p. 113-122, 2000.
- HÖGER, S. J.; DIETRICH, D. R.; HITZFELD, B. C. **Effect of ozonation on the removal of cyanobacterial toxins during drinking water treatment.** Environ. Health Perspect. 110 (11), 1127–1132, 2002.
- HÖGER, S. J. **Problems during drinking water treatment of cyanobacterial-loaded surface Waters: Consequences for human health.** PH.D. Dissertation, Universität Konstanz – Fakultät für Biologie, 192p. Deutsche, 2003.
- HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water-I. Rate constants for inorganic and organic compounds.** Water Res. 28, 45–55, 1994.
- HOFFMANN, J. **Removal of Microcystis toxins in water purification processes.** Water S.A. 2: 58-60, 1976.
- HRUBEC, J.; KRUIJF, H. A. M.; **"Treatment methods for the removal of off-flavours from heavily polluted river water in the Netherlands - a review"**, 1983, Wat. Sci. Tech., vol. 15, pág.301 – 310.
- IBELINGS, B. W.; MABERLY, S. C.; **"Photoinhibition and the availability of inorganic carbon restrict photosynthesis by surface blooms of cyanobacteria"**, 1998, Limnology and Oceanography, vol. 43, nº 3, 408 – 418

INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL (ISA). **BILLINGS 2000: Ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo - Relatório do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Billings no Período 1989-99**, ISA – Instituto Sócio-Ambiental, São Paulo, 2002.

INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL (ISA). **Guarapiranga 2005 – Diagnóstico Sócio-Ambiental**, São Paulo, 2005

JAMES H.; FAWELL J. **Detection and removal of cyanobacterial toxins from freshwaters** FR 0211: Foundation for Water Research, 1991.

JOCHIMSEN, E.M.; CARMICHAEL, W. W.; AN, J.S.; CARDO, D. M.; COOKSON, S. T.; HOLMES, C. E. M.; ANTUNES, M. B. C. MELO; FILHO, D. A.; DE LYRA, T. M.; BARRETO, V. S. T.; AZEVEDO, S. M. F. O.; JARVIS, W. R. Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. **N. Engl. J. Med.** V. 338, p. 873-878, 1998.

KATIRCIOĞLU, H.; AKIN, B.S.; ATICI, T. Microalgal toxin(s): characteristics and importance importance. **African Journal of Biotechnology**, Ankara, v. 3, n. 12, p. 667-674, 2004.

KAWAMURA, S. **Integrated design of water treatment facilities**. New York.: John Wiley & Sons, Inc., 1991

KEIJOLA A. M.; HIMBERG, K.; ESALA, A. L.; SIVONEN, K.; HIISVIRTA, L. **Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot-scale experiment**. *Toxicity Assessment* 3: 643-656 (1988).

KNOCKE, W. R.; WAKELAND, D. L. Fundamental characteristics of water treatment plant sludge. *Journal American Water Works Association*, p. 516-523. October. 1983.

KONDO, F.; MATSUMOTO, H.; YAMADA, S.; ISHIKAWA, N.; ITO, E.; NAGATA, S.; UENO, Y.; SUZUKI, M.; HARADA, K. Detection and identification of metabolites of microcystins formed in vivo in mouse and rat livers. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 9, n. 8, p. 1355-1359, 1996.

KONONEN, K.; KUPARINEN, J.; MAKELA, K. **"Initiation of cyanobacterial blooms in a frontal region at the entrance to the Gulf of Finland,**

Baltic Sea", Janeiro 1996, Limnology and Oceanography, vol.41, nº 1, pág. 98 – 112.

KULL, T. P. J.; BACKLUND, P. H.; KARLSSON, K. M.; MERILUOTO, J. **Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: reaction kinetics, characterization, and toxicity of reaction products.** ENVIRON. SCI. TECHNOL. 38 (22), 6025-6031, 2004.

KULL, T. P. J.; SJO" VALL, O. T.; TAMMENKOSKI, M. K.; BACKLUND, P. H.; MERILUOTO, J. A. O. **Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: influence of natural organic matter.** ENVIRON. SCI. TECHNOL. 40 (5), 1504–1510, 2006.

LAGOS, N. ONODERA, H.; ZAGATTO, P. A.; ANDRINOLO, D.; AZEVEDO, S.M.; OSHIMA, Y. The first evidence of paralytic shellfish toxins in the fresh water cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil. **Toxicon**, v. 37, n. 10, p. 1359 – 1373, 1999.

LAMBERT, T. W.; HOLMES, C. F.; HRUDEY, S. E. **Adsorption of microcystin-LR by activated carbon in full scale water treatment.** Wat. Res. 30, 1411-1422, 1996.

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos Métodos de Monitoramento** São Paulo, 2004. 207p. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo.

LANGLAIS, B.; RECKHOW D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment. Application and Engineering.** Denver, CO & Chelsea, MI: American Water Works Association Research Foundation & Lewis Publishers, Inc., 1991.

LAWLER, D.F.; CHUNG, Y.J.; HWANG, S.; HULL, B.A. Anaerobic digestion: effects on particle size and dewaterability. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, p. 1107-1117, December. 1986.

LAWTON, A.; ROBERTSON, P.K.J. **Physico-chemical treatment methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters.** Chem. Soc. Rev. 28,217-224, 1999.

- LEHANE, L. **Paralytic Shellfish Poisoning, revisão**. National Office of Animal and Plant Health. Agriculture, Fisheries and Forestry - Australia, 2000.
- LEPISTÖ, L.; LAHTI K.; NIEMI, J. **Removal of cyanobacteria and other phytoplankton in four Finnish waterworks**. *Algological Studies* 75: 167-181 (1994).
- MASTEN, S. **Cylindrospermopsin Review of toxicological literature**. Disponível em: <<http://ntp-server.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/ChemBackground/ExSumPdf/Cylindrospermopsin.pdf>>. Acesso em 2 dez. 2005.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal, reuse**. 3 ed. p. 1334, McGraw-Hill, 1991.
- MINILLO, A. **Análise da distribuição, densidade e toxicidade de florações de cianobactérias e suas toxinas nos reservatórios do Médio e Baixo Tietê (SP) e relação com as características limnológicas do sistema**. São Carlos, 2005. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- MONTGOMERY, J. M. **Water treatment principles and design**. New York, John Wiley & Sons, 1985.
- MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. **Solving algae problems: French expertise and world-wide applications**. *Journal of Water SRT - Aqua* 47: 125-141 (1998).
- MUNTISOV M.; TRIMBOLI, P. **Removal of algal toxins using membrane technology**. *Water* 23: 34, 1996.
- NAMIKOSHI, M.; MURAKAMI, T., FUJIWARA, T.; NAGAI, H.; NIKI, T.; HARIGAYA, E.; WATANABE, M.; ODA, T.; YAMADA, J.; TSUJIMURA, S. **BIOSYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF HOMOANATOXIN-A IN THE CYANOBACTERIUM RAPHIDIOPSIS MEDITERRANEA SKUJA AND STRUCTURES OF THREE NEW HOMOLOGUES**. *CHEM. RES. TOXICOL.*, V. 17, P. 1692-1696, 2004.
- NICHOLSON, B.; ROSITANO, J.; HUMPAGE, A.; BURCH, M. **Removal of algal toxins in water treatment processes**. In: 15th AWWA Federal Convention, Gold Coast, Queensland, Australia; 327-331, 1993.

NICHOLSON, B. C.; ROSITANO, J.; BURCH, M. D. **DESTRUCTION OF CYANOBACTERIAL PEPTIDE HEPATOXINS BY CHLORINE AND CHLORAMINE**. WATER RES. 28 (6), 1297, 1994.

NICHOLSON, B. C.; ROSITANO, J. **Chemical methods for the destruction of cyanobacterial toxins**. In: Workshop on Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and their Toxins, Brisbane, Australia, 1997.

NICHOLSON, B. C.; BURCH, M. D. **Evaluation of Analytical Methods for Detection and Quantification of Cyanotoxins in Relation to Australian Drinking Water Guidelines**, Outubro 2001, Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment. Austrália, 2001.

NOVAK, J. T. et al. **Chemical Conditioning of Water Plant Sludge**, Proc. ASCE Natl. Conf. on Envir. Engrg., San Francisco, California, Jul. 1980.

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) **Eutrophication of water: Monitoring, assessment and control**. OECD, Paris, 154 p. 1982.

OLIVEIRA, M. R. L.; MONTEIRO, M. T. **"Blooms de cyanophyceae na albufeira da Aguieira - efeitos na qualidade da água e no zooplâncton"**, Novembro 1992, Instituto Nacional de Investigação das Pescas - relatórios técnicos e científicos, nº 61, pág.28 - 36

PATOCKAA, J.; STREDAB, L. Brief Review of Natural Nonprotein Neurotoxins. **Aplaid science and analysis INC. The ASA Newsletter**, Prague, 2002.

PEREIRA, P.; ONODERA, H.; ANDRINOLO, D.; FRANCA, S.; ARAÚJO, F.; LAGOS, N.; OSHIMA, Y.; **"Paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacterium Aphanizomenon flos-aquae isolated from Montargil reservoir, Portugal"**, 2000, Toxicon (38), pág.1689 – 1702.

PEREIRA, M. L.; SOARES, A. M. V. M.; VASCONCELOS, V.; **"Toxicidade de Microcystis aeruginosa. Alterações morfológicas em tecidos animais"**, 1995, Ciênc. Biol. Ecol. Syst. (Portugal), Nº 15, pág.1 – 8.

PRESCOTT, L. M.; HARLEY, J. P.; KLEIN, D. A.; **Microbiology**, 1999, 4ª Edição, WCB McGraw-Hill, pág. 443 – 448.

- PRESCOTT, LANSING M.; HARLEY, JOHN P.; KLEIN, DONALD A., **Microbiology**, 1996, 3ª edição, Wm. C. Brown Publishers, 1996, pág. 459 – 463.
- RALONDE, R. Paralytic Shellfish Poisoning: The Alaska Problem. **Alaska's marine resources**, v. 8, n. 2, p. 1 – 7, 1996.
- RODRÍGUEZ, E.; ONSTAD, D.; KULL, T. J. P.; METCALF, J. S.; ACERO, J. L.; VON GUNTEN, U. **Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide e permanganate**. Disponível em <www.sciencedirect.com>; Elsevier, USA, 2007.
- RODRÍGUEZ, E.; SORDO, A.; METCALF, J. S.; ACERO, J. L. **Kinetics of the oxidation of cylindrospermopsin and anatoxin-a with chlorine, monochloramine and permanganate**. *Water Res.* 41 (9), 2048–2056, 2007b.
- ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. **Water treatment techniques for the removal of cyanobacterial toxins from water** 2/94: Australian Centre for Water Quality Research, 1994.
- ROSITANO, J.; BOND, P.; NICHOLSON, B. **By-products of the destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins using chlorine**. In: 16th Australian Water & Wastewater Association (AWWA) Federal Convention, Darling Harbour, Sydney, Australia; 937-942, 1995.
- ROSITANO, J.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; SZTAJNBOK, P. **OZONATION OF NOM AND ALGAL TOXINS IN FOUR TREATED WATERS**. *WATER RES.* 35, 23–32, 2001.
- SAHIN, M. V. S. A.; TENCALLA, M. S. F. G.; DIETRICH, P. D. D. R.; MEZ, M. S. K.; NAEGELI, D. V. M. H.; **"Enzymatic analysis of liver samples from rainbow trout for diagnosis of blue-green algae-induced toxicosis"**, Agosto 1995, *American Journal of Veterinary Research*, vol. 56, nº 8, pág. 1110 – 1115.
- SALAS, H. J.; MARTINO, P. **Metodologías simplificadas para evaluación de eutroficación em lagos cálidos tropicales**. Relatório CEPIS. 60p. 2001.
- SANT'ANNA, C.L. AZEVEDO, M.T.P. **Contribution to the knowledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil**. *Nova Hedvigia*, Stuttgart, v. 71, p. 359-385, 2000.

- SANT'ANNA, C. L. et.al. "**Identificação e Contagem de Cianobactérias – Proposta de Guia de Referência**", IV Seminário Regional de Acreditação de Laboratórios em Análises de Qualidade da Água, 01 a 02 de junho de 2006, Curitiba, PR.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F., **Chemistry for Environmental Engineering**. 4ª edição. McGraw-Hill. 1994
- SCALIZE, P. S. **Caracterização e clarificação por sedimentação da água de lavagem de filtros rápidos de estações de tratamento de água que utilizam sulfato de alumínio como coagulante primário**. São Carlos, 1997. 220p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos.
- SENOGLES-DERHAM, P. J.; SEAWRIGHT, A.; SHAW, G.; WICKRAMISINGH, W.; SHAHIN, M. **Toxicological aspects of treatment to remove cyanobacterial toxins from drinking water determined using the heterozygous P53 transgenic mouse model**. *Toxicon* 41 (8), 979–988, 2003.
- SEREC SERVIÇOS DE ENGENHARIA CONSULTIVA LTDA, **Estudo de concepção para a recuperação das águas de lavagens, tratamento e disposição de resíduos sólidos das ETA's da RMSP**, vol. 1-3, Abr. 1987. (Estudo Técnico SEREC/SABESP).
- SEVERIN, B. F.; GRETHLEN, H. E. Laboratory simulation of belt press dewatering: application of Darcy equation to gravity drainage. **Water Environment Research**, v.68, n.3, p.359-369, May/June, 1996.
- SHEPHARD, G.; STOCKENSTRÖM, S.; DE VILLIERS, D.; ENGELBRECHT, W.; SYDENHAM, E.; WESSELS, G. **Photocatalytic degradation of cyanobacterial microcystin toxins in water**. *Toxicon* 36: 1895-1901 (1998).
- SINGER, P. C.; RECKHOW, D. A. Chemical oxidation. In: Letterman, R.D. (Ed.), **Water Quality and Treatment**, fifth Ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- SOUZA FILHO, A. G. **Caracterização e clarificação por sedimentação da água de lavagem de filtros rápidos de uma estação de tratamento**

de água que utiliza cloreto férrico como coagulante primário. São Carlos, 1998. 245p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos.

STEFFENSEN, D. A.; NICHOLSON, B. C. **Toxic Cyanobacteria: Current Status of Research and Management.** Adelaide, Australia, March 22-26, 1994.

STEVENS, D.K.; KRIEGER, R.I. Stability studies on the cyanobacterial nicotinic alkaloid anatoxin-a. *TOXICON*, V. 29, N. 2, p. 167-179, 1991.

