

ANDERSON DE ASSIS MORAIS

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE  
ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NA REMOÇÃO DE  
CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS E PROCESSOS OXIDATIVOS  
PARA REMOÇÃO DE MICROCISTINAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M827a  
2012

Morais, Anderson de Assis, 1977-

Avaliação de técnicas convencionais de tratamento de água para consumo humano na remoção de cianobactérias e cianotoxinas e processos oxidativos para remoção de microcistinas / Anderson de Assis Moraes. – Viçosa, MG, 2012.

xvii, 159f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 138-149

1. Água - Purificação. 2. Água - Estações de tratamento.
3. Água - Purificação - Oxidação. 4. Cianobactérias.
5. Cianotoxinas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

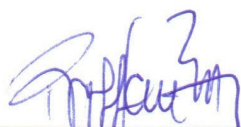
CDD 22. ed. 628.162

ANDERSON DE ASSIS MORAIS

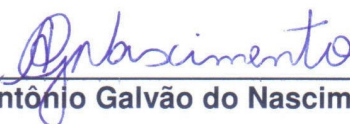
**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE  
ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NA REMOÇÃO DE  
CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS E PROCESSOS OXIDATIVOS  
PARA REMOÇÃO DE MICROCISTINAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

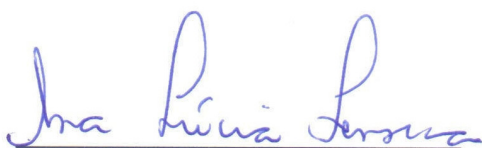
**APROVADA: 03 de fevereiro de 2012.**



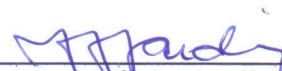
**Rafael Kopschitz Xavier Bastos  
(Coorientador)**



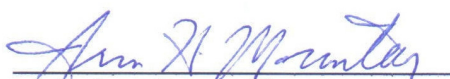
**Antônio Galvão do Nascimento**



**Ana Lúcia Fonseca**



**Fernando Antônio Jardim**



**Ann Honor Mounteer  
(Orientadora)**

“Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe, só levo a certeza de que muito pouco sei, ou nada sei”

Almir Sater

Dedico esse trabalho à Cecília, minha princesinha.

À Bianca, pelo amor e compreensão.

À minha família, pelo amor e respeito às minhas convicções e desafios.

À minha orientadora, Ann, pela oportunidade de realizar um sonho que há muito carregava.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por permitir o milagre da vida.

À Universidade Federal de Viçosa, por me proporcionar a oportunidade de realizar um sonho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de doutorado.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela concessão de recursos financeiros no âmbito do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), Edital 5.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro na forma de bolsas de iniciação científica.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro à pesquisa (FAPEMIG TEC-APQ-01635-09).

É difícil agradecer em tão pouco espaço a todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para que esse trabalho fosse concluído.

À professora Ann Honor Mounteer, pela oportunidade e pela orientação efetiva no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Rafael Bastos, pela orientação, pela oportunidade de participação no PROSAB e pela disponibilização da infraestrutura necessária para realização do trabalho.

À professora Rosane Aguiar, que ficará sempre na memória pelo alto astral, bom humor e, claro, pelos ensinamentos.

À professora Cristina Brandão por gentilmente ceder as cepas de cianobactérias para os cultivos e realizar as análises de saxitoxinas.

Ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV pela infraestrutura para os ensaios com ozônio.

Ao laboratório da Unidade de Crescimento de Plantas (UCP) pela infraestrutura inicial para contagens de células e cultivos.

A todos os meus amigos que não estão citados aqui, pela amizade.

Aos funcionários da Estação de Tratamento de Água da Universidade Federal de Viçosa: Antônio Carlos, Daniel, Erli, Japonês, Jesana, José Silvério, Raimundo, Sebastião, Valdeci.

Ao Luís Eduardo, que sempre resolvia os pequenos e os grandes problemas.

À Adriana, pela enorme ajuda nos cultivos.

À equipe técnica, em ordem alfabética, sem a qual não seria possível a conclusão desse trabalho: Alberto, Allana, Bernardo, Davi, Demétrius, Dennis, Emanuela, Flávia, Igor, João, Luara, Luíza, Paulo, Renan, Renata e Vanessa.

Ao João Francisco pela enorme contribuição nos ensaios de bancada e em escala piloto.

Aos meus animais de estimação pela companhia em inúmeros momentos.

À Universidade Federal de Itajubá por permitir alguns momentos de ausência para a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
LISTA DE QUADROS E TABELAS .....	xiii
LISTA DE FIGURAS .....	xv
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REVISÃO DE LITERATURA.....	3
Cianobactérias: Biologia e ocorrência.....	3
Produção de cianotoxinas.....	5
Principais tipos conhecidos de cianotoxinas.....	8
Processos de tratamento de água para consumo humano.....	15
Influência de organismo fitoplanctônicos em sistemas de tratamento de água por ciclo completo .....	21
Ensaio de tratabilidade e diagramas de coagulação .....	25
Contagem de partículas .....	26
Potencial de liberação de toxinas no lodo de decantadores .....	27
Uso de agentes oxidantes para remoção de cianotoxinas em tratamento de água .....	28
Remoção de microcistinas .....	30
Cloro .....	30
Dióxido de cloro .....	32
Ozônio .....	33
Radiação ultravioleta (UV) e fotocatalise heterogênea (UV/TiO <sub>2</sub> ).....	34
Testes de toxicidade com a utilização de organismos aquáticos.....	35

CAPÍTULO I – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA (CICLO COMPLETO) – ENSAIOS EM ESCALA DE BANCADA.....37

RESUMO .....37

INTRODUÇÃO.....37

OBJETIVO.....38

MATERIAL E MÉTODOS.....38

Cultivo de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3.....39

Preparo da solução do coagulante .....40

Ensaio em bancada – testes de jarros e diagramas de coagulação .....40

Contagem de células de cianobactérias .....45

RESULTADOS E DISCUSSÃO .....47

Ensaio 1 – *Cylindrospermopsis raciborskii* .....48

Ensaio 2 e 3 – *Microcystis aeruginosa*.....53

Ensaio 4 e 5 – (*C. raciborskii* + *M. aeruginosa*) .....58

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....69

CAPÍTULO II – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA – ENSAIOS EM ESCALA PILOTO .....71

RESUMO .....71

INTRODUÇÃO.....71

OBJETIVOS.....72

MATERIAL E MÉTODOS.....72

Ensaio em Estação de Tratamento de Água (ETA) em escala piloto....73

Análise de cianotoxinas .....77

RESULTADOS E DISCUSSÃO .....78

Ensaio com *Cylindrospermopsis raciborskii*.....79

Ensaio com <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	85
Ensaio com <i>Microcystis aeruginosa</i> + <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ..	95
Comparação dos resultados de escala de bancada x escala piloto .....	101
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	102
CAPÍTULO III – POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE MICROCISTINA NO LODO DO DECANTADOR E NA ÁGUA DE LAVAGEM DE FILTROS .....	104
RESUMO .....	104
INTRODUÇÃO .....	104
OBJETIVOS .....	105
MATERIAL E MÉTODOS .....	105
Potencial de liberação de microcistina no lodo do decantador e na água de lavagem de filtros .....	105
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	107
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	111
CAPÍTULO IV – USO DE CLORO E PROCESSOS OXIDATIVOS NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA .....	112
RESUMO .....	112
INTRODUÇÃO .....	112
OBJETIVOS .....	113
MATERIAL E MÉTODOS .....	114
Obtenção/preparo de extratos tóxicos de microcistinas .....	114
Ensaio com cloro .....	116
Ensaio com dióxido de cloro .....	116
Ensaio com ozônio .....	116
Ensaio com radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea .....	117
Análise de carbono orgânico dissolvido .....	118
Análise de trihalometanos .....	119

Testes de toxicidade .....	119
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	121
Testes com cloro.....	121
Testes com dióxido de cloro .....	125
Testes com ozônio.....	127
Testes com radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea .....	130
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	134
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	136
REFERÊNCIAS .....	138
ANEXOS.....	150