STEWART, R. **OXIDATION MECHANISMS: APPLICATIONS TO ORGANIC CHEMISTRY.** W.A. BENJAMIN, INC., NEW YORK, 1964.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry.** 3 ed. 1022p. New York, John Wiley & Sons, 1996.

STUMM, W.; O'MELIA, C. R. **Stoichiometry of Coagulation.** Journal AWWA. p. 514-539, Maio, 1998.

TANG, Z.Y. WU, M.C. XIA, S.S (Eds.). **New Primary Liver Cancer.** p.30-37, Berlin, 1989.

TOLEDO JR., A. P.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J.; AGUDO, E. G. **Aplicação de modelos simplificados para avaliação de processos de eutrofização em lagos e reservatórios tropicais.** In *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária*. Camburiú. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. CAmburiú (SC). 34 p. 1983.

TSUJI K.; NAITO, S.; KONDO, F.; ISHIKAWA, N.; WATANABE, M. F.; SUZUKI, M.; HARADA, K. I. **Stability of microcystins from cyanobacteria: Effect of light on decomposition and isomerization.** *Environmental Science and Technology* 28: 173-177 (1994).

TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M.F.; NAKAZAWA, H.; SUZUKI, M.; UCHIDA, H.; HARADA, K. **STABILITY OF MICROCYSTINS FROM CYANOBACTERIA-IV. EFFECT OF CHLORINATION ON DECOMPOSITION.** *TOXICON* 35 (7), 1033-1041, 1997.

UNIDADE DE GERENCIAMENTO DO PROGRAMA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DA BACIA DO GUARAPIRANGA (UGP). Biblioteca

Central. Fórum de avaliação de resultados do Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga. Itapeçerica da Serra, 17 out. 1998. 1 cd-r, Power Point for Windows 7.0.

VASCONCELOS, V. M. "**Ocorrência de cianobactérias tóxicas e suas toxinas em massas de água portuguesas utilizadas para consumo e recreio**", 1994, comunicações do 2º congresso da água: o presente e o futuro da água em Portugal, vol.III, pág.295 – 300.

VASCONCELOS, VITOR M.; BARROS, PIEDADE; "**Cianobactérias tóxicas: factor de risco no aproveitamento de recursos naturais de lagoas costeiras**", Setembro de 1991, Seminário: A zona costeira e os problemas ambientais, pág.149 – 157.

VLASKI, A.; BREEMEN, A. N. VAN; ALAERTS, G. J.; "**Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation**", 1996, Journal of Water Supply Research and Technology, vol. 45, nº 5, pág. 253 – 261.

VON GUNTEN, U., 2003. **OZONATION OF DRINKING WATER: PART I. OXIDATION KINETICS AND PRODUCT FORMATION.** WATER RES. 37, 1443–1467.

WALDEMER, R.H.; TRATNYEK, P.G. **KINETICS OF CONTAMINANT DEGRADATION BY PERMANGANATE.** ENVIRON. SCI. TECHNOL. 40 (3), 1055–1061, 2006.

WEBER, J. R., W. J. **Physicochemical processes.** 640 p. New York. John Wiley & Sons, Inc., 1972.

WETZEL, R. G., **Limnologia**, 1993, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996, pág. 342 – 347.

WIEGAND, C.; PFLUGMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. **Toxicology and Applied Pharmacology.** Berlin; v. 203, p. 201– 218, 2005.

WIKIPÉDIA - LIOFILIZAÇÃO DIAGRAMA DE FASES TÍPICO. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Liofiliza%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em 25/10/2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Guidelines for drinking-water quality**. 3 ed. Geneva, 2004. 192 p.

WRIGHT, J. L. C. Dealing with seafood toxins: present approaches and future options. **Food Research International**, v. 28, n. 4, p. 347–58, 1995.

YOO, R. S. et al. **Cyanobacterial (Blue-green algal) toxins: A research guide**. Denver. WWA Foundation and the American Water Works Association, 1995.

ZAJAC, M. P. **Investigação da Presença de Cilindrospermopsina e Saxitoxinas em Amostras de Águas Superficiais no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2006. 103p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

APÊNDICES

APÊNDICE A

**Ensaio de Jarros Preliminar
Determinação da dosagem ótima de coagulante**

Objetivo do teste:	Determinação de dosagem ótima de Coagulante Sulfato Férrico	
Nº do Ensaio:	0	
Data:	10/01/2008	

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	10h00	80	11,4	8,3	38	-17,9	-	0,07	0,1	-

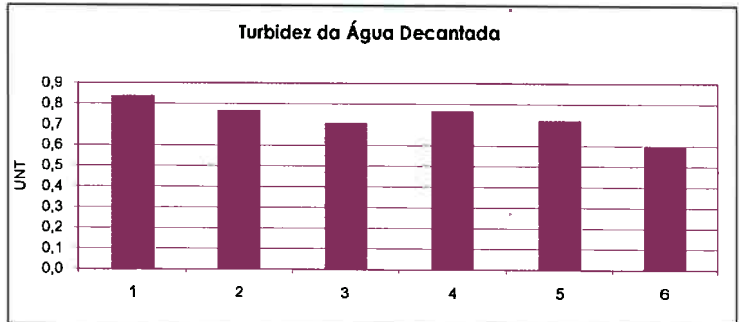
Jarro	Coagulante		Alcalinizante		Polímero		Água Decantada			Água Filtrada		
	Conc. Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Volume mL	Hidróxido de Sódio Volume mL	Volume mL	Poliamina catiônica Volume mL	Dosagem mg/L	pH	Turbidez NTU	Cor UC	Zeta Potencial mV	Turbidez NTU	Residual Fe mg/L
1.0	30.0	6.0	-	-	4.0	0.2	6.1	0.8	10.0	-5.0	0.4	-
2.0	32.0	6.4	-	-	4.0	0.2	6.0	0.8	10.0	-3.9	0.3	-
3.0	34.0	6.8	-	-	4.0	0.2	5.9	0.7	10.0	-2.6	0.6	-
4.0	36.0	7.2	-	-	4.0	0.2	5.8	0.8	10.0	-1.7	0.3	-
5.0	38.0	7.6	7.0	-	4.0	0.2	6.0	0.7	10.0	-1.2	0.4	-
6.0	40.0	8.0	10.0	-	4.0	0.2	6.1	0.6	10.0	-0.7	0.4	-

1º	Tempo de adição de produtos químicos					Agitação	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	Poliamina Catiônica	Tempo	RPM	Tempo	RPM
1º	aos	0	0	minutos	180 RPM	rápida	180 RPM (G ≅ 250s ⁻¹)
2º	aos	0	0	minutos	180 RPM	média	RPM
3º	aos	0	0	minutos	180 RPM	lenta	30 RPM (G ≅ 35s ⁻¹)
4º	aos			min	100 RPM	decantação	77 segundos
5º	aos			min	100 RPM		

Observações:
 pH ajustado com NaOH (P.A.).
 Todos os jarros apresentaram flocos estáveis e bem formados.

Objetivo do teste:	Determinação de dosagem ótima de Sulfato Férrico	Nº do Ensaio:	0
		Data:	10/01/2008

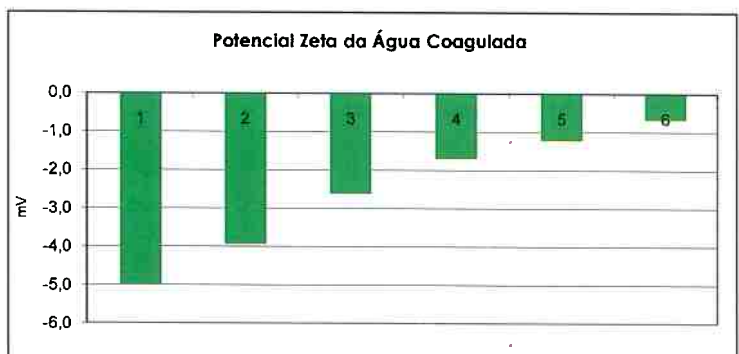
Jarro	Dosagem	Turbidez Decantada
1	30	0,8
2	32	0,8
3	34	0,7
4	36	0,8
5	38	0,7
6	40	0,6



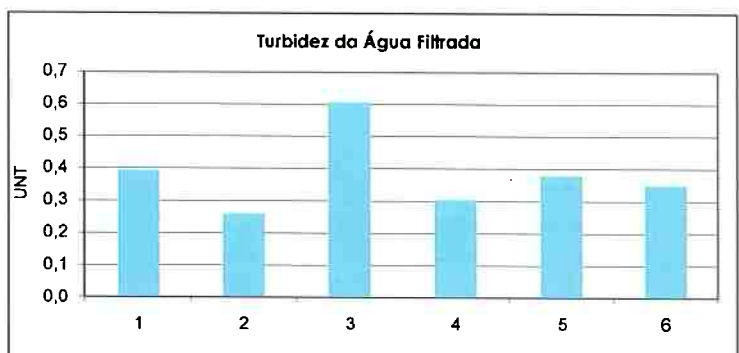
Jarro	Dosagem	Cor Decantada
1	30	10
2	32	10
3	34	10
4	36	10
5	38	10
6	40	10



Jarro	Dosagem	Zeta Coagulada
1	30	-5,0
2	32	-3,9
3	34	-2,6
4	36	-1,7
5	38	-1,2
6	40	-0,7



Jarro	Dosagem	Turbidez filtrada
1	30	0,4
2	32	0,3
3	34	0,6
4	36	0,3
5	38	0,4
6	40	0,4



APÊNDICE B

Ensaio de Jarros (Testes 1 à 19)

Objetivo do teste: Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro		Nº do Ensaio: 1	
		Data: 11/01/2008	

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade $\mu\text{s/cm}$	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

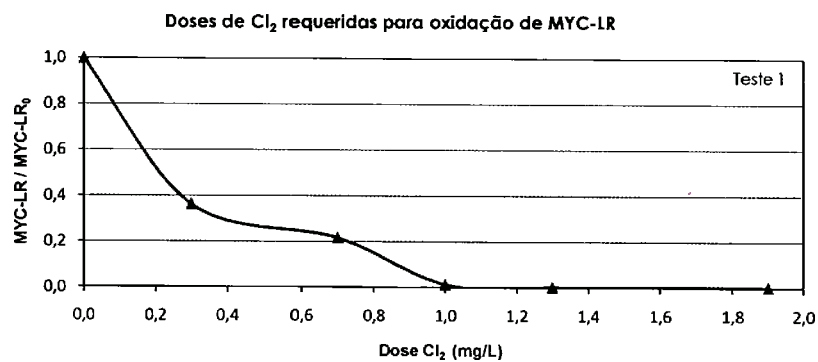
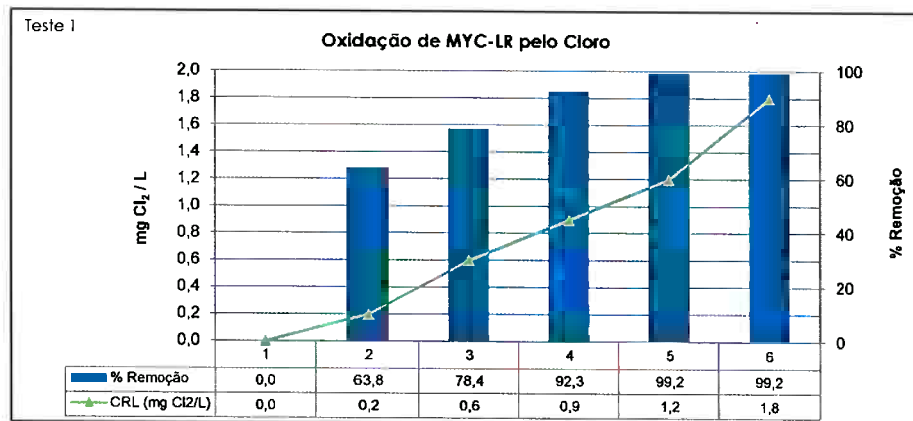
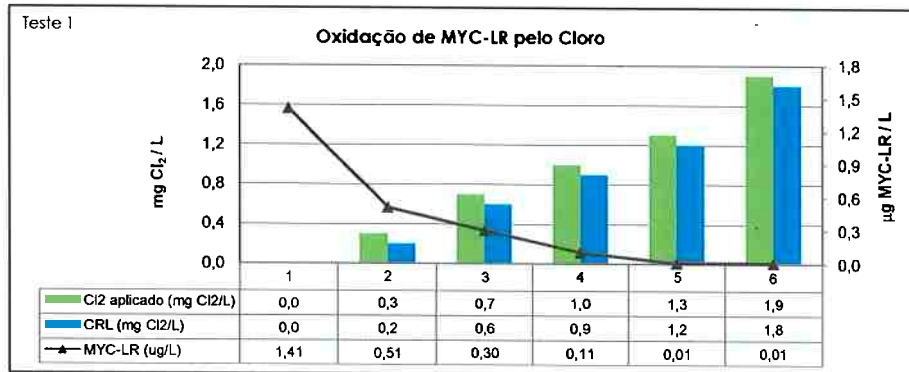
Jarro	Adição (Carvão Ativado) CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	POLLAMINA Catiónica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada						
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual $\mu\text{g MYC-LR/L}$	
1	-	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	-	-	0,0	0,0	1,410
2	-	0,3	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	-	-	0,2	0,1	0,510
3	-	0,7	-	-	-	-	-	-	0,6	0,1	-	-	0,6	0,1	0,304
4	-	1,0	-	-	-	-	-	-	0,9	0,1	-	-	0,9	0,1	0,108
5	-	1,3	-	-	-	-	-	-	1,2	0,1	-	-	1,2	0,1	0,011
6	-	1,9	-	-	-	-	-	-	1,8	0,1	-	-	1,8	0,1	0,012

Tempo de adição de produtos químicos						Agitação				
1º	NaOCl	aos	0	132 RPM	132 RPM	Rápida	132 RPM	(G \approx 180s ⁻¹)	0	minutos
2º										
3º										
4º										
5º										
6º										
7º										
8º										

Observações:
 As amostras foram decoloradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP. Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	1
		Data:	11/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (µg/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	1,41	0,0	1,0
2	0,3	0,2	0,51	63,8	0,4
3	0,7	0,6	0,30	78,4	0,2
4	1,0	0,9	0,11	92,3	0,0
5	1,3	1,2	0,01	99,2	0,0
6	1,9	1,8	0,01	99,2	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	2
		Data:	11/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