## RESUMO

MORAIS, Anderson de Assis, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Avaliação de técnicas convencionais de tratamento de água para consumo humano na remoção de cianobactérias e cianotoxinas e processos oxidativos para remoção de microcistinas.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Foram realizados ensaios em escala de bancada e escala piloto simulando florações das espécies *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3 para avaliar suas remoções em processos convencionais de tratamento de água. Em escala de bancada observaram-se remoções da ordem de 6 unidades logarítmicas, sendo *C. raciborskii* removida de forma mais eficiente que *M. aeruginosa*, notadamente na filtração. *M. aeruginosa* apresentou remoções similares na sedimentação e na filtração, com remoções da ordem de duas unidades logarítmicas em cada etapa nos testes de bancada. Nos testes em escala piloto as remoções de *M. aeruginosa* foram da ordem de 2 a 3 unidades logarítmicas nos ensaios com água típica da estação seca e de até 4 unidades logarítmicas no período chuvoso. Em todos os testes em escala piloto houve remoção de *C. raciborskii* até valores não detectáveis na água filtrada, indicando novamente a maior eficiência de remoção desta em relação a *M. aeruginosa*. Esses resultados indicam a remoção de células de *M. aeruginosa*, porém as mesmas ficam retidas principalmente no decantador e no filtro, podendo liberar microcistina na água. Dessa forma, foi realizado um experimento onde após a inoculação de *M. aeruginosa* na ETA em escala piloto, amostras do lodo do decantador e da água de lavagem de filtros foram coletadas e armazenadas, sendo avaliada a concentração de microcistina no sobrenadante, indicando que a liberação de toxina começa já no primeiro dia e atinge seu máximo no terceiro dia, período após o qual começa a cair, sendo que após o décimo dia a concentração da toxina cai até níveis não detectáveis. Esses resultados indicam que o lodo deve ser removido diariamente e ser armazenado por pelo menos dez dias para minimizar os riscos devido à microcistina. Outro resultado obtido nos experimentos em escala piloto é a pouca eficiência na remoção de toxinas dissolvidas, sendo

realizados testes com diferentes processos oxidativos na busca de uma maior remoção de microcistina dissolvida. Foram testados cloro, dióxido de cloro, ozônio, fotocatalise heterogênea e luz ultravioleta, além de se avaliar se os produtos da degradação da microcistina por esses processos são tóxicos ao organismo aquático *Daphnia similis*. Ozônio, luz ultravioleta e fotocatalise heterogênea mostraram uma elevada eficiência, porém houve aumento da toxicidade nos testes com ozônio e fotocatalise heterogênea, indicando a formação de subprodutos tóxicos que necessitam de mais investigações. O ozônio foi o oxidante mais eficiente, com remoções superiores a 99%, a um valor CT de 10,5 mg min L<sup>-1</sup>. O cloro apresentou remoções de 99% a um valor CT de 128 mg min L<sup>-1</sup>. Radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea apresentaram remoções similares em tempo de contato de 15 minutos, com remoção acima de 97%. O dióxido de cloro, dentre os oxidantes testados, foi o que apresentou a menor eficiência de remoção, com remoções de até 89% em valores CT elevados, acima 677 mg min L<sup>-1</sup>. Nos testes onde houve o uso de dióxido de cloro foi observada a presença de toxicidade aguda ao cladóceros *Daphnia similis*, com resultados preliminares sugerindo que o clorito, subproduto da degradação desse oxidante, seja o agente responsável.

## ABSTRACT

MORAIS, Anderson de Assis, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Assessment of conventional water treatment processes in cyanobacteria and cyanotoxin removal and oxidative processes for microcystins removal.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-adviser: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Bench scale and pilot scale assays were performed in order to simulate blooms of the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 and *Cylindrospermopsis raciborskii* T3 and study their removal during conventional water treatment processes. Removals on the order of 6 log units were observed in bench scale assays, with *C. raciborskii* removed more efficiently than *M. aeruginosa*, especially during filtration. *M. aeruginosa* showed similar removals during sedimentation and filtration, with removal of two log units at each step in bench scale assays. In pilot scale assays *M. aeruginosa* removals achieved 2-3 log units in water typical of the dry season and up to 4 log units in water typical of the rainy season. In all pilot scale assays *C. raciborskii* was removed to undetectable levels in filtered water, indicating again the better removal of this species than *M. aeruginosa*. These results indicate the removal of *M. aeruginosa* cells that are mostly retained in the clarifier and filter, where they may potentially release microcystin to the treated water. Thus, pilot-scale assays were performed with clarifier sludge and filter wash water inoculated with *M. aeruginosa* and stored in the dark to evaluate release of microcystin to the supernatant. It was found that toxin release began on the first day and reached its peak on the third day, after which it began to fall, reaching non-detectable levels after the tenth day. These results suggest that sludge must be removed daily and stored for at least ten days to minimize the risks due to microcystin. Another result obtained in pilot scale experiments was the low removal efficiency of dissolved toxins, and therefore tests were performed with different oxidative processes aimed at greater removal of dissolved microcystins. Chlorine, chlorine dioxide, ozone, ultraviolet light and heterogeneous photocatalysis were tested to evaluate whether microcystin degradation byproducts from such processes are toxic to the aquatic organism *Daphnia similis*. Ozone,

ultraviolet light and heterogeneous photocatalysis presented high microcystin removal efficiencies, but toxicity was increased in tests with ozone and heterogeneous photocatalysis, indicating the formation of toxic byproducts that require further investigation. Ozone was the most efficient oxidant, with removals greater than 99%, with CT values of 10.5 mg min L<sup>-1</sup>. Removals above 99% were observed for chlorine with CT values of 128 mg min L<sup>-1</sup>. Ultraviolet light and heterogeneous photocatalysis showed similar removals, above 97%, in a contact time of 15 minutes. Chlorine dioxide, among the oxidants used, showed the least removal efficiency, with removal of 89% in CT of 677 mg min L<sup>-1</sup>. In the former tests acute toxicity to *Daphnia similis* was observed, with preliminary results suggesting that chlorite, a byproduct of chlorine dioxide degradation, was the origin of this toxicity.

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Alguns casos no mundo de intoxicações humanas causadas por cianotoxinas (Chorus e Bartram, 1999). .....	14
Tabela I.1 – Gradientes de velocidade e tempos utilizados nos testes de jarros.....	43
Tabela I.2 – Características do leito filtrante dos filtros de bancada.....	44
Tabela I.3 – Características da água bruta da ETA UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) no ensaio com <i>C. raciborskii</i> . .....	49
Tabela I.4 – Correlação entre eficiências de remoção de turbidez e de <i>C. raciborskii</i> , ensaios com concentração inicial de $10^6$ células por mililitro.....	52
Tabela I.5 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de <i>C. raciborskii</i> , ensaios com concentração inicial de $10^6$ células por mililitro.....	52
Tabela I.6 – Características da água bruta da ETA – UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) nos ensaios com <i>M. aeruginosa</i> . .....	53
Tabela I.7 – Correlação entre eficiências de remoção de turbidez e de células de <i>M. aeruginosa</i> , concentração inicial de $10^6$ células por mililitro. .	58
Tabela I.8 – Correlação entre turbidez e contagem de células de <i>M. aeruginosa</i> , concentração de $10^6$ células por mililitro. ....	58
Tabela I.9 – Características da água bruta da ETA – UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) nos ensaios com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> . .....	59
Tabela I.10 – Correlação entre remoção de turbidez e remoção de células no Ensaio 4.....	68
Tabela I.11 – Correlação entre remoção turbidez e remoção de células no Ensaio 5.....	69
Tabela I.12 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de células no Ensaio 4.....	69
Tabela I.13 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de células no Ensaio 5.....	69
Tabela II.1 – Características do leito filtrante da ETA piloto. ....	76
Tabela II.2 – Variáveis analisadas nos ensaios de inoculação de cianobactérias na ETA Piloto.....	78
Tabela II.3 – Resultados do monitoramento do Ensaio 6 com inoculação de células de <i>C. raciborskii</i> na ETA piloto, concentração de células da ordem de $10^5$ células por mililitro. ....	79
Tabela II.4 – Resultados do monitoramento do Ensaio 7 com inoculação de células de <i>C. raciborskii</i> na ETA piloto, concentração inicial de células da ordem de $10^5$ células por mililitro. ....	82
Tabela II.5 – Resultados das análises de saxitoxinas solúveis das amostras coletadas durante a inoculação de <i>C. raciborskii</i> , no Ensaio 7, em $\mu\text{g L}^{-1}$ ...	85