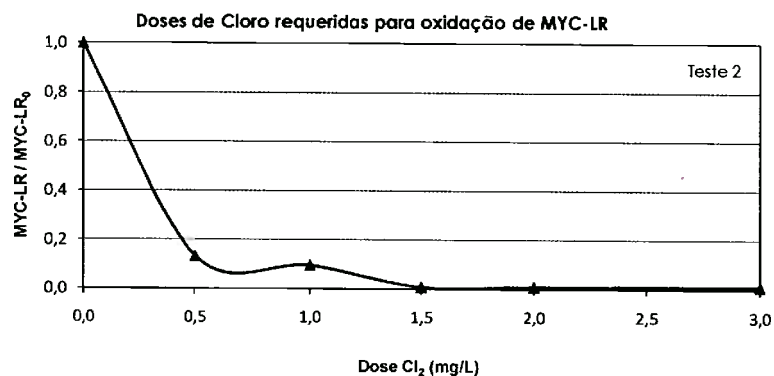
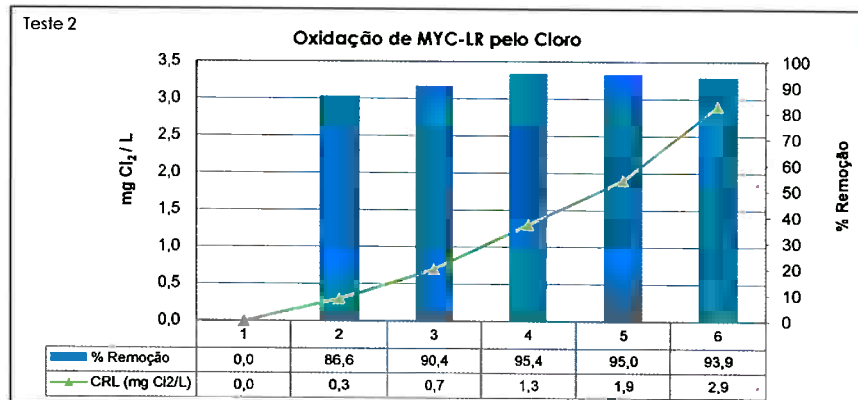
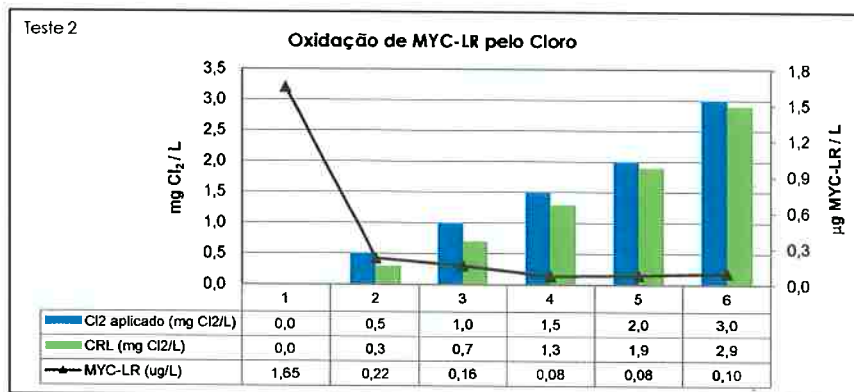
Jarro	Adsorção Carvão Ativado mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicada) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada						
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
1	-	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	-	-	0,0	0,0	1,650
2	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	-	-	0,2	0,2	0,221
3	-	1,0	-	-	-	-	-	-	0,7	0,2	-	-	0,2	0,2	0,159
4	-	1,5	-	-	-	-	-	-	1,3	0,2	-	-	0,2	0,2	0,075
5	-	2,0	-	-	-	-	-	-	1,9	0,1	-	-	0,1	0,1	0,082
6	-	3,0	-	-	-	-	-	-	2,9	0,1	-	-	0,1	0,1	0,100

Tempo de adição de produtos químicos						Agitação			
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM (G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM (G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos
2º									
3º									
4º									
5º									
6º									
7º									
8º									

Observações:
 As amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

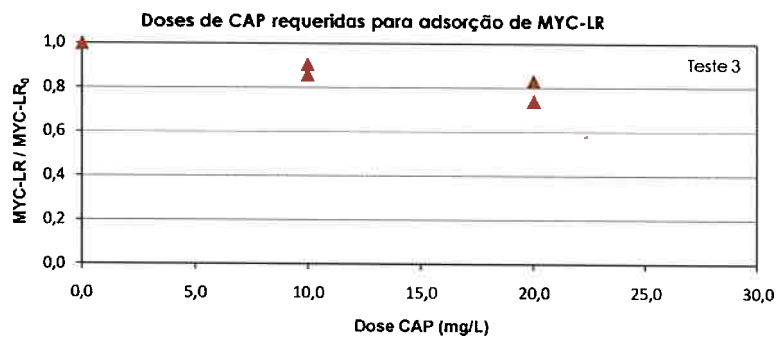
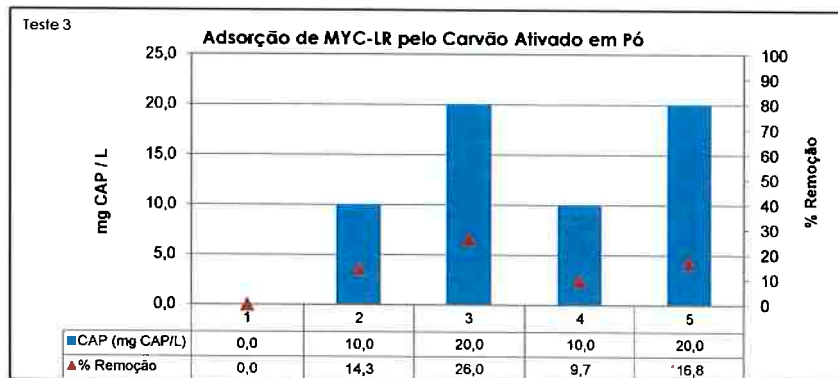
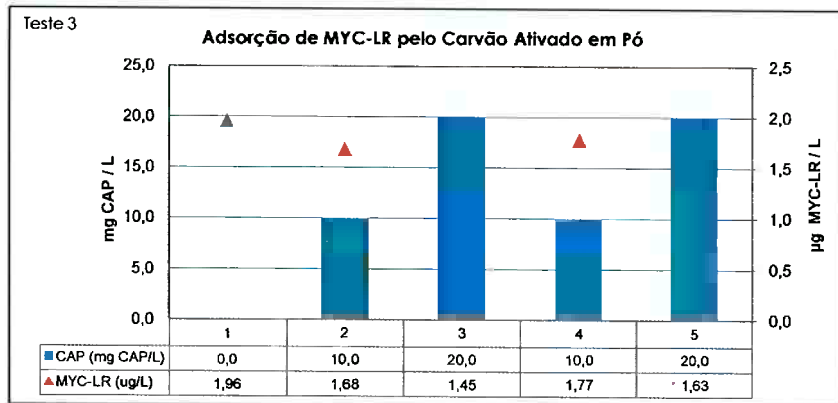
Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	2
		Data:	11/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	1,65	0,0	1,0
2	0,5	0,3	0,22	86,6	0,1
3	1,0	0,7	0,16	90,4	0,1
4	1,5	1,3	0,08	95,4	0,0
5	2,0	1,9	0,08	95,0	0,0
6	3,0	2,9	0,10	93,9	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de adsorção de MYC-LR através do uso de carvão ativado em pó	Nº do Ensaio:	3
		Data:	11/01/2008

Jarro	CAP (mg CAP/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	1,96	0,0	1,0
2	10,0	1,68	14,3	0,9
3	20,0	1,45	26,0	0,7
4	10,0	1,77	9,7	0,9
5	20,0	1,63	16,8	0,8



Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	4
		Data:	12/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	11h00min	80	13,8	8,9	38	-	-	0,07	0,1	-

Jorro	Adsorção Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pre-Oxidação (Aplicada) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliâmina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada					
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
					0,0	2,0	0,0	2,0						5,9
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	5,9	0,23	0,0	0,0	0,0	0,3	1,790
2	-	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	5,9	0,27	3,6	0,3	0,7	0,063	0,000
3	-	0,0	40,0	0,2	0,0	2,0	2,0	5,9	0,29	0,9	0,4	0,2	0,011	1,130
4	20,0	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	5,9	0,32	1,8	0,2	0,2	0,009	0,009
5	20,0	2,0	40,0	0,2	0,0	2,0	2,0	5,9	0,14	0,2	0,2	0,2	0,009	0,009
6	-	0,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	5,9	0,25	1,6	0,2	0,2	0,009	0,009

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação		
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos	
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos	
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
4º	Poliâmina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
6º	NaOCl	aos	90	minutos			lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos	
7º							decantação			30 minutos		
8º							Pós-oxidação			10 minutos		

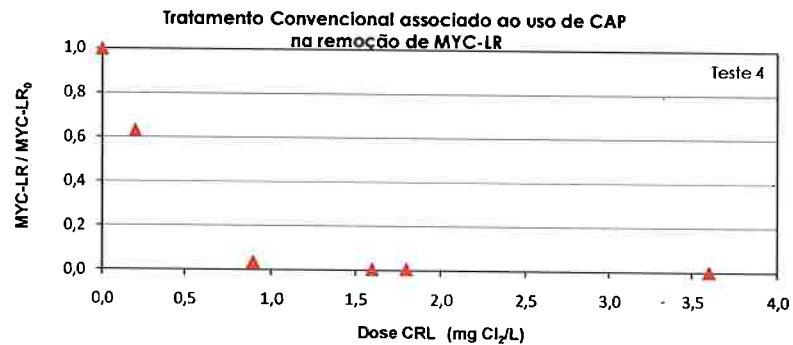
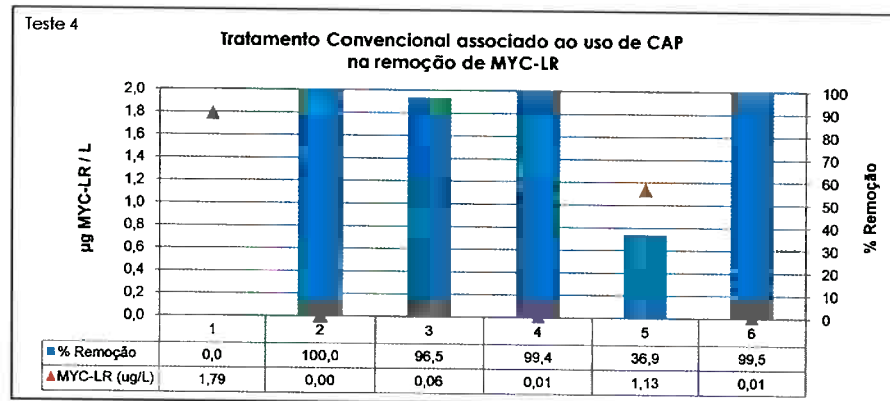
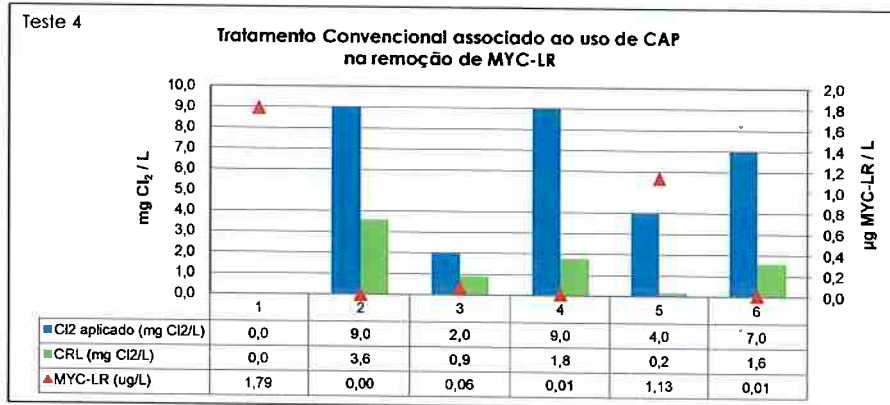
Observações:

As amostras filtradas em membrana 0,45µm.

As amostras foram decantadas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP. Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	4
		Data:	12/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (µg/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	1,79	0,0	1,0
2	9,0	3,6	0,00	100,0	0,0
3	2,0	0,9	0,06	96,5	0,0
4	9,0	1,8	0,01	99,4	0,0
5	4,0	0,2	1,13	36,9	0,6
6	7,0	1,6	0,01	99,5	0,0



Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR		Nº do Ensaio:	5
			Data:	13/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Conductividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	11h00min	80	13,8	8,9	30	-	-	0,07	0,1	-

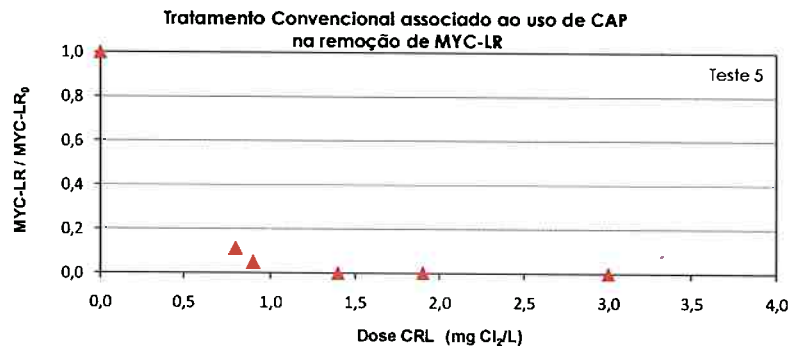
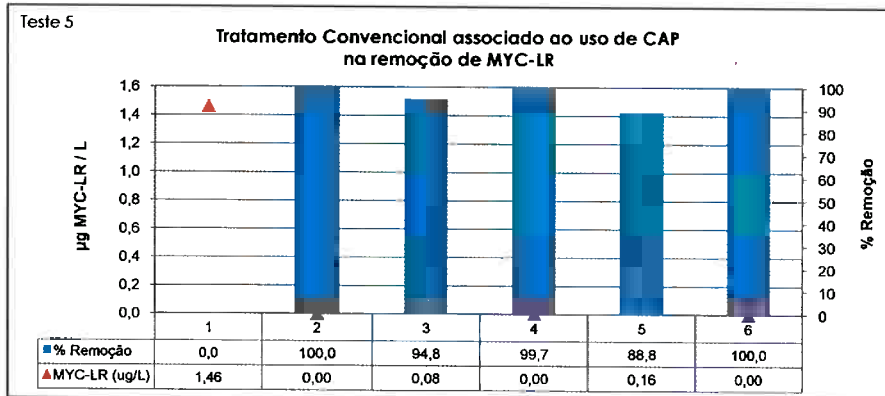
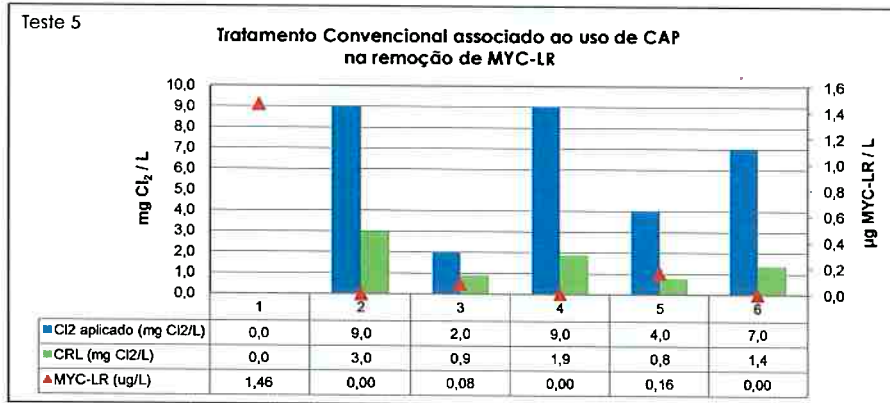
Jarro	Adição Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado)		Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Follamina Catiônica mg/L	Inter- Oxidação (Aplicado)		Pós- Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada				
		NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L			NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
1	0,00	0,00	0,00	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	6,5	3,0	0,17	0,0	0,0	1,460
2	0,00	2,0	0,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,6	1,0	0,17	3,0	0,4	0,000
3	0,00	0,00	0,00	40,0	0,2	0,0	2,0	2,0	6,5	2,0	0,20	0,9	0,5	0,076
4	20,0	2,0	0,00	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,6	1,0	0,14	1,9	0,2	0,004
5	20,0	2,0	0,00	40,0	0,2	0,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,18	0,8	0,4	0,163
6	0,00	0,00	0,00	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,22	1,4	0,4	0,000

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação		
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos	
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos	
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
4º	Follamina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
6º	NaOCl	aos	90	minutos	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos	
7º							decanitação			30 minutos		
8º												

Observações:
 As amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 As amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

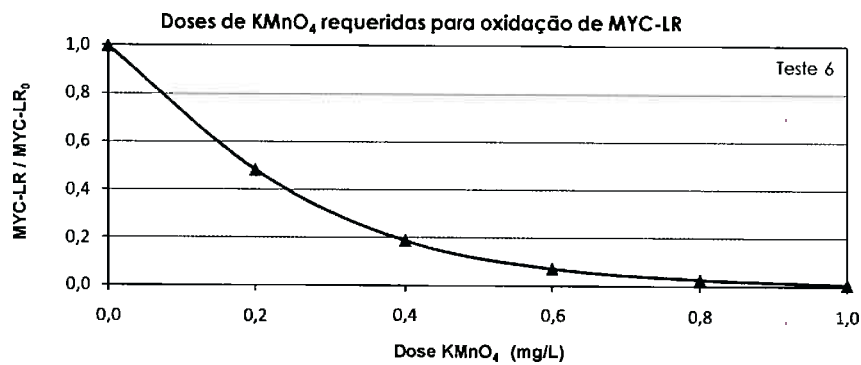
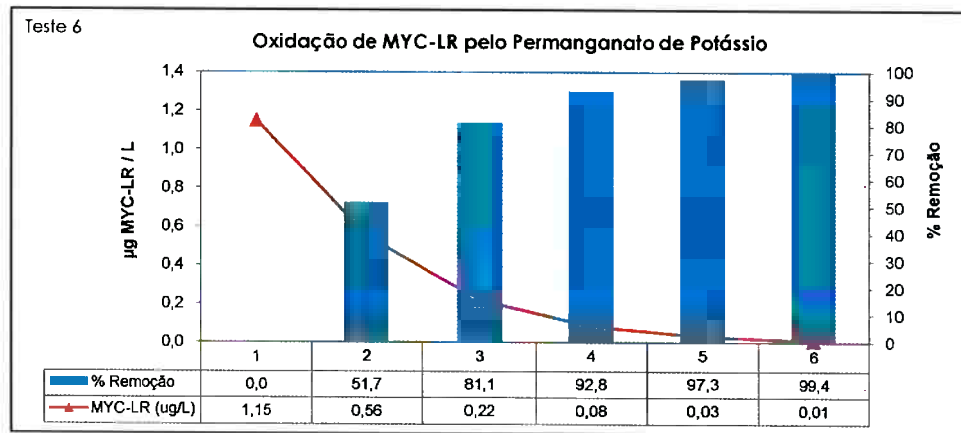
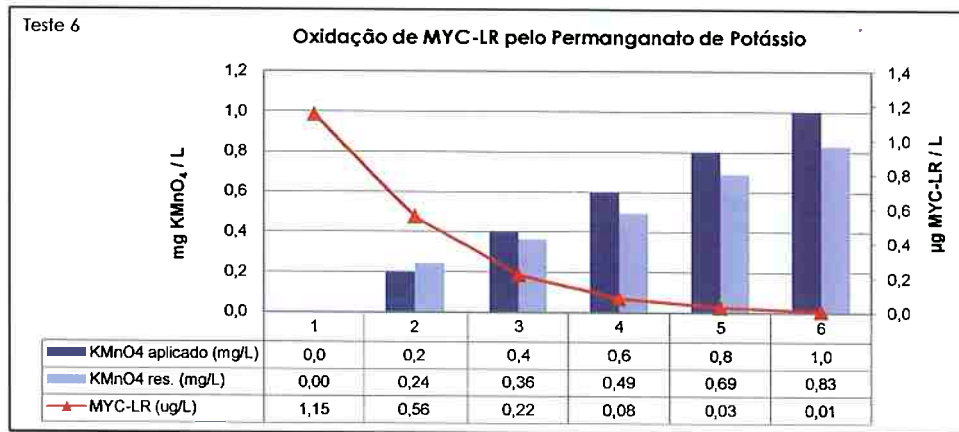
Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	5
		Data:	13/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	1,46	0,0	1,0
2	9,0	3,0	0,00	100,0	0,0
3	2,0	0,9	0,08	94,8	0,1
4	9,0	1,9	0,00	99,7	0,0
5	4,0	0,8	0,16	88,8	0,1
6	7,0	1,4	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR através do uso de Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	Nº do Ensaio:	6
		Data:	12/01/2008

Jarro	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ res. (mg/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,00	1,15	0,0	1,0
2	0,2	0,24	0,56	51,7	0,5
3	0,4	0,36	0,22	81,1	0,2
4	0,6	0,49	0,08	92,8	0,1
5	0,8	0,69	0,03	97,3	0,0
6	1,0	0,83	0,01	99,4	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR através do uso de Permanganato de Potássio (KMnO₄)		Nº do Ensaio:	7
			Data:	13/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

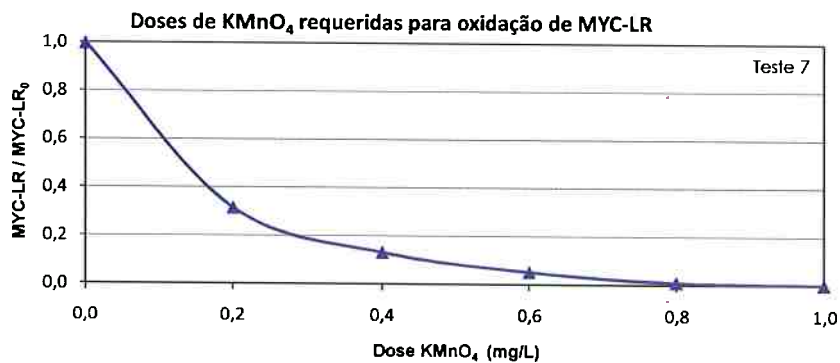
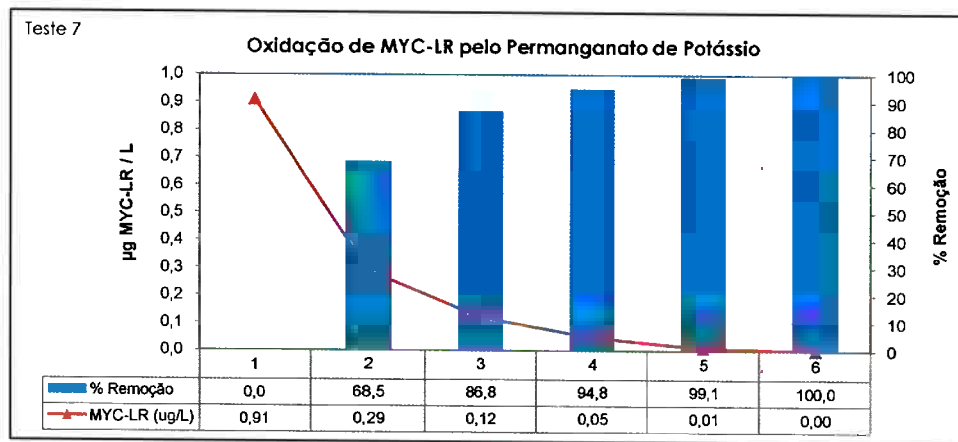
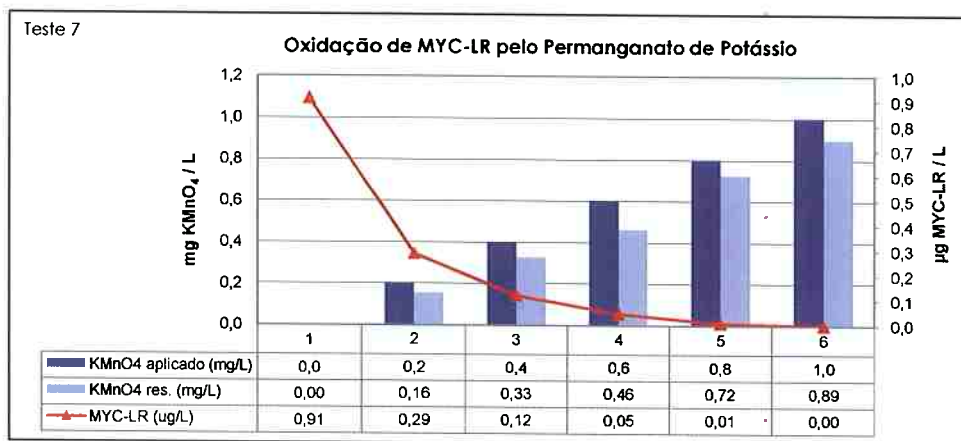
Jorro	Adsorção Carvão Ativado GAP mg CAR/L	Pré-Oxidação (Aplicado) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato fêrrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliâmina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada							
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	Residual mg Cl ₂ /L	Residual mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	KMnO ₄ Residual mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L		
1	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-	0,911
2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	0,287
3	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,33	-	-	0,120
4	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,46	-	-	0,047
5	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72	-	-	0,009
6	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,89	-	-	0,00

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação			
1º	KMnO ₄	aos	0	minutos	132 RPM	(G = 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G = 180s ⁻¹)	0	minutos		
2º													
3º													
4º													
5º													
6º													
7º													
8º													

Observações:
(Tempo de Contato = 30 minutos)

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR através do uso de Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	Nº do Ensaio:	7
		Data:	13/01/2008

Jarro	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ res. (mg/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,00	0,91	0,0	1,0
2	0,2	0,16	0,29	68,5	0,3
3	0,4	0,33	0,12	86,8	0,1
4	0,6	0,46	0,05	94,8	0,1
5	0,8	0,72	0,01	99,1	0,0
6	1,0	0,89	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:		Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR		Nº do Ensaio:		8	
				Data:		13/01/2008	

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Conductividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapitanga-Bruta	11h00min	80	13,8	8,9	30	-	-	0,07	0,1	-

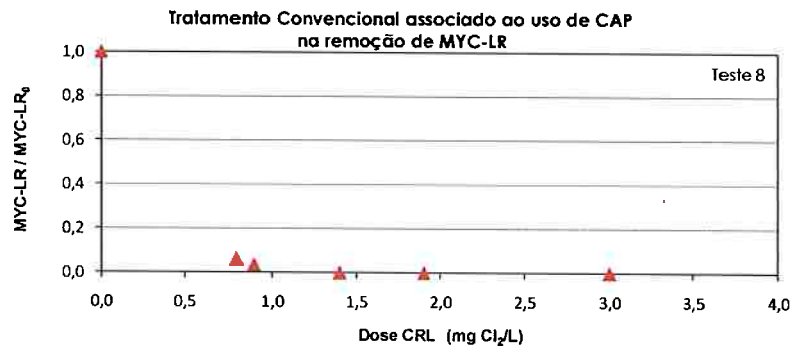
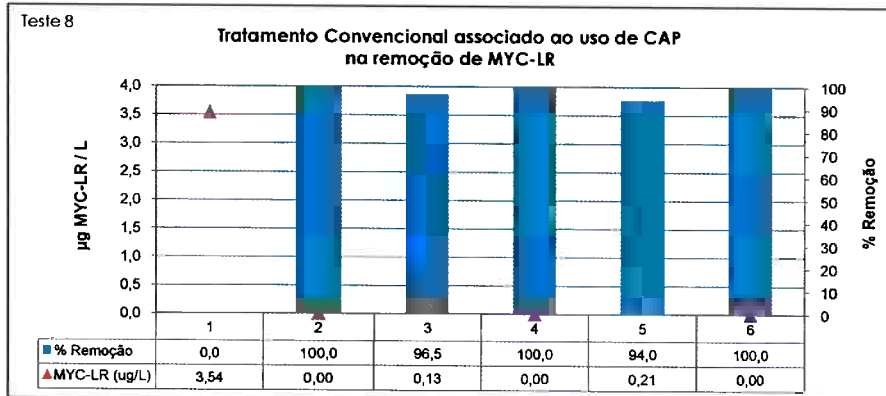
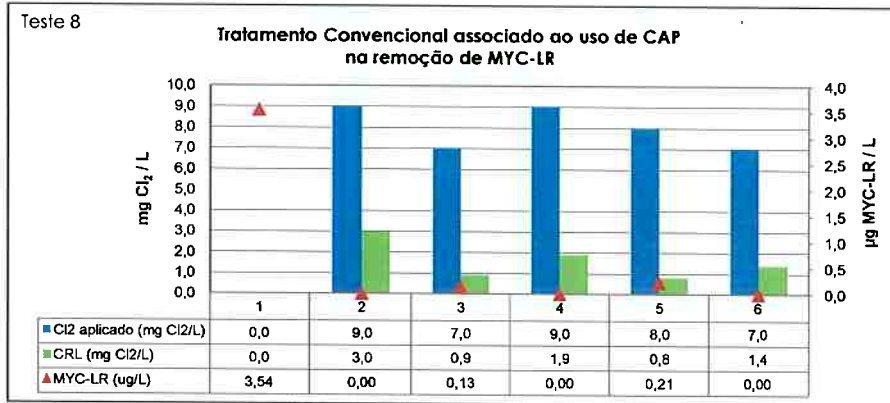
Jarro	Adsorção Carvão Ativado mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado)		Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliâmina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada									
		NaOCl mg Cl ₂ /L	0,0			2,0	NaOCl mg Cl ₂ /L	0,0	5,0	0,0	2,0	7,0	2,0	6,0	2,0	0,0	5,0	pH	Cor UC
1	0,00	0,0	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	6,5	3,0	0,17	0,0	0,0	0,0	3,540			
2	0,00	2,0	5,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,17	3,0	0,4	0,000				
3	0,00	0,0	0,0	40,0	0,2	0,0	7,0	7,0	7,0	6,5	2,0	0,20	0,9	0,5	0,125				
4	20,0	2,0	5,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,14	1,9	0,2	0,000				
5	20,0	2,0	0,0	40,0	0,2	0,0	6,0	6,0	6,0	6,5	1,0	0,18	0,8	0,4	0,214				
6	0,00	0,0	5,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,22	1,4	0,4	0,000				