Tabela II.6 – Resultados do monitoramento do Ensaio 8 com inoculação de células de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração de células da ordem de $10^5$ células por mililitro. ....	86
Tabela II.7 – Resultados do monitoramento do Ensaio 9 com inoculação de células de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração de células da ordem de $10^5$ células por mililitro .....	87
Tabela II.8 – Resultados do monitoramento do Ensaio 10 com inoculação de células de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração de células da ordem de $10^5$ células por mililitro. ....	88
Tabela II.9 – Resultados do monitoramento do Ensaio 11 com inoculação de células de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração de células da ordem de $10^5$ células por mililitro. ....	89
Tabela II.10 – Concentrações de microcistina solúvel nos Ensaio 10 e 11.95	
Tabela II.11 – Resultados do monitoramento do Ensaio 12 com inoculação de células de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração total de células da ordem de $10^5$ células por mililitro.....	97
Tabela II.12 – Resultados do monitoramento do Ensaio 13 com inoculação de células de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto, concentração total de células da ordem de $10^5$ células por mililitro.....	99
Tabela II.13 – Análises de toxinas solúveis (microcistina e saxitoxinas) no Ensaio 13, com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> .....	101
Tabela II.14 – Comparação entre os resultados de remoção logarítmica de células nos ensaios em escala de bancada e escala piloto.....	101
Tabela III.1 – Contagem de células nas etapas ao longo do tratamento e nas amostras de lodo do decantador e água de lavagem de filtro (ALF).....	107
Tabela IV.1 – Resultados das análises de toxinas, em diferentes condições de teste com o oxidante .....	122
Tabela IV.2 – Valores de turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade da água bruta e água filtrada utilizadas nos testes com cloro. ....	123
Tabela IV.3 – Resultados dos testes com dióxido de cloro.....	126
Tabela IV.4 – Resultados do teste preliminar realizado com ozônio como oxidante .....	128
Tabela IV.5 – Valores de turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade da água bruta e água filtrada utilizadas nos testes com ozônio.....	128
Tabela IV.6 – Valores de remoção de microcistina nos tempos de contato em teste preliminar com fotocatalise heterogênea, com $200 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ ...	130
Tabela IV.7 – Caracterização da água bruta e da água filtrada para testes de fotocatalise heterogênea e luz ultravioleta.....	131

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (A) Efeitos da saxitoxina e da neosaxitoxina na propagação do impulso nervoso. (B) Eventos normais da propagação do impulso nervoso (Carmichael, 1994, modificado). .....	9
Figura 2 – (A) Estimulação normal na contração muscular. (B) Efeitos da anatoxina-a na contração muscular. (C) Efeitos da anatoxina-a(s) na contração muscular (Carmichael, 1994, modificado). .....	10
Figura 3 – (A) Fígado normal. (B) Fígado após atuação de hepatotoxinas (Carmichael, 1994, modificado). .....	11
Figura I.1 – Esquema do procedimento experimental.....	38
Figura I.2 – <i>M. aeruginosa</i> e <i>C. raciborskii</i> em condições de cultivo, com concentração aproximada de $10^7$ células por mililitro. ....	40
Figura I.3 – Equipamento “jar test” utilizado para realização dos experimentos de bancada.....	42
Figura I.4 – (A) Câmara de Neubauer melhorada, com revestimento espelhado. (B) Área de contagem.. .....	46
Figura I.5 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio (adaptado de Amirtharajah e Mills, 1982). .....	48
Figura I.6 – Diagrama de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação e sedimentação em ensaio com <i>C. raciborskii</i> . .....	50
Figura I.7 – Diagrama de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após floculação, sedimentação e filtração, em ensaio com <i>C. raciborskii</i> . .....	51
Figura I.8 – Diagramas de coagulação contendo curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação e sedimentação em ensaio com <i>M. aeruginosa</i> . .....	54
Figura I.9 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com <i>M. aeruginosa</i> . .....	57
Figura I.10 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>C. raciborskii</i> após floculação e sedimentação em ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> . .....	60
Figura I.11 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>M. aeruginosa</i> após a floculação e sedimentação em ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> . .....	62
Figura I.12 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> após a floculação e sedimentação em ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> . .....	63

Figura I.13 – Diagramas de coagulação contendo curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>C. raciborskii</i> após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> .	65
Figura I.14 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>M. aeruginosa</i> após floculação, sedimentação e filtração ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> .	66
Figura I.15 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> .	67
Figura II.1 – Esquema do procedimento experimental.	73
Figura II.2 – Detalhes dos pontos de mistura água bruta + inóculo e da aplicação e mistura do coagulante.	75
Figura II.3 – Vista lateral do floculador da ETA Piloto.	75
Figura II.4 – Vista parcial da ETA piloto, decantador, filtro e reservatório de inoculação de cianobactérias.	75
Figura II.5 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>C. raciborskii</i> na ETA piloto durante o Ensaio 6....	81
Figura II.6 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>C. raciborskii</i> na ETA piloto durante o Ensaio 7....	84
Figura II.7 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 8.	91
Figura II.8 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 9.	92
Figura II.9 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 10.	92
Figura II.10 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 11.	94
Figura II.11 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na	

água filtrada durante a inoculação de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 12.....	98
Figura II.12 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de <i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i> na ETA piloto ao longo do Ensaio 13.....	100
Figura III.1 – Esquema do procedimento experimental.....	106
Figura III.2 – Concentração absoluta de microcistina ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no sobrenadante das amostras de lodo e da água de lavagem de filtro (ALF). .....	109
Figura III.3 – Concentração normalizada de microcistina (final/inicial) no sobrenadante das amostras de lodo e da água de lavagem de filtro (ALF). .....	110
Figura IV.1 – Diagrama dos experimentos com oxidantes e processos oxidativos.....	114
Figura IV.2 – (A) Ozonizador; (B) Reator de vidro utilizado nos testes com ozônio. ....	117
Figura IV.3 – Foto do aparato utilizado nos experimentos de fotocatalise e radiação ultravioleta.....	118
Figura IV.4 – Remoções de microcistina nas águas bruta e filtrada após a adição de cloro em diferentes CT.....	124
Figura IV.5 – Teores de carbono orgânico dissolvido nos testes realizados com cloro como oxidante. ....	124
Figura IV.6 – Trihalometanos nas águas bruta e filtrada após a adição de cloro em diferentes CT.....	125
Figura IV.7 – Remoção de microcistina em diferentes doses de ozônio nas águas bruta e filtrada. ....	129
Figura IV.8 – Concentração de carbono orgânico dissolvido em diferentes doses de ozônio nas águas bruta e filtrada. ....	130
Figura IV.9 – Remoção de microcistina em diferentes tempos de contato nos testes com fotocatalise heterogênea ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ ).....	132
Figura IV.10 – Comportamento do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento com fotocatalise heterogênea. ....	132
Figura IV.11 – Remoção de microcistina em diferentes tempos de contato nos testes com radiação ultravioleta.....	133
Figura IV.12 – Comportamento do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento com luz ultravioleta.....	134

## INTRODUÇÃO GERAL

A presença de florações de algas, cianobactérias e suas toxinas em mananciais utilizados para abastecimento público é um problema crescente em diversos países, inclusive no Brasil. As toxinas de cianobactérias (cianotoxinas) podem ser encontradas no interior da célula (intracelular), ou fora da célula, (extracelular). A eficiência de um sistema de tratamento de água potável com respeito à remoção de cianotoxinas depende da concentração das cianotoxinas e de sua forma, se é intracelular ou extracelular. Células de cianobactérias podem ser removidas de forma eficiente em sistemas convencionais de tratamento de água, através da coagulação-floculação-sedimentação-filtração. Porém os sistemas de tratamento de água convencionais possuem eficiência limitada de remoção de cianotoxinas, caso estejam dissolvidas na água.

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água utiliza o sistema convencional e caso ocorra uma floração no manancial de abastecimento esse sistema pode apresentar dificuldades de remoção de cianotoxinas, principalmente se houver a lise celular. Muitas estações não têm capacidade, seja ela técnica, financeira ou operacional, de utilizar tratamentos complementares, como o uso de carvão ativado ou outro oxidante diferente do cloro.

O presente trabalho é constituído de uma revisão de literatura sobre os assuntos abordados na tese e de quatro capítulos contendo resultados dos quatro estudos realizados.

Os Capítulos I e II foram desenvolvidos no âmbito do “Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB, Edital 5, Tema 1, Tratamento de água para remoção de organismos emergentes – cianobactérias e protozoários”, nas dependências da Estação de Tratamento de Água da Universidade Federal de Viçosa (ETA UFV). Para isso foi realizado o cultivo das duas espécies de cianobactérias utilizadas (*Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3) e realizados testes em escala de bancada e em escala piloto.

A escolha das duas espécies foi baseada em suas distintas características morfológicas, com o intuito de, ao simular florações das mesmas, avaliar se os sistemas convencionais de tratamento de água são capazes de removê-las, ou mais especificamente, se os mecanismos de coagulação para remoção dessas espécies de cianobactérias são os mesmos ou seria necessário um ajuste caso se depare com uma floração de uma ou outra espécie isoladamente ou de ambas simultaneamente. Além disso, *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* são as cianobactérias tóxicas com mais ampla distribuição no Brasil, ocorrendo tanto em regiões tropicais quanto subtropicais (Ceballos et al., 2006), sendo a *M. aeruginosa* a espécie de mais ampla distribuição no país (Sant'Anna e Azevedo, 2000). As duas cepas utilizadas já eram cultivadas por outra universidade participante do programa (Universidade de Brasília – UnB), o que facilitou a obtenção para cultivo.