Tempo de adição de produtos químicos											Agitação		
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos		
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos		
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos		
4º	Poliâmina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos		
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos		
6º	NaOCl	aos	90	minutos	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos		
7º							décantação			30 minutos			
8º													

Observações:
 As amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 As amostras foram decoloradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	8
		Data:	13/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	3,54	0,0	1,0
2	9,0	3,0	0,00	100,0	0,0
3	7,0	0,9	0,13	96,5	0,0
4	9,0	1,9	0,00	100,0	0,0
5	8,0	0,8	0,21	94,0	0,1
6	7,0	1,4	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP e Permanganato de Potássio para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	9
		Data:	17/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	10h00min	80	13,8	8,9	38	-	-	0,07	0,1	-

Jarro	Adsorção Carvão Ativado mg CAP/L	Pre-Oxidação (Aplicado) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L		Pós-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L		Água filtrada			
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	2,0	0,0	0,13	0,0	0,0	2,637
2	-	0,5	40,0	0,2	5,0	2,0	5,0	2,2	0,22	2,2	0,5	0,000
3	-	0,5	40,0	0,2	0,0	6,0	2,0	0,2	0,14	0,2	1,6	0,056
4	20,0	0,5	40,0	0,2	5,0	2,0	5,0	1,5	0,24	1,5	0,4	0,000
5	20,0	0,5	40,0	0,2	0,0	6,0	5,0	1,1	0,29	1,1	0,5	0,043
6	-	0,0	40,0	0,2	5,0	2,0	5,0	2,1	0,25	2,1	0,5	0,000

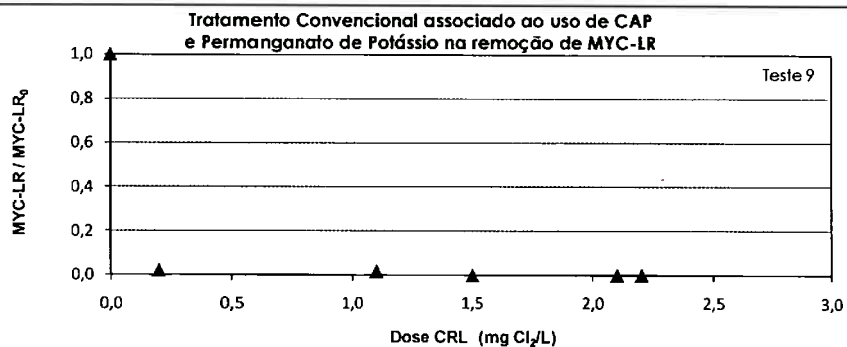
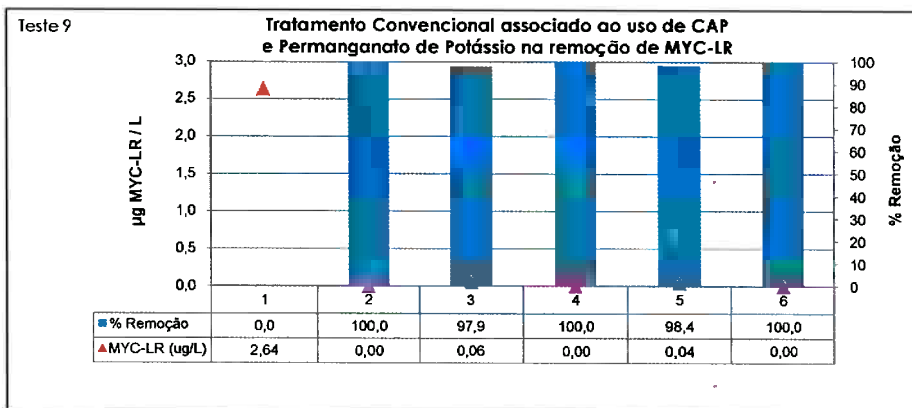
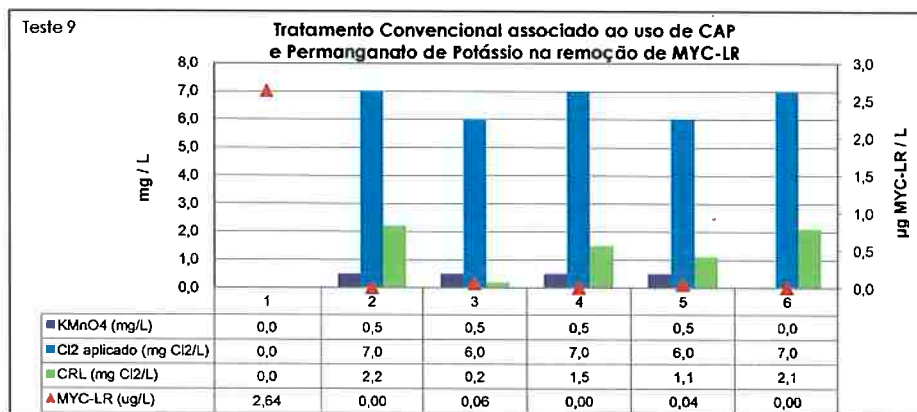
Tempo de adição de produtos químicos											
									Agitação		
1º	KMnO ₄	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
4º	Poliamina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
6º	NaOCl	aos	90	minutos	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos
7º							décantação			30 minutos	
8º							Pós-oxidação			10 minutos	

Observações:

Amostras filtradas em membrana 0,45µm. Amostras foram decoloradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP. Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	9
		Data:	17/01/2008

Jarro	KMnO ₄ (mg/L)	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	0,0	2,64	0,0	1,0
2	0,5	7,0	2,2	0,00	100,0	0,0
3	0,5	6,0	0,2	0,06	97,9	0,0
4	0,5	7,0	1,5	0,00	100,0	0,0
5	0,5	6,0	1,1	0,04	98,4	0,0
6	0,0	7,0	2,1	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:		Tratamento Convencional associado ao uso de CAP e Permanganato de Potássio para otimizar a remoção de MYC-LR		Nº do Ensaio:	10
				Data:	17/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga-Bruta	10h00min	80	13,8	8,9	38	-	-	0,07	0,1	-

Jarro	Adição Corvã Alivada CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicada) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato Férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicada) NaOCl mg Cl ₂ /L		Pós-Oxidação (Aplicada) NaOCl mg Cl ₂ /L		Água Filtrada				
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	6,4	5,0	0,15	0,0	0,0	0,727
2	-	0,5	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,4	2,0	0,14	2,0	0,4	0,000
3	-	0,5	40,0	0,2	0,0	6,0	6,0	6,5	5,0	0,16	1,1	0,3	0,000
4	20,0	0,5	40,0	0,2	5,0	2,5	2,5	6,4	2,0	0,13	2,6	0,4	0,000
5	20,0	0,5	40,0	0,2	0,0	6,0	6,0	6,5	5,0	0,15	1,1	0,8	0,043
6	-	0,0	40,0	0,2	5,0	3,0	3,0	6,4	2,0	0,18	2,7	0,5	0,000

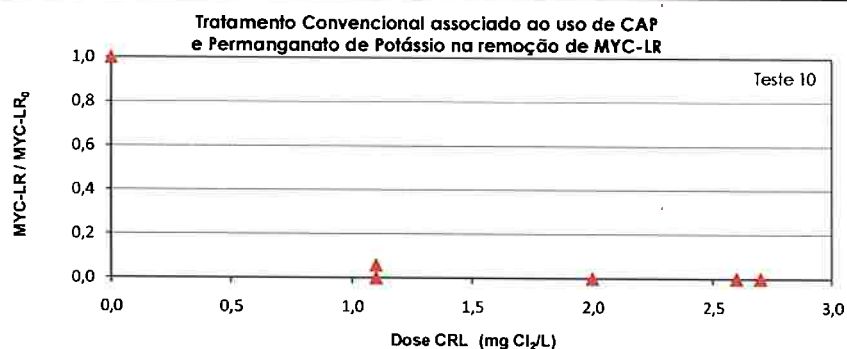
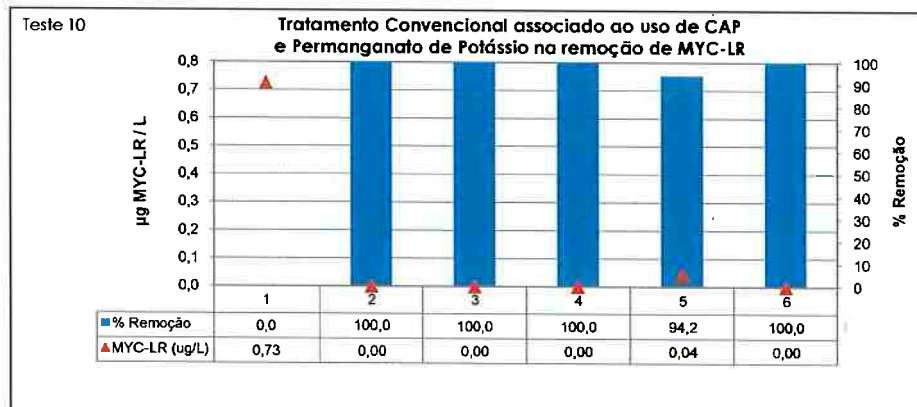
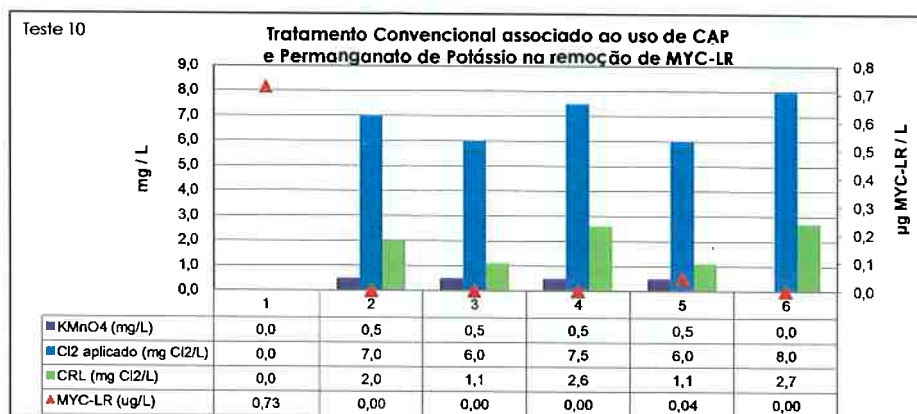
Tempo de adição de produtos químicos										Agitação	
1º	KMnO ₄	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
4º	Poliamina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
6º	NaOCl	aos	90	minutos			lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos
7º							decantação			30 minutos	
8º							Pós-oxidação			10 minutos	

Observações:

Amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 Amostras foram dechloradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	10
		Data:	17/01/2008

Jarro	KMnO ₄ (mg/L)	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (µg/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	0,0	0,73	0,0	1,0
2	0,5	7,0	2,0	0,00	100,0	0,0
3	0,5	6,0	1,1	0,00	100,0	0,0
4	0,5	7,5	2,6	0,00	100,0	0,0
5	0,5	6,0	1,1	0,04	94,2	0,1
6	0,0	8,0	2,7	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP e Permanganato de Potássio para otimizar a remoção de MYC-LR		Nº do Ensaio:	11
			Data:	18/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	10h00min	80	13,8	8,9	38	-	-	0,07	0,1	-