O Capítulo III foi desenvolvido a partir de trabalhos de Drikas et al. (2001) e Ermel (2010), sobre o destino das cianobactérias removidas durante o tratamento, que ficavam retidas no decantador e nos filtros. Buscou-se responder se as células removidas durante o tratamento, como foi observado nos Capítulos I e II, liberavam e liberavam microcistinas para a água.

No Capítulo IV, tendo ciência da limitação dos sistemas convencionais de tratamento de água na remoção de cianotoxinas dissolvidas (microcistina), conforme resultados apresentados no Capítulo II, estudou-se o uso de processos oxidativos na sua remoção. O trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), com o objetivo de se avaliar diferentes processos oxidativos na remoção de microcistina dissolvida e a toxicidade aguda e crônica associada.

## REVISÃO DE LITERATURA

### Cianobactérias: Biologia e ocorrência

As cianobactérias são organismos fotoautotróficos que possuem clorofila *a* e pigmentos acessórios e estão entre as formas de vida mais antigas na terra. Esses organismos podem ser unicelulares, coloniais ou filamentosos, com diâmetro celular variando de 2 a 40  $\mu\text{m}$ . Podem viver em simbiose com plantas e fungos, como organismos bentônicos ou na coluna de água. Possuem ampla distribuição geográfica e são comuns em todos os tipos de habitat, desde lagos da Antártica, águas termais, desertos e solos ácidos em regiões tropicais. Mas seu habitat mais conhecido é a coluna de água em ambientes marinhos e de água doce (Kaebernick e Neilan, 2001).

As cianobactérias possuem adaptações especiais que permitem que algumas espécies realizem a fixação de nitrogênio, regulem a flutuação, possuem pigmentos capazes de capturar energia luminosa e tipos celulares diferenciados para reprodução ou resistência, permitindo que elas tenham vantagens competitivas no ambiente onde habitam (Mur et al., 1999).

A crescente eutrofização dos ambientes aquáticos tem sido produzida principalmente por atividades humanas, causando um enriquecimento artificial desses ecossistemas. As principais fontes desse enriquecimento têm sido identificadas como as descargas de esgotos domésticos e industriais dos centros urbanos e a poluição difusa originada de atividades agrícolas. Isso produz mudanças na qualidade da água incluindo: redução de oxigênio dissolvido, perda das qualidades cênicas, morte extensiva de peixes e aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias, com consequências negativas sobre a eficiência e custo de tratamento da água, quando se trata de manancial de abastecimento. Estas florações, também chamadas de “blooms”, se caracterizam pelo intenso crescimento desses microrganismos na superfície da água, formando uma densa camada de células com vários centímetros de profundidade, com consequências relacionadas à saúde pública (Azevedo e Brandão, 2003).

Essas proliferações são desagradáveis não somente esteticamente como podem provocar problemas de gosto e odor na água, e mais importante, certos metabólitos produzidos por algumas espécies de cianobactérias podem causar sérios problemas ao ecossistema aquático ou aos seres humanos e animais (Carmichael, 1994). Devido aos seus efeitos adversos em organismos superiores, esses compostos têm sido identificados como cianotoxinas e as estruturas químicas de muitas e seus efeitos adversos em animais foram elucidados e recentemente revistos. Entretanto, muitas funções fisiológicas e ecológicas das cianotoxinas ainda permanecem desconhecidas (Kaebernick e Neilan, 2001).

A concentração de nutrientes, o tempo de retenção hidráulica, a estratificação e a temperatura são os principais fatores que influenciam a formação e intensidade das florações. Em nosso país, esse problema é intensificado pelo fato de que a maioria dos reservatórios de água para abastecimento apresenta as características necessárias para o crescimento intenso de cianobactérias durante todo o ano (Azevedo e Brandão, 2003).

As características fisiológicas das cianobactérias que parecem contribuir para seu sucesso competitivo em relação a outros organismos fitoplanctônicos e consequente formação de florações são: presença de vacúolos gasosos que lhes confere mobilidade vertical, permitindo regular a sua profundidade na coluna de água, otimizando assim as condições de luz e de nutrientes em que se encontram; a capacidade de fixação de nitrogênio por parte de certos gêneros, especialmente quando a relação N:P é baixa; e a maior capacidade de acumulação de polifosfatos por parte de certas cianobactérias comparativamente com outras microalgas, permitindo a multiplicação das cianobactérias em situações de baixa concentração de fósforo (Fernandes, 2008).

Na década de 1990 foi observado um grande aumento na ocorrência da espécie filamentosa *Cylindrospermopsis raciborskii*, em diferentes regiões brasileiras (Bouvy et al., 1999; Jardim et al., 1999 e Huszar et al., 2000). Tem-se relatos da ocorrência de pelo menos 32 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, em diferentes ambientes aquáticos brasileiros. Os gêneros *Anabaena* (6 espécies) e *Microcystis* (7 espécies) são os que

apresentam o maior número de espécies tóxicas (Sant'Anna et al., 2008). *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* são as cianobactérias tóxicas com mais ampla distribuição no Brasil, ocorrendo tanto em regiões tropicais quanto subtropicais. Já se tem confirmada a ocorrência de florações tóxicas de cianobactérias em 11 dos 26 estados brasileiros. Embora as florações ocorram com mais frequência em reservatórios (represas ou açudes), se verificam também nas lagoas costeiras, rios e estuários (Ceballos et al., 2006).

### **Produção de cianotoxinas**

As cianotoxinas são compostos intracelulares ou particulados, sendo produzidas e armazenadas no interior das células viáveis de cianobactérias. A liberação das cianotoxinas para o meio aquático, para formação da toxina dissolvida extracelular, ocorre principalmente durante o processo de senescência, morte e lise das células, e não através de uma contínua excreção dos compostos (Sivonen e Jones, 1999).

As cianobactérias sintetizam uma diversidade de toxinas, em geral definidas por sua estrutura química, em três grupos: peptídeos cíclicos (por exemplo, microcistinas e nodularinas), alcalóides (por exemplo, venenos paralisantes de moluscos, cilindrospermopsina e anatoxinas) e lipopolissacarídeos. Os heptapeptídeos cíclicos são os mais encontrados em mananciais de água doce. Intoxicações agudas com microcistinas (heptapeptídeos) ou nodularinas (pentapeptídeos) resultam em dano severo ao fígado (Runnegar et al., 1998).

Uma rápida resposta que ocorre com a eutrofização é dada pela comunidade fitoplanctônica (microalgas e cianobactérias que vivem na coluna d'água), que passa a apresentar uma redução na diversidade de espécies, porém, com um aumento considerável da biomassa das espécies presentes. Nesses ambientes, tem sido observado um aumento da dominância de espécies de cianobactérias. Conseqüentemente, tem sido mais comum a ocorrência de florações, principalmente próximo aos centros urbanos (Azevedo e Vasconcelos, 2006). A toxicidade de florações de cianobactérias pode apresentar uma variação temporal, desde intervalos

curtos de tempo até diferenças sazonais e também espaciais, provavelmente decorrentes de alterações na proporção de cepas tóxicas e não tóxicas na população. Essas variações de toxicidade ainda não foram devidamente esclarecidas. Entretanto, está se tornando cada vez mais frequente a ocorrência de florações tóxicas que apresentam os grupos comuns de cianotoxinas; tipicamente, cerca de 50% de todas as florações testadas em diferentes países mostram-se tóxicas em bioensaios (Ceballos et al., 2006).

No Brasil, alguns estudos têm confirmado a ocorrência de cepas tóxicas de cianobactérias em corpos d'água (reservatórios de abastecimento público, lagos artificiais, lagoas salobras e rios) dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Pará, Paraná, Bahia, Pernambuco e do Distrito Federal. Entretanto, é certo que a ocorrência de cepas tóxicas de cianobactérias não se dá exclusivamente nesses estados. Esses registros refletem que os estudos sobre esse tema estão mais concentrados na região centro-sul do Brasil. Aproximadamente 82% das cepas isoladas nesses estudos têm se mostrado tóxicas quando testadas em bioensaios de toxicidade ou por análises químicas, sendo 9,7% neurotóxicas enquanto que as demais são hepatotóxicas (Azevedo e Brandão, 2003).

Ainda não se tem resposta conclusiva sobre o que induz a produção de toxinas. Às vezes proliferações no mesmo local podem ou não ser tóxicas, mesmo a mesma espécie estando envolvida. Têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (Carmichael, 1992; Kaebernick e Neilan, 2001).