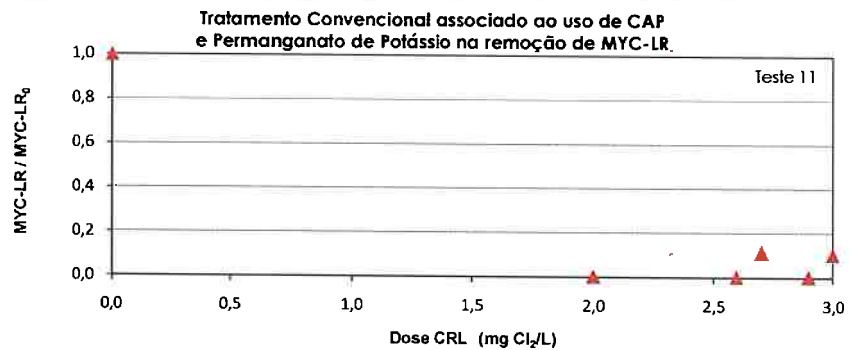
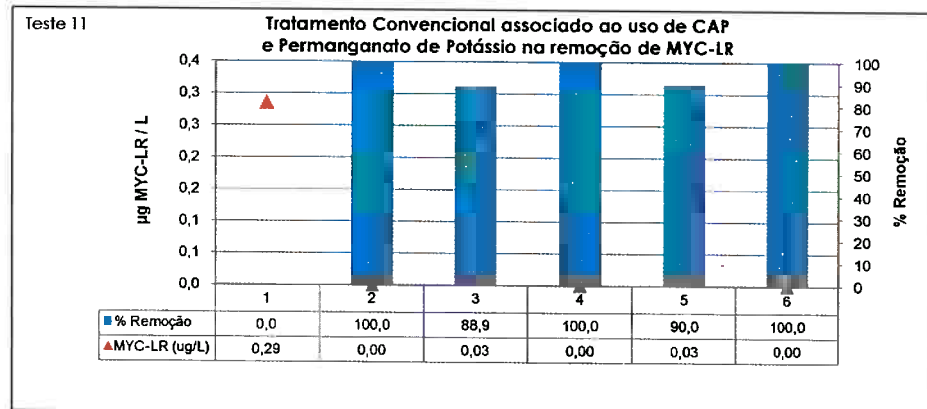
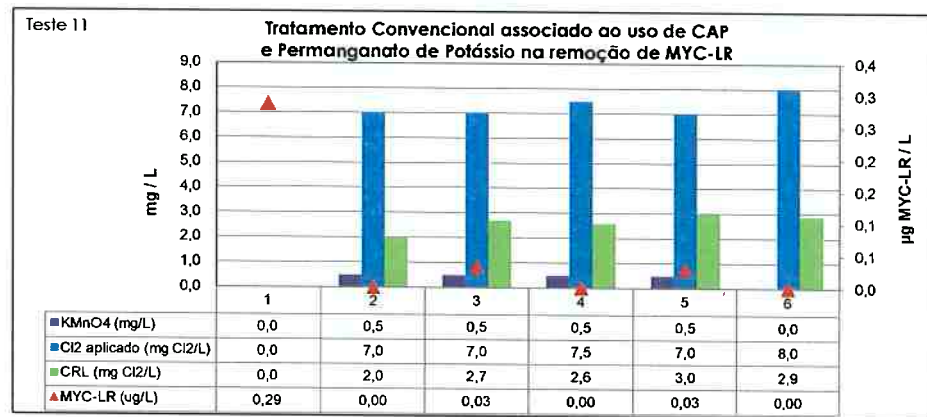
Jarro	Adsorção (Carvão Ativado) CAP/ mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato Férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada				
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	6,4	5,0	0,15	0,0	0,0	0,286
2	-	0,5	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,4	2,0	0,14	2,0	0,3	0,000
3	-	0,5	40,0	0,2	0,0	7,0	7,0	6,5	5,0	0,16	2,7	0,6	0,032
4	20,0	0,5	40,0	0,2	5,0	2,5	2,5	6,4	2,0	0,13	2,6	0,4	0,000
5	20,0	0,5	40,0	0,2	0,0	7,0	7,0	6,5	5,0	0,15	3,0	0,5	0,029
6	-	0,0	40,0	0,2	5,0	3,0	3,0	6,4	2,0	0,18	2,9	0,6	0,000

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação		
1º	KMnO ₄	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos	
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos	
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
4º	Poliamina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
6º	NaOCl	aos	90	minutos			lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos	
7º							decantação			30 minutos		
8º							Pós-oxidação			10 minutos		

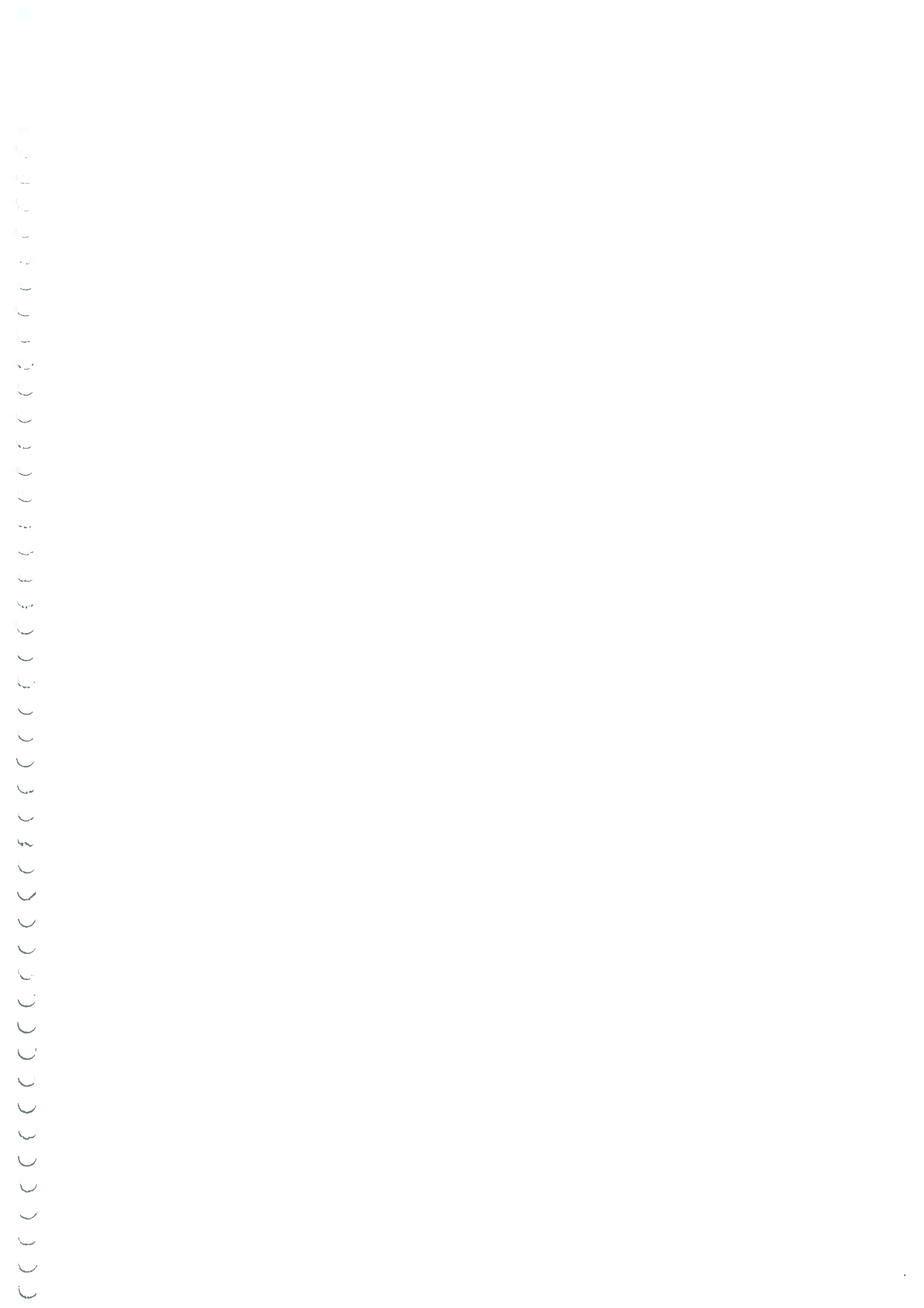
Observações:
 Amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 Amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	11
		Data:	18/01/2008

Jarro	KMnO ₄ (mg/L)	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	0,0	0,29	0,0	1,0
2	0,5	7,0	2,0	0,00	100,0	0,0
3	0,5	7,0	2,7	0,03	88,9	0,1
4	0,5	7,5	2,6	0,00	100,0	0,0
5	0,5	7,0	3,0	0,03	90,0	0,1
6	0,0	8,0	2,9	0,00	100,0	0,0







Objetivo do teste: Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro		Nº do Ensaio: 12	
		Data: 18/01/2008	

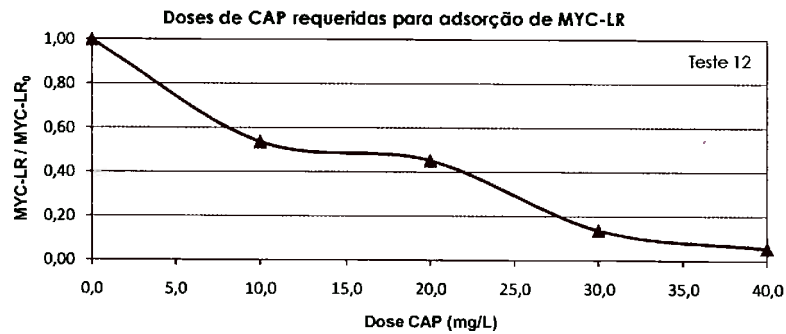
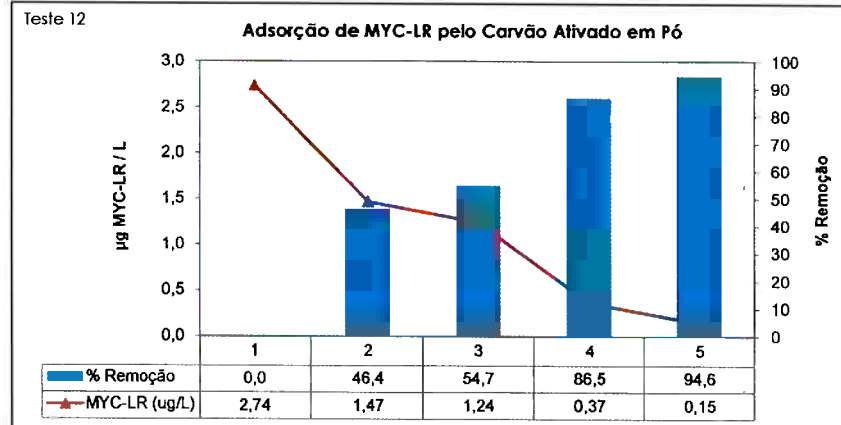
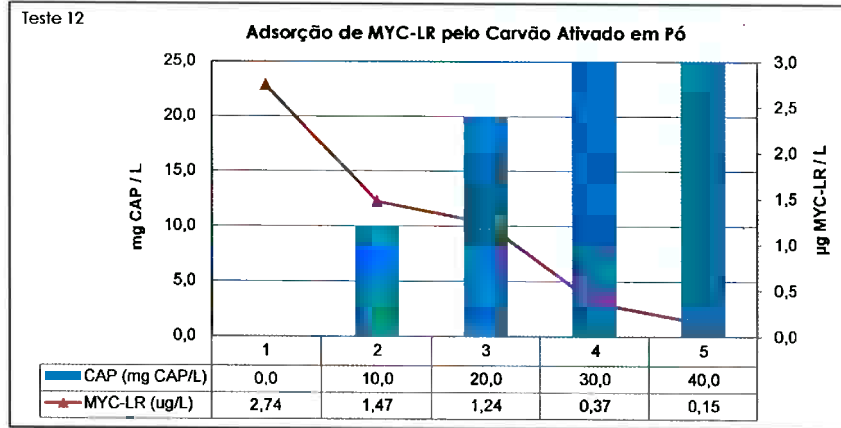
Características da Água Bruta											
Procedência	Hora da Coleta	Cor	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L	Água Filtrada
Água deionizada	-	UC	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jorro	Adorção Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Coagulante Sulfato Férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Pré-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Inter-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Pós-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L
1	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,740
2	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,470
3	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,240
4	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,369
5	40,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,147
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tempo de adição de produtos químicos					Agitação		
1º	CAP	aos	0 minutos	132 RPM (G ≈ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM (G ≈ 180s ⁻¹)	0 minutos
2º							
3º							
4º							
5º							
6º							
7º							
8º							

Observações:
 As amostras filtradas em membrana 0,45mm.
 As amostras foram encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de adsorção de MYC-LR através do uso de carvão ativado em pó	Nº do Ensaio:	12
		Data:	18/01/2008

Jarro	CAP (mg CAP/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	2,74	0,0	1,00
2	10,0	1,47	46,4	0,54
3	20,0	1,24	54,7	0,45
4	30,0	0,37	86,5	0,13
5	40,0	0,15	94,6	0,05



Objetivo do teste: Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro		Nº do Ensaio: 13	
		Data: 18/01/2008	

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zela mV	Conductividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

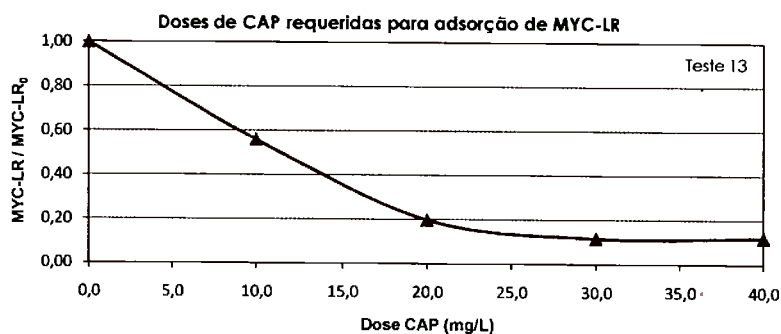
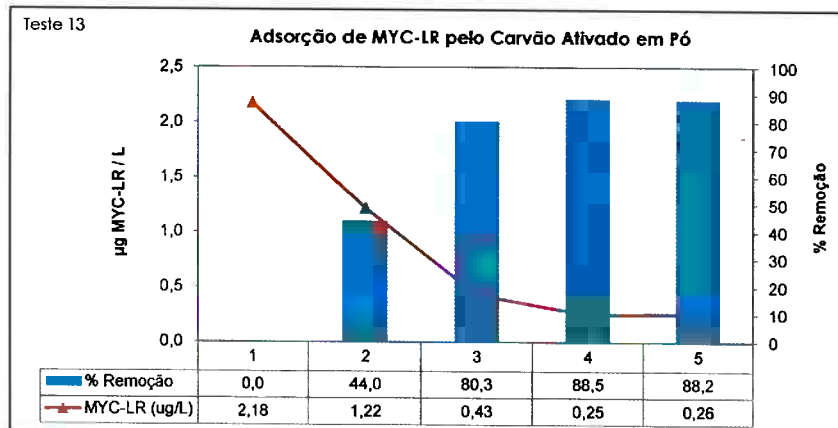
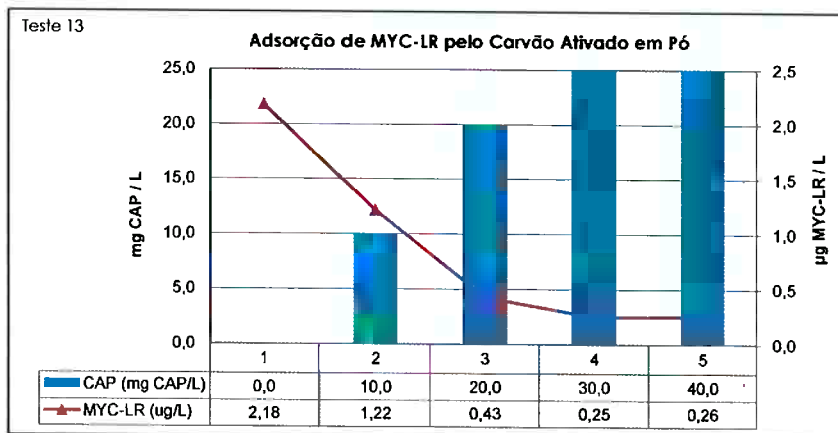
Jarro	Adsorção Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Pollamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada					
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
					1	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
2	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,220
3	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,430
4	30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,251
5	40,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,258
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tempo de adição de produtos químicos				Agitação			
1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º
CAP	00s	0 minutos	132 RPM (G ≈ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM (G ≈ 180s ⁻¹)	0 minutos	0 minutos