Acredita-se que os principais fatores envolvidos na produção de toxinas sejam intensidade luminosa, temperatura, nutrientes e metais traço. Mas resultados de testes em laboratório, imitando as condições do ambiente não são conclusivos. A maioria dos trabalhos indica que a concentração de fósforo é importante, sendo que quanto maior a concentração desse nutriente maior a produção de cianotoxinas. Espécies fixadoras de nitrogênio produzem mais cianotoxinas em meio sem nitrogênio (gêneros *Anabaena*, *Cylindrospermopsis*, dentre outros). Espécies não fixadoras produzem mais cianotoxinas quando há grande disponibilidade de nitrogênio no meio

(gêneros *Microcystis*, *Oscillatoria*, dentre outros). A temperatura também influencia, sendo que há uma maior produção de cianotoxinas entre 18 e 25°C. Acima ou abaixo dessa faixa de temperatura a produção diminui. A temperatura também influencia qual variante da toxina é produzida (Kaebernick e Neilan, 2001).

A resposta de organismos do fitoplâncton, do zooplâncton e de bactérias a cianotoxinas é variável. Perron et al. (2012) avaliaram o efeito de diferentes variantes de microcistina (-LR, -YR, -RR, -LF) sobre o processo fotossintético de quatro espécies de algas verdes. Os resultados do experimento indicaram que as microcistinas interferiram no fluxo de energia no fotossistema II, interferindo na eficiência da fotossíntese em diferentes graus nas quatro espécies de algas verdes estudadas.

Indivíduos do zooplâncton, como cladóceros e rotíferos evitam predação de células de cianobactérias, preferindo se alimentar do fitoplâncton. Durante florações de cianobactérias tem sido observado declínio da população de *Daphnia* (Kaebernick e Neilan, 2001). Algumas espécies do zooplâncton (*Daphnia pulicaria*, *Daphnia pulex*) desenvolveram adaptações fisiológicas e comportamentais para sobreviver na presença de certas células tóxicas (DeMott, 1991), promovendo uma mudança na dinâmica da população.

Sobre as prováveis funções das toxinas intracelulares, a maioria dos trabalhos refere-se à microcistina. Sua produção como mecanismo para desviar metabólitos em excesso durante períodos de estresse ambiental tem sido considerado, porém parece pouco provável visto que sua produção envolve uma via biossintética complexa e requer alto gasto de energia (Kaebernick e Neilan, 2001). Segundo Sivonen e Jones (1999), vários estudos indicam que maior quantidade de cianotoxinas é produzida sob condições que são mais favoráveis para o crescimento. Condições ótimas de iluminação e meio de cultura rico em nutrientes geralmente resultam em uma alta produção de microcistina. Trabalho realizado por Jiang et al. (2008), avaliando a influência de diferentes fatores no crescimento celular e na produção de microcistina em *Microcystis aeruginosa* apontaram que intensidade luminosa, nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) e ferro foram os fatores que

influenciaram, dentre os estudados (além dos citados, foram estudados também fósforo e temperatura), na produção de microcistina.

### **Principais tipos conhecidos de cianotoxinas**

Algumas cianotoxinas possuem ação rápida, que causam a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição, têm sido 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 (Chorus e Bartram, 1999).

#### Neurotoxinas

As neurotoxinas já identificadas são produzidas por espécies e cepas incluídas nos gêneros: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Trichodesmium*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*. São conhecidos três diferentes tipos de neurotoxinas. Dentre as neurotoxinas pode-se destacar a anatoxina-a, a anatoxina-a(s) e as saxitoxinas. As duas primeiras não possuem limite na Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que é a norma brasileira para qualidade da água para consumo humano. Já as saxitoxinas possuem um valor máximo permitido de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  de equivalentes saxitoxina.

Em águas doces saxitoxinas são produzidas por *Anabaena circinalis* na Austrália e *Aphanizomenon flos-aquae* nos Estados Unidos da América (Kuiper-Goodman et al., 1999), mas também estão associadas com *Lyngbya wollei* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nicholson et al., 2003). Atualmente, mais de 20 variantes desses compostos foram caracterizados e podem ser:

não sulfatadas, com um ou dois sulfatos e também derivados decarbamoil (Nicholson et al., 2003; van Apeldorn et al., 2007).

As saxitoxinas são solúveis em água e estáveis, podendo persistir por mais de 90 dias em água doce (Jones e Negri, 1997). Esses compostos são progressivamente degradados em variantes mais tóxicas mesmo em altas temperaturas, ou seja, a fervura de água contendo saxitoxinas pode aumentar a sua toxicidade (Sivonen e Jones, 1999).

As saxitoxinas atuam nas membranas dos axônios bloqueando os canais de sódio levando a uma disfunção do nervo, paralisia e morte devido a insuficiência respiratória (Figura 2.1). Segundo Merel et al., 2010, nenhum caso de intoxicação humana por saxitoxinas devido à ingestão de água potável foi documentado até o presente.

Na Figura 2.2 é mostrada a ação da anatoxina-a e da anatoxina-a(s), que apresentam semelhanças com a acetilcolina e ocupam seu lugar, com conseqüente contração muscular, visto que a acetilcolinesterase não tem o poder de degradar a anatoxina-a e a anatoxina-a(s). As células permanecem, então, superestimuladas e, dependendo da região afetada, pode levar à morte.

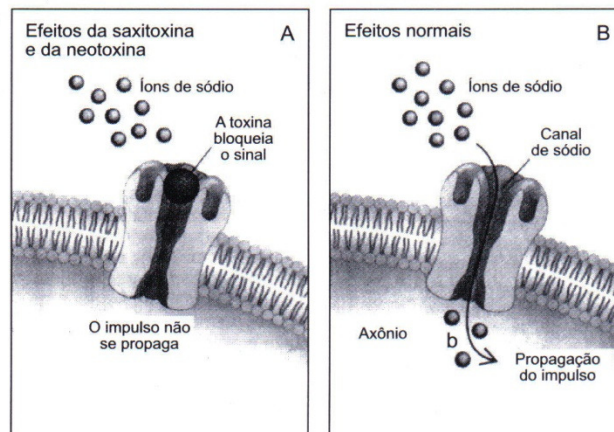


Figura 1 – (A) Efeitos da saxitoxina e da neosaxitoxina na propagação do impulso nervoso. (B) Eventos normais da propagação do impulso nervoso (Carmichael, 1994, modificado).

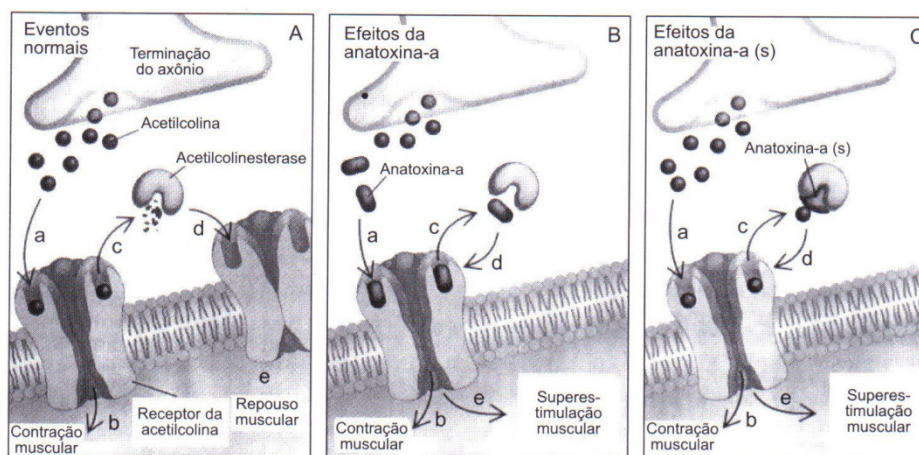


Figura 2 – (A) Estimulação normal na contração muscular. (B) Efeitos da anatoxina-a na contração muscular. (C) Efeitos da anatoxina-a(s) na contração muscular (Carmichael, 1994, modificado).

### Hepatotoxinas microcistinas e nodularinas

Seu nome genérico, hepatotoxinas (toxinas do fígado) deve-se, justamente, ao fato de serem as células hepáticas (hepatócitos) o alvo principal de sua ação tóxica (Figura 2.3). As hepatotoxinas já caracterizadas são as microcistinas, as nodularinas e as cilindropermopsinas. São as cianotoxinas isoladas com maior frequência nas florações de cianobactérias ao redor do mundo e as que têm provocado maior número de intoxicações humanas. As espécies já identificadas como produtoras dessas hepatotoxinas estão incluídas nos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc* e *Cylindropermopsis* (Carmichael, 1992). Microcistinas são produzidas por diversos gêneros de cianobactérias, incluindo *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Anabaena* e *Anabaenopsis*. Já os relatos de nodularinas referem-se a áreas da Nova Zelândia, Austrália e Mar Báltico (Sivonen e Jones, 1999). As hepatotoxinas peptídicas já caracterizadas são heptapeptídeos cíclicos conhecidos como microcistinas e os pentapeptídeos designados como nodularinas.

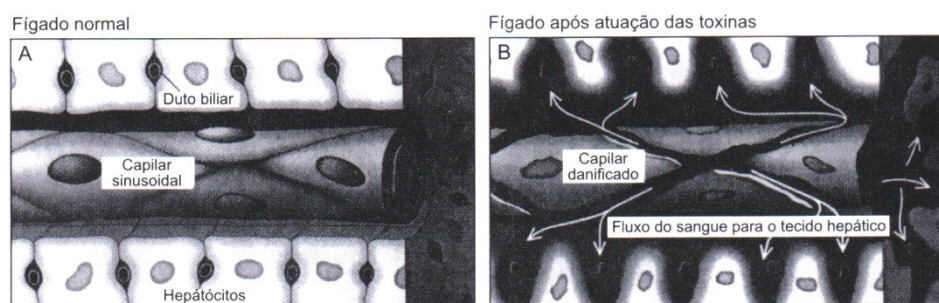


Figura 3 – (A) Fígado normal. (B) Fígado após atuação de hepatotoxinas (Carmichael, 1994, modificado).

*Microcistinas*: a primeira microcistina foi isolada da espécie *Microcystis aeruginosa*, daí a origem do seu nome. Mais de 70 variantes estruturais de microcistinas foram identificadas desde a década de 1990 e novas variantes continuam sendo isoladas de florações de cianobactérias ou de cepas puras. Essas moléculas podem apresentar diferentes graus de metilação e variações isoméricas do aminoácido Adda (ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico), as quais passaram também a serem usadas na classificação dessas hepatotoxinas (Ceballos et al., 2006). A Portaria 2914 (Brasil, 2011) estipula o valor máximo permitido de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para microcistinas.

São provavelmente as cianotoxinas de ocorrência mais frequente, tendo sido relatadas em uma grande diversidade de locais, desde a Escandinávia, norte da África, América do Norte, Europa e Ásia. Vieira et al. (2004) relataram a produção de microcistina por uma espécie de *Radiocystis fernandoi* isolada em um reservatório no estado do Pará.

As microcistinas são solúveis em água, o que facilita sua ação ao nível das membranas celulares. Chegam aos hepatócitos por meio de receptores dos ácidos biliares e promovem a desorganização do citoesqueleto dos hepatócitos. Como consequência, o fígado perde sua arquitetura e desenvolve graves lesões internas. A perda de contato entre as células cria espaços internos que são preenchidos pelo sangue, que passa a fluir dos capilares para esses locais, provocando hemorragia intra-hepática. Vários estudos mostraram que microcistinas e nodularinas são inibidores de proteínas fosfatases e são reconhecidas como potentes promotores de tumores hepáticos e do cólon de animais. Em animais de laboratório e silvestres, os principais sinais clínicos registrados em intoxicações com

microcistinas são fraqueza, palidez, anorexia, vômito, diarreia e frio nas extremidades do corpo. Em altas doses causam falhas funcionais sérias e hemorragias no fígado, levando ao óbito em muitos casos (Ceballos et al., 2006). Alguns casos de problemas hepáticos crônicos em humanos são atribuídos ao manancial de captação de água potável estar contaminado com cianobactérias tóxicas (Falconer et al., 1983).

Sua estrutura cíclica fornece elevada estabilidade química, podendo resistir à fervura e hidrólise química. Elas podem ser degradadas por radiação UV intensa (Tsuji et al., 1995) e oxidantes fortes como ozônio (Hoeger et al., 2002) e cloro (Nicholson et al., 1994; Merel et al., 2009).

*Nodularinas*: foram primeiramente identificadas na espécie *Nodularia spumigena*. Estas toxinas são agora reconhecidas como potentes promotores de tumores hepáticos (Chorus e Bartram, 1999). A Portaria 2914 (Brasil, 2011) não estabelece limites para essa toxina.

*Cilindrospermopsina*: é um alcalóide hepatotóxico. Já foi isolada em pelo menos três espécies de cianobactérias: *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Umezakia natans* e *Aphanizomenon ovaliporum*. Dentre as hepatotoxinas conhecidas, cilindrospermopsina é a cianotoxina de ação mais lenta, que requer maior tempo para produzir seu efeito tóxico máximo e a que necessita de maior dosagem para provocar danos à saúde. Seu mecanismo de ação ocorre pela inibição da síntese protéica, sendo o fígado o alvo principal. Também foram observados danos severos em células renais, pulmonares e cardíacas, em animais testados (Chorus e Bartram, 1999). A Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) estabelece um valor máximo aceitável de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para essa toxina.

Já se têm registros da ocorrência de cianobactérias tóxicas em mais de 60 países. Desde a primeira vez na qual foi relatada por Francis, 1878, florações de cianobactérias tóxicas têm sido associadas com diversos relatos de intoxicações ao redor do mundo (Merel et al., 2010). No Brasil, no ano de 1996, pelo menos 52 dos 131 pacientes submetidos à hemodiálise na cidade de Caruaru, Pernambuco, morreram em decorrência da exposição à água contaminada por microcistina e cilindrospermopsina (Ceballos et al.,

2006). O Quadro 1 apresenta um relato de alguns casos ocorridos no mundo.

Há também uma preocupação com o potencial de acumulação de cianotoxinas ao longo da cadeia alimentar. Alguns animais que se alimentam de fitoplâncton, como pássaros selvagens e peixes, são diretamente afetados por cianotoxinas. A morte de peixes durante florações muitas vezes são devidas à inibição de fosfatases por microcistina, o que resulta em necrose hepática. Existem diversos registros de acúmulo de cianotoxinas no zooplâncton, mexilhões e peixes. Estudos com caracóis e moluscos bivalves indicaram que os primeiros acumulam microcistinas e possuem uma depuração lenta. Como são alimentos de peixes, transferem microcistinas ao longo da cadeia trófica (Ozawa et al., 2003). Em estudos com um peixe herbívoro, Soares et al. (2004), observaram que microcistinas também podem se acumular em peixes e ser uma fonte potencial dessa cianotoxina para o homem. Ferrão-Filho et al. (2002), observaram o acúmulo de microcistinas pelo zooplâncton, sendo que ao serem predados a toxina pode ser transferida para níveis tróficos superiores.

É difícil definir a concentração limite de toxinas bioacumuladas que pode afetar os seres humanos. Essa concentração dependerá da quantidade consumida do alimento contaminado, da severidade das florações tóxicas onde os peixes ou moluscos foram criados ou colhidos e da quantidade acumulada por estes. Recomendações preventivas e importantes a serem seguidas referem-se à não-ingestão das vísceras e à preferência por peixes e mariscos de águas não eutrofizadas (Sivonen e Jones, 1999).

Quadro 1 – Alguns casos no mundo de intoxicações humanas causadas por cianotoxinas (Chorus e Bartram, 1999).

<b>Local do evento</b>	<b>Causas e/ou efeitos tóxicos</b>	<b>Cianobactéria e cianotoxina</b>	<b>Observações</b>
Estados Unidos, 1931	Gastroenterites		Rio Ohio
Canadá, 1959	Dores de cabeça e musculares, náuseas e diarreias em banhistas de um lago com florações de cianobactérias	<i>Microcystis</i> sp e <i>Anabaena circinalis</i> e suas toxinas.	Células de <i>Microcystis</i> e filamentos de <i>Anabaena circinalis</i> isolados nas fezes de um dos pacientes.
Austrália, 1979	Mal estar, dor de cabeça, anorexia, vômitos, inflamação hepática, diarreia e urina sanguinolentas em crianças de uma tribo indígena que consumiram água de um manancial com florações.	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> e provavelmente cilindrospermopsina.	Primeiro registro de intoxicação humana por <i>C.raciborskii</i> . Caso conhecido com “Doença misteriosa de Palm Island”
Brasil, 1988	2000 casos de gastroenterites, com 88 mortes após consumo de água potável.	<i>Anabaena</i> e <i>Microcystis</i> eram os gêneros dominantes.	Primeira evidência de intoxicação humana no Brasil
Reino Unido, 1989	Intoxicação aguda de 20 canoístas por inalação de spray durante canoagem	<i>Microcystis</i> spp.	
Guatemala, 1990	Intoxicação por venenos paralisantes de moluscos resultou em morte de 50% das crianças e 7% dos adultos expostos		
Austrália, 1995	Registro de 852 casos de gastroenterites, alergias, febres e úlceras dérmicas, durante uma floração de 7 dias em uma água de recreação.		
Brasil, 1996	130 pacientes renais crônicos com sintomas de intoxicação hepática. 60 morrem após 10 meses.	Microcistinas e cilindrospermopsinas encontradas no filtro de água da clínica. Microcistinas encontradas no sangue e fígado dos pacientes.	Primeira confirmação no mundo de morte humana causada por cianotoxinas.