Observações:
 As amostras filtradas em membrana 0,45mm.
 As amostras foram encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de adsorção de MYC-LR através do uso de carvão ativado em pó	Nº do Ensaio:	13
		Data:	18/01/2008

Jarro	CAP (mg CAP/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	2,18	0,0	1,00
2	10,0	1,22	44,0	0,56
3	20,0	0,43	80,3	0,20
4	30,0	0,25	88,5	0,12
5	40,0	0,26	88,2	0,12



Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR		Nº do Ensaio:	14
			Data:	19/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	11h00min	80	13,8	8,9	38	-	-	0,06	0,1	-

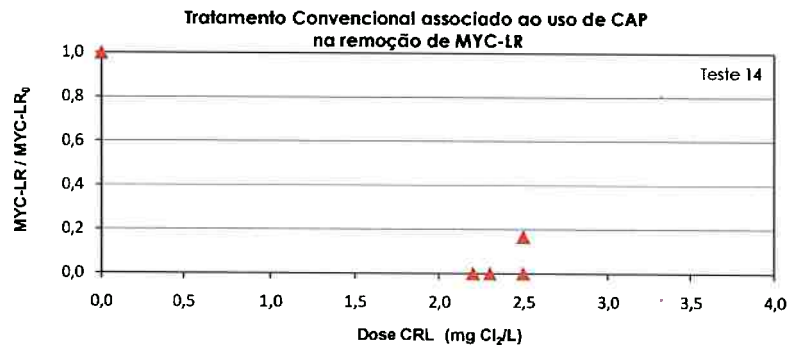
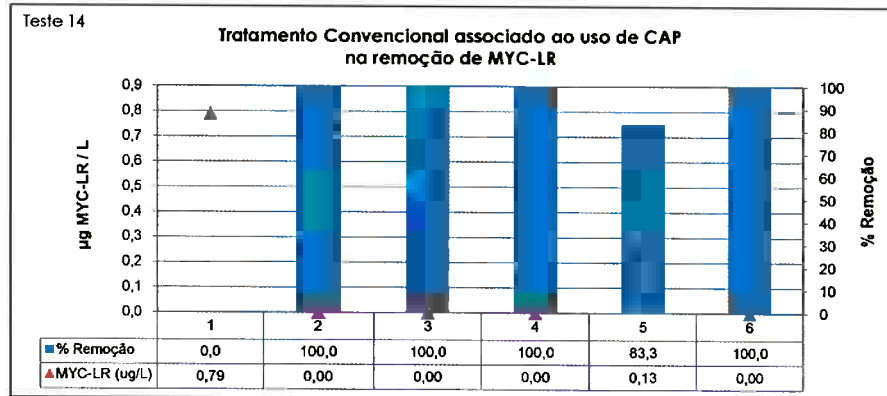
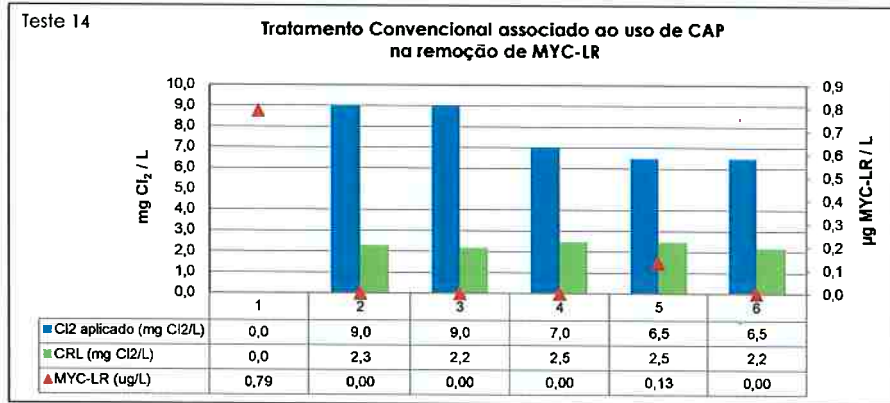
Jarro	Adsorção Convão Alivado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Fórmula Catiônica mg/L	Inter- Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L		Pós- Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L		Água Filtrada			
					pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC- LR Residual µg MYC-LR/L		
											Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,17	0,0	0,0	0,789	
2	-	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	0,19	2,3	0,5	0,000	
3	20,0	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	0,19	2,2	0,4	0,000	
4	20,0	0,0	40,0	0,2	2,0	5,0	5,0	0,22	2,5	0,5	0,000	
5	20,0	0,0	40,0	0,2	0,0	6,5	6,5	0,29	2,5	0,6	0,132	
6	-	0,0	40,0	0,2	0,0	6,5	6,5	0,25	2,2	0,5	0,000	

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação		
	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos	
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos	
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
4º	Fórmula Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos	
6º	NaOCl	aos	90	minutos			lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7,5	minutos	
7º							decañtaçãõ			30 minutos		
8º												

Observações:
 Amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 Amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacéuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	14
		Data:	19/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	0,79	0,0	1,0
2	9,0	2,3	0,00	100,0	0,0
3	9,0	2,2	0,00	100,0	0,0
4	7,0	2,5	0,00	100,0	0,0
5	6,5	2,5	0,13	83,3	0,2
6	6,5	2,2	0,00	100,0	0,0



Objetivo do teste:		Remoção de MYC-LR através do uso de cloro e CAP		Nº do Ensaio:	15
				Data:	19/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Conductividade µ/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Guarapiranga- Bruta	11h00min	80	13.8	8,9	38	-	-	0,06	0,1	-

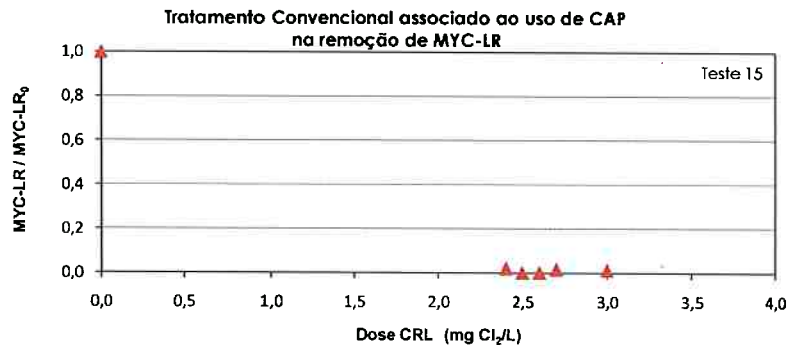
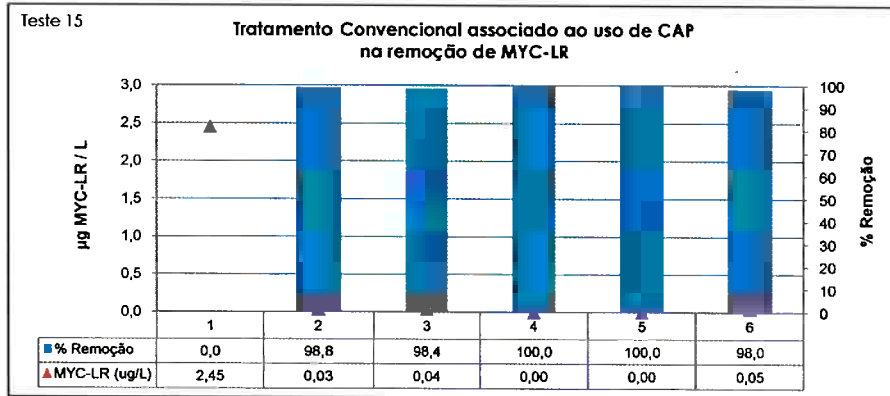
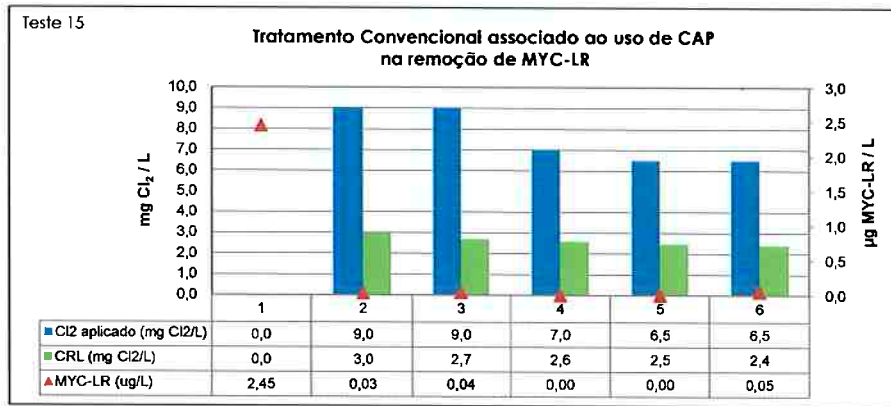
Jarro	Adição Carvão Ativado mg CAP/L	Pré- Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato Férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Foliamina Catiônica mg/L	Inter- Oxidação (Aplicado)		Pós- Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada					
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
1	-	0,0	40,0	0,2	0,0	0,0	0,0	6,3	1,0	0,10	0,0	0,0	0,0	2,450
2	-	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,3	2,0	0,17	3,0	0,5	0,029	0,038
3	20,0	2,0	40,0	0,2	5,0	2,0	2,0	6,5	1,0	0,11	2,7	0,4	0,038	0,000
4	20,0	0,0	40,0	0,2	2,0	5,0	5,0	6,4	5,0	0,26	2,6	0,5	0,000	0,000
5	20,0	0,0	40,0	0,2	0,0	6,5	6,5	6,5	5,0	0,23	2,5	0,5	0,000	0,000
6	-	0,0	40,0	0,2	0,0	6,5	6,5	6,4	5,0	0,24	2,4	0,4	0,049	0,049

Tempo de adição de produtos químicos										Agitação	
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	0	minutos
2º	CAP	aos	8	minutos	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos
3º	Fe ₂ (SO ₄) ₃	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
4º	Foliamina Catiônica	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
5º	NaOCl	aos	38	minutos	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	Rápida	180 RPM	(G ≅ 250s ⁻¹)	2	minutos
6º	NaOCl	aos	90	minutos	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	lenta	30 RPM	(G ≅ 35s ⁻¹)	7.5	minutos
7º							decantação			30 minutos	
8º							Pós-oxidação			10 minutos	

Observações:
 As amostras filtradas em membrana 0,45µm.
 As amostras foram decoloradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Tratamento Convencional associado ao uso de CAP para otimizar a remoção de MYC-LR	Nº do Ensaio:	15
		Data:	19/01/2008

Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
1	0,0	0,0	2,45	0,0	1,0
2	9,0	3,0	0,03	98,8	0,0
3	9,0	2,7	0,04	98,4	0,0
4	7,0	2,6	0,00	100,0	0,0
5	6,5	2,5	0,00	100,0	0,0
6	6,5	2,4	0,05	98,0	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	16
		Data:	19/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Jarro	Atorção Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pre-Oxidação (Aplicado) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Políamina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicado)		Pos-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada			
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Cor UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L
1	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	4,340
2	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	0,90	0,10	1,720
3	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	1,950
4	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	1,080
5	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	1,140
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tempo de adição de produtos químicos					Agitação					
1º	NaOCl	aos	0	minutos	132 RPM	Rápida	132 RPM	(G ≅ 180s ⁻¹)	30	minutos
2º										
3º										
4º										
5º										
6º										
7º										
8º										

Observações:

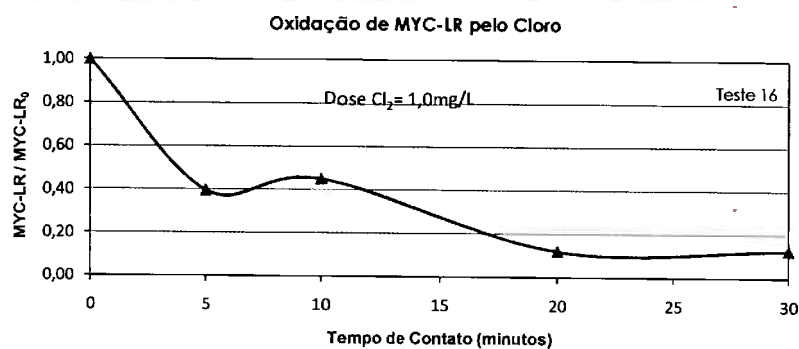
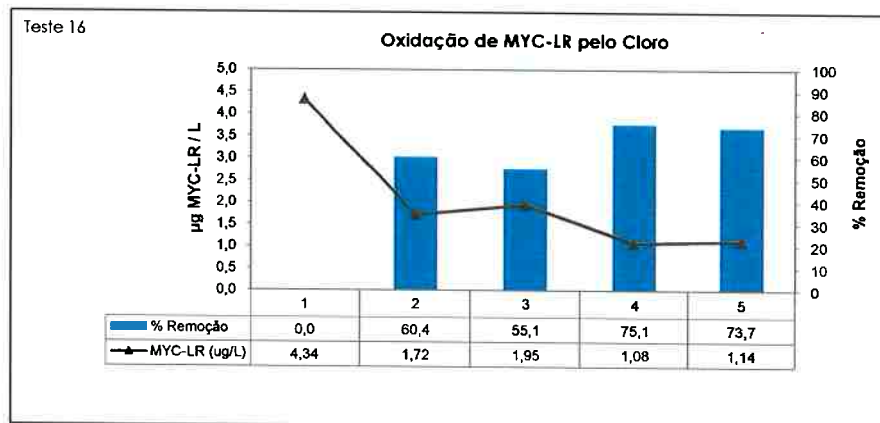
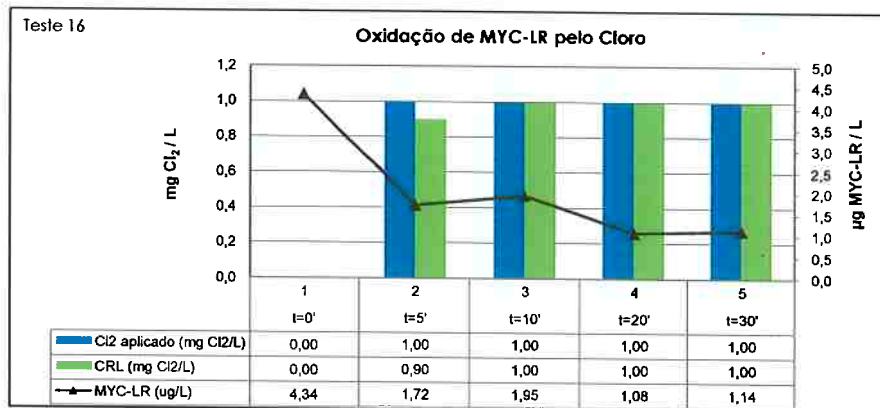
Jarro 01: Branco (Tempo de Contato = 30 minutos)
 Jarro 02: Tempo de Contato = 5 minutos
 Jarro 03: Tempo de Contato = 10 minutos
 Jarro 04: Tempo de Contato = 20 minutos
 Jarro 05: Tempo de Contato = 30 minutos

As amostras filtradas em membrana 0,45mm.

As amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP. Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	16
		Data:	19/01/2008

Tempo (mins.)	Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
t=0'	1	0,00	0,00	4,34	0,0	1,00
t=5'	2	1,00	0,90	1,72	60,4	0,40
t=10'	3	1,00	1,00	1,95	55,1	0,45
t=20'	4	1,00	1,00	1,08	75,1	0,12
t=30'	5	1,00	1,00	1,14	73,7	0,13



Objetivo do teste: Determinação da capacidade de oxidação de MYC-IR pelo cloro		Nº do Ensaio: 17
		Data: 19/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Conductividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

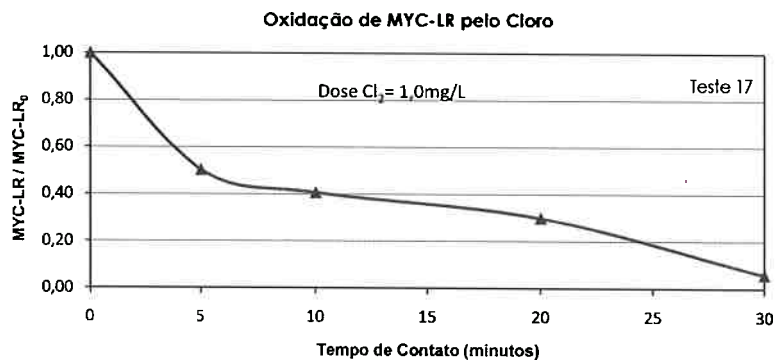
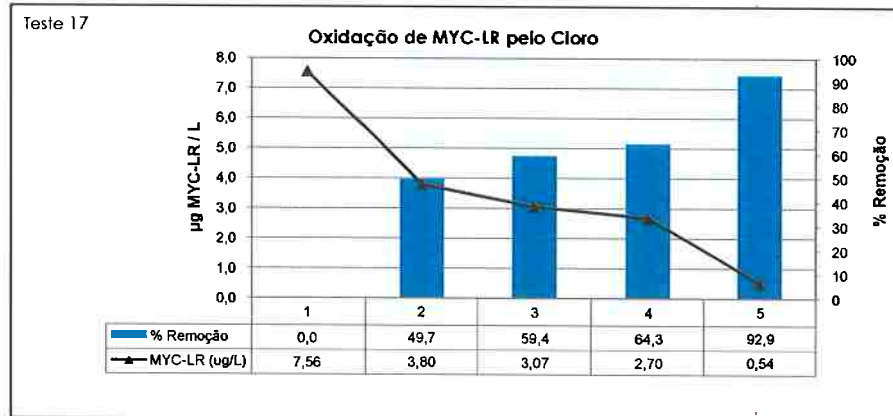
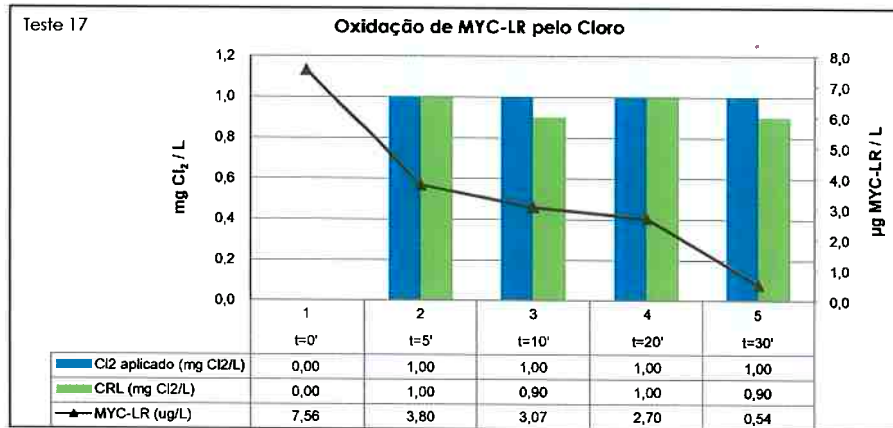
Jarro	Adição Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicada) NaOCl mg Cl ₂ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliâmina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação (Aplicada)		Pós-Oxidação (Aplicada)		Água Filtrada		
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	Car UC	Turbidez UNT	Cl ₂ Residual Livre mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-IR Residual µg MYC-IR/L
1	-	0,00	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	7,560
2	-	1,00	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	3,800
3	-	1,00	-	-	-	-	-	-	0,90	0,05	3,070
4	-	1,00	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	2,700
5	-	1,00	-	-	-	-	-	-	0,90	0,10	0,536
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tempo de adição de produtos químicos				Agitação				
1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	
NaOCl	00s	0 minutos	132 RPM	(G ≈ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≈ 180s ⁻¹)	30 minutos

Observações:
 Jarro 01: Branco (Tempo de Contato = 30 minutos)
 Jarro 02: Tempo de Contato = 5 minutos
 Jarro 03: Tempo de Contato = 10 minutos
 Jarro 04: Tempo de Contato = 20 minutos
 Jarro 05: Tempo de Contato = 30 minutos
 As amostras filtradas em membrana 0,45mm.
 As amostras foram declaradas com ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-IR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro	Nº do Ensaio:	17
		Data:	19/01/2008

Tempo (mins.)	Jarro	Cl ₂ aplicado (mg Cl ₂ /L)	CRL (mg Cl ₂ /L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
t=0'	1	0,00	0,00	7,56	0,0	1,00
t=5'	2	1,00	1,00	3,80	49,7	0,50
t=10'	3	1,00	0,90	3,07	59,4	0,41
t=20'	4	1,00	1,00	2,70	64,3	0,30
t=30'	5	1,00	0,90	0,54	92,9	0,06



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo Permanganato de N° do Ensaio:	18
	Potássio (KMnO₄)	19/01/2008
	Data:	

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Jarro	Adição Cavão Alivado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicado) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Poliâmina Catiônica mg/L	Inter-Oxidação Pós-Oxidação (Aplicado)		Água Filtrada		MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	Turbidez UNT	KMnO ₄ Residual mg Cl ₂ /L		Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L
1	-	0,00	-	-	-	-	-	0,00	-	3,350
2	-	0,70	-	-	-	-	-	0,62	-	2,950
3	-	0,70	-	-	-	-	-	0,62	-	1,860
4	-	0,70	-	-	-	-	-	0,46	-	0,858
5	-	0,70	-	-	-	-	-	0,53	-	0,222
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

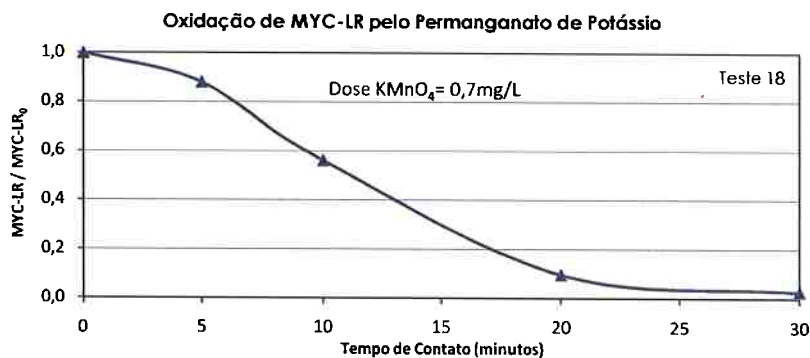
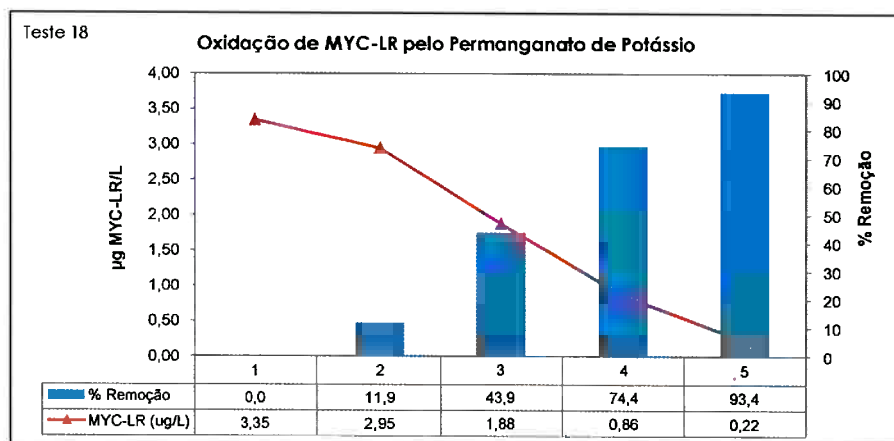
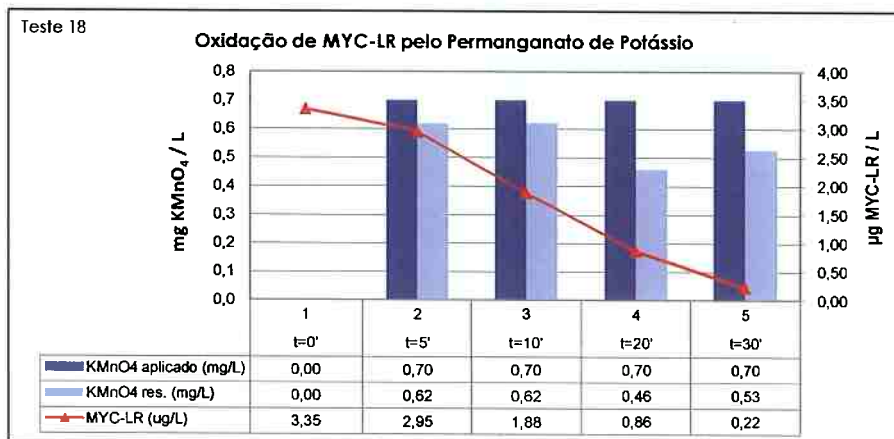
Tempo de adição de produtos químicos						Agitação		
1°	KMnO ₄	aos	0	minutos	132 RPM (G ≅ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM (G ≅ 180s ⁻¹)	30 minutos
2°								
3°								
4°								
5°								
6°								
7°								
8°								

Observações:

Jarro 01: Branco (Tempo de Contato = 30 minutos)
 Jarro 02: Tempo de Contato = 5 minutos
 Jarro 03: Tempo de Contato = 10 minutos
 Jarro 04: Tempo de Contato = 20 minutos
 Jarro 05: Tempo de Contato = 30 minutos
 As amostras filtradas em membrana 0,22µm.
 As amostras foram acondicionadas em frascos contendo ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacéuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	Nº do Ensaio:	18
		Data:	19/01/2008

Tempo (mins.)	Jarro	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ res. (mg/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
t=0'	1	0,00	0,00	3,35	0,0	1,0
t=5'	2	0,70	0,62	2,95	11,9	0,9
t=10'	3	0,70	0,62	1,88	43,9	0,6
t=20'	4	0,70	0,46	0,86	74,4	0,1
t=30'	5	0,70	0,53	0,22	93,4	0,0



Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	Nº do Ensaio:	19
		Data:	19/01/2008

Características da Água Bruta										
Procedência	Hora da Coleta	Cor UC	Turbidez NTU	pH	Alc. mg/L	Zeta mV	Condutividade µs/cm	Ferro mg/L	Manganês mg/L	CRL mg/L
Água deionizada	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Jarro	Adição Carvão Ativado CAP mg CAP/L	Pré-Oxidação (Aplicada) KMnO ₄ mg KMnO ₄ /L	Coagulante Sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ mg/L	Polímero Catiónico mg/L	Inier-Oxidação (Aplicada)		Fós-Oxidação (Aplicada)		Água Filtrada				
					NaOCl mg Cl ₂ /L	NaOCl mg Cl ₂ /L	pH	Car UC	Turbidez UNT	KMnO ₄ Residual mg Cl ₂ /L	Cl ₂ Residual Combinado mg Cl ₂ /L	MYC-LR Residual µg MYC-LR/L	
1	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-	5,970
2	-	0,70	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-	4,490
3	-	0,70	-	-	-	-	-	-	-	0,59	-	-	2,700
4	-	0,70	-	-	-	-	-	-	-	0,66	-	-	0,798
5	-	0,70	-	-	-	-	-	-	-	0,41	-	-	0,417
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tempo de adição de produtos químicos										
	KMnO ₄	oos	0	minutos	132 RPM	(G ≈ 180s ⁻¹)	Rápida	132 RPM	(G ≈ 180s ⁻¹)	30 minutos
1º										
2º										
3º										
4º										
5º										
6º										
7º										
8º										

Observações:

Jarro 01: Branco (Tempo de Contato = 30 minutos)
 Jarro 02: Tempo de Contato = 5 minutos
 Jarro 03: Tempo de Contato = 10 minutos
 Jarro 04: Tempo de Contato = 20 minutos
 Jarro 05: Tempo de Contato = 30 minutos

As amostras filtradas em membrana 0,22µm.
 As amostras foram acondicionadas em frascos contendo ácido ascórbico e encaminhadas para o laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP.
 Os resíduos de MYC-LR foram analisados por LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa).

Objetivo do teste:	Determinação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo Permanganato de Potássio (KMnO₄)	Nº do Ensaio:	19
		Data:	19/01/2008

Tempo (mins.)	Jarro	KMnO ₄ aplicado (mg/L)	KMnO ₄ res. (mg/L)	MYC-LR (ug/L)	% Remoção	MYC-LR / MYC-LR ₀
t=0'	1	0,00	0,00	5,97	0,0	1,0
t=5'	2	0,70	0,50	4,49	24,8	0,8
t=10'	3	0,70	0,59	2,70	54,8	0,5
t=20'	4	0,70	0,66	0,80	86,6	0,1
t=30'	5	0,70	0,41	0,42	93,0	0,0