## **Processos de tratamento de água para consumo humano**

A água pode conter uma variedade de impurezas, solúveis e insolúveis, dentre as quais se destacam as partículas coloidais, as substâncias húmicas e os microrganismos em geral. As partículas coloidais apresentam uma carga superficial negativa, que impede que as partículas se aproximem umas às outras e as leva a permanecer em um meio que favorece sua estabilidade. Para que essas impurezas possam ser removidas, é preciso alterar algumas características da água, através dos processos de coagulação, floculação, e filtração, conhecido como tratamento da água em ciclo completo ou tratamento convencional. Essa configuração atende ao importante conceito de múltiplas barreiras, na concepção de que as consequências da eventual falha de uma barreira de proteção possam ser absorvidas pelas barreiras subsequentes (WHO, 2006). Abaixo segue uma descrição do papel de cada uma dessas etapas.

### **Coagulação**

A coagulação consiste, essencialmente, na desestabilização das partículas coloidais e suspensas realizadas pela conjunção de fenômenos químicos e físicos, entre o coagulante, a água e as impurezas presentes. Os fenômenos químicos consistem nas reações do coagulante com a água e a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva. Esse processo depende da concentração do coagulante e do pH final da mistura. Os fenômenos físicos consistem no transporte dessas espécies hidrolisadas formadas para que entrem em contato com as impurezas da água. Esse processo é muito rápido, variando de frações de segundo a cerca de 100 segundos, dependendo das características da água como pH, temperatura, número de partículas, etc. e acontece em uma unidade chamada mistura rápida. Após esse ponto será necessária uma agitação relativamente lenta, que se realiza dentro do floculador. Nesta unidade as partículas se chocarão umas com as outras, se aglomerarão e formarão outras maiores denominadas flocos; estes podem ser removidos com maior eficiência pelos processos de sedimentação, flotação e filtração rápida. A remoção de partículas coloidais está estreitamente relacionada com uma adequada

coagulação, pois dela depende a eficiência das etapas seguintes do tratamento (Martel, 2004; Libânio, 2008).

É importante ressaltar que as partículas suspensas e coloidais dispersas na água apresentam carga predominantemente negativa. Os coagulantes, geralmente sais de ferro ou de alumínio, em solução aquosa, formam espécies carregadas positivamente que em contato com as impurezas presentes as desestabilizam e permitem a sua aproximação e aglomeração, facilitando sua remoção nas operações unitárias do tratamento. Nas estações de tratamento convencionais a eficiência da coagulação influi no desempenho das demais etapas do tratamento, favorecendo a qualidade microbiológica do efluente, aumentando a duração das carreiras dos filtros e reduzindo o custo da água tratada (Martel, 2004; Libânio, 2008).

O mecanismo de coagulação/floculação das impurezas que estão contidas nas águas brutas depende do tipo de coagulante utilizado, com o objetivo de se obter água tratada para fins domésticos ou industriais. A coagulação é resultante da ação individual ou combinada, de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; adsorção e formação de pontes interpartículas (Di Bernardo e Dantas, 2005). Com o uso de sais inorgânicos os mecanismos predominantes são a adsorção e neutralização de cargas e de varredura (Martel, 2004), que são descritos com mais detalhes abaixo.

#### *Adsorção e Neutralização de Cargas*

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. Esse mecanismo ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na água. Ao adicionar sulfato de alumínio ou sais de ferro à água em condições especiais de dose de coagulante e pH, se forma uma série de espécies solúveis hidrolisadas, que se aderem ou formam complexos superficiais com as partículas de argila ou com os colóides e os desestabilizam, o que permite a formação de flocos. Esse mecanismo é chamado neutralização de carga ou desestabilização-adsorção (Martel, 2004).

Dependendo do pH do meio, há a formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, desestabilizando-as (Martel, 2004; Libânio, 2008). Por exemplo, ao se adicionar o sulfato de alumínio à água, os complexos hidroxilados (monômeros, dímeros, polímeros) formados com doses baixas de  $Al^{3+}$  podem ser adsorvidos pelos coloides, o que provoca sua desestabilização. Se for adicionado mais  $Al^{3+}$  à água, os coloides podem reestabilizar-se com carga positiva.

O mecanismo de adsorção e neutralização das cargas é muito importante quando se aplicam tecnologias de filtração direta, pois não há necessidade de produção de flocos para posterior sedimentação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular dos filtros (Di Bernardo e Dantas, 2005). É indicada para águas com baixa cor e turbidez, porém a presença de algas em quantidades superiores a 1000 unidades por mililitro pode reduzir significativamente a carreira de filtração (Yactayo et al., 2004).

### Varredura

Dependendo da dosagem de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados, que são espécies hidrolisadas com cargas positivas. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação (Di Bernardo e Dantas, 2005)

Quando a dose de um coagulante de sais metálicos em solução, como o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico, excede o produto de solubilidade de seus hidróxidos metálicos, se produz uma precipitação rápida dos hidróxidos gelatinosos, que explica o fenômeno de remoção de turbidez. Nesse caso, as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e sua remoção não depende da neutralização da carga dos coloides (Martel, 2004).

De acordo com Libânio (2008), em função das dosagens do coagulante e do pH do meio, as partículas coloidais são adsorvidas e as suspensas envolvidas pelo precipitado de hidróxido de alumínio ou de ferro.

Esse mecanismo de coagulação ocorre a dosagens mais elevadas em relação às necessárias para o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas e o floco formado então adquire maior peso e sedimenta com mais facilidade nas unidades de decantação.

Este mecanismo é muito usado nas estações de tratamento de água em que se têm floculação e sedimentação antecedendo a filtração (Di Bernardo e Dantas, 2005).

### **Floculação**

Após a adição do coagulante, a formação dos flocos ocorre nos floculadores, onde a água recebe agitação controlada para aumentar a probabilidade de ocorrência de choques entre as partículas previamente desestabilizadas (na etapa de coagulação). A fenomenologia da floculação baseia-se em dois mecanismos complementares: transporte e adesão. O primeiro mecanismo refere-se à agitação introduzida ao meio e pode ser dividido em outros três: movimento Browniano (floculação pericinética), movimento do fluido (floculação ortocinética) e sedimentação diferencial. O segundo está relacionado às cargas superficiais das partículas, que devem ser alteradas durante a coagulação para que os choques sejam efetivos. Na floculação são fornecidas condições, em termos de tempo e agitação, para que ocorram os choques entre as partículas, anteriormente desestabilizadas pela ação do coagulante, objetivando a formação dos flocos a serem removidos posteriormente por sedimentação e filtração (Martel, 2004; Libânio, 2008).

### **Sedimentação**

A sedimentação é a remoção por efeito da gravidade das partículas em suspensão presentes na água. Essas partículas devem ter peso específico maior que o fluido. A remoção de partículas em suspensão na água pode ser conseguida por sedimentação ou filtração. A sedimentação remove as partículas mais densas, enquanto que a filtração remove aquelas partículas que possuem uma densidade muito próxima à da água ou que tenham sido ressuspensas e, por isso, não puderam ser removidas no processo anterior (Yactayo, 2004).

Nessa etapa, aos flocos formados anteriormente são fornecidas condições que os permitam depositar pela ação da gravidade. O objetivo é diminuir o afluxo de partículas às unidades filtrantes, consistindo na última etapa da clarificação dentro do contexto de múltiplas barreiras no qual o tratamento de água se insere (Libânio, 2008).

É uma das mais antigas técnicas aplicadas para separação sólido-líquido e depende, fundamentalmente, da ação da gravidade sobre os sólidos em suspensão, a qual está relacionada ao tamanho e à massa específica das partículas, que determinam sua velocidade terminal de sedimentação. Separa as partículas de densidade superior à da água e deposita-as em uma superfície ou zona de armazenamento. A velocidade de sedimentação dos flocos vai depender da qualidade da água bruta, das características químicas da coagulação, e dos parâmetros físicos da floculação (di Bernardo e Dantas, 2005). No entanto, o principal parâmetro de projeto de unidades de sedimentação é a taxa de aplicação superficial, medida em  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , que deve ser adotada em função da eficiência de remoção requerida, por meio de ensaios de sedimentação (Santos et al., 2004).

### **Filtração**

Normalmente, não é possível se obter água totalmente clarificada apenas por meio do uso da coagulação/floculação e decantação, sendo necessário então, o uso da filtração. Esta consiste na passagem de um afluente líquido por um meio filtrante granular, onde, por intermédio de mecanismos de transporte e aderência, as partículas presentes podem ficar retidas. Geralmente ela é utilizada como a última etapa do tratamento de água antes da desinfecção. Ela busca remover as partículas em suspensão que porventura não tenham sido retidas na sedimentação. Juntamente com essas partículas, a filtração remove também os microrganismos que a elas estiverem associados (Vianna, 2002). Cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* devem ser removidos nas etapas de sedimentação e filtração, uma vez que são resistentes à desinfecção com cloro nas doses e tempos de contato usualmente utilizados em estações de tratamento de

água (ETAs) (Bastos et al., 2001). Portanto, a filtração rápida é uma barreira sanitária importante em estações de tratamento de água por ciclo completo.

Constitui-se no processo que tem como função primordial a remoção das partículas responsáveis pela cor e turbidez, cuja presença reduziria a eficácia da desinfecção na inativação dos microrganismos patogênicos (Libânio, 2008). Em geral, a filtração é a fase final de remoção das partículas em suspensão em uma estação de tratamento de água, portanto, tem papel crucial na produção de água com qualidade condizente com o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

Os primeiros filtros construídos eram filtros lentos, com taxas de filtração baixas. Com o passar do tempo começou-se a utilizar filtros rápidos, com taxas de filtração mais elevadas, o que permitiu a redução da área construída sem implicar em perda de qualidade da água filtrada. A taxa de filtração ou velocidade de aproximação é a razão entre a vazão afluente e a área superficial do filtro, geralmente referenciada como  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ . Os filtros rápidos em geral são precedidos por uma unidade de mistura rápida com ou sem floculação (filtração direta) ou por mistura rápida, floculação e sedimentação (ciclo completo) (Libânio, 2008).

De acordo com Libânio (2008), no Brasil utiliza-se quase que exclusivamente meios filtrantes constituídos por areia, nos filtros de camada simples ou areia e antracito nos filtros de camada dupla. Além da espessura, os meios filtrantes caracterizam-se por uma conjunção de fatores: (1) tamanho e distribuição dos grãos; (2) esfericidade; (3) porosidade; (4) densidade; e (5) dureza. Destes, a característica mais proeminente dos leitos filtrantes relaciona-se ao tamanho e distribuição dos grãos, que são características importantes que influem no desempenho dos filtros, quer em termos de qualidade do efluente quer na duração das carreiras de filtração. Maiores detalhes em relação à especificação de filtros podem ser encontrados na norma NBR 12216 (ABNT, 1992).

## **Desinfecção**

A desinfecção é o último processo unitário de tratamento da água e tem como objetivo garantir a qualidade da mesma do ponto de vista microbiológico e assegurar que seja inócua para a saúde do consumidor. Na prática, desinfetar a água significa eliminar da mesma os microrganismos existentes, capazes de produzir doenças. Na desinfecção se usa um agente físico ou químico para destruir os microrganismos patogênicos, que podem transmitir doenças utilizando a água como veículo (Martel, 2004).

A desinfecção não destrói todos os organismos presentes na água e nem sempre elimina todos os patógenos. Por isso é importante que as etapas anteriores do tratamento (coagulação, sedimentação e filtração) os eliminem (Martel, 2004; di Bernardo e Dantas, 2005).

## **Influência de organismo fitoplanctônicos em sistemas de tratamento de água por ciclo completo**

De acordo com Di Bernardo et al. (2010), organismos fitoplanctônicos, quando presentes em mananciais de águas destinadas ao consumo humano, podem trazer efeitos diretos à qualidade da água, como:

- aumento de matéria orgânica particulada;
- aumento de substâncias orgânicas dissolvidas que podem incrementar a cor da água e lhe conferir odor e sabor, além de serem precursores da formação de compostos organoclorados, apresentar toxicidade, servir de substrato para o crescimento de bactérias na estação de tratamento e contribuir para aumentar a corrosão:
- aumento do pH e de suas flutuações diárias:
- diminuição do teor de oxigênio próximo ao sedimento, podendo ocorrer liberação de sulfeto de hidrogênio, amônia, ferro, manganês, fósforo, etc.
- aumento da dosagem de produtos químicos na coagulação devido à formação de flocos leves e necessidade do uso de polímeros para que ocorra sedimentação dos flocos, para sistemas que empregam o tratamento por ciclo completo:

- aumento da turbidez e do número de partículas na água decantada; colmatação rápida do meio filtrante, aumentando o consumo de água para lavagem;
- diminuição da eficiência da desinfecção e aumento no consumo de cloro; potencialidade de formação de subprodutos indesejáveis;

Ainda segundo Di Bernardo et al. (2010), muitas ETAs funcionam inadequadamente quando têm que tratar água eutrofizadas, seja pelo fato da tecnologia de tratamento não ser apropriada ao tratamento de água bruta com essa característica, seja por parâmetros de projeto ou de operação inadequados. Esse conjunto de fatores indica que muito deve ser feito para solucionar essa questão.

Os métodos usados para a remoção de algas e cianobactérias incluem: processos físicos como filtração, processos biológicos como filtros lentos, processos químicos como coagulação, floculação e cloração, e radiação eletromagnética como luz ultravioleta (Shen et al., 2011; Liang et al., 2009, Chen et al., 2009; Sakay et al., 2007). Há diversas tecnologias em desenvolvimento para melhorar a remoção de cianobactérias, porém nenhuma ainda não funciona em escala real. Entre os trabalhos nessa linha tem-se: (1) a biodegradação de microcistina e o biocontrole de cianobactérias toxigênicas utilizando leveduras, que foram capazes de reduzir a densidade celular de *M. aeruginosa* em até 80% (Kuroda et al., 2009) (2) a filtração em margem, que tem a capacidade de remover algas, cianobactérias, protozoários, vírus e outros organismos patogênicos (Sens et al., 2004); (3) a biofiltração, que utiliza carvão ativado granular (CAG) como meio filtrante. Sua superfície porosa favorece a fixação e colonização microbiológica. Esse sistema funciona como um biorreator, ocorrendo dois processos simultâneos: adsorção e biodegradação (Di Bernardo et al., 2010).

Lopes (2008), discutindo sobre a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* spp. em estações de tratamento de água, fez asserções que se aplicam também às algas e cianobactérias, sendo que as mesmas, quando em suspensão na água, comportam-se como partículas coloidais e, portanto, assume fundamental importância o controle dos processos que determinam a remoção dessas partículas, tais como: (i) controle dos

mecanismos de coagulação (adsorção e neutralização de cargas, varredura, adsorção e formação de pontes interpartículas), por meio, essencialmente, do tipo de coagulante / auxiliar de floculação, do controle da dose desses produtos, do tempo e gradiente de velocidade da mistura rápida e do pH; (ii) controle da floculação, por meio de gradientes de velocidade e de tempos de floculação adequados; (iii) sedimentação adequada, dependente das características dos flocos formados e das condições hidráulicas do decantador (principalmente da taxa de aplicação superficial); (iv) controle da filtração com a devida compatibilidade entre as características dos flocos (tamanho e, principalmente, carga elétrica), do leito filtrante (granulometria) e da operação dos filtros (taxa de filtração, duração das carreiras de filtração e retrolavagem dos filtros).

Algumas características das algas e cianobactérias que influenciam sua remoção no tratamento da água pelos processos convencionais (ciclo completo) são discutidas a seguir.

A coagulação de células de algas coloniais ou filamentosas pode ser desafiadora em função da grande variabilidade de características físicas e químicas (Henderson et al., 2008), incluindo morfologia celular complexa, carga superficial variável e material algogênico orgânico que interfere no processo de aglomeração, aumenta a carga negativa na superfície celular e complexa os metais dos coagulantes, aumentando com isso a dosagem requerida e a concentração do residual do coagulante. O material orgânico extracelular a partir de culturas de cianobactérias, algas verdes e diatomáceas se comportam como polieletrólitos iônicos e não iônicos (Bernhardt e Clase, 1991). Algumas proteínas de cianobactérias possuem grande afinidade com metais e podem consumir o coagulante e também reduzir a eficiência de coagulação devido à formação de complexos entre proteínas e metais (Takaara et al., 2007).

As algas são carregadas negativamente e muitas espécies possuem diâmetro menor que 10  $\mu\text{m}$ , portanto os processos de coagulação e floculação são utilizados para ajustar o tamanho e a carga das células de forma adequada em estações de tratamento de água. Se a coagulação não for bem feita, as demais etapas do tratamento podem ficar sobrecarregadas

(Henderson et al., 2010). Algas e cianobactérias com células esféricas podem ser coaguladas por mecanismos de adsorção e neutralização de carga, possibilitando a otimização da dosagem do coagulante (Bernhardt e Clasen, 1994; Henderson et al., 2010). Já microalgas não esféricas ou filamentosas necessitam de grandes dosagens de coagulante para sua remoção, predominando o mecanismo de varredura (Vlaski et al., 1996; Azevedo e Brandão, 2003).

*M. aeruginosa* é encontrada na natureza na forma colonial, principalmente, o que é muito difícil de reproduzir em culturas de laboratório. No presente trabalho, assim como em Vlaski et al. (1996), observações ao microscópio mostraram que as células de *M. aeruginosa* cultivadas não formavam colônias. As células nessas condições, na prática, impõem uma condição mais desafiadora a estações de tratamento de água, pois as células com essa forma (esférica, diâmetro de 3 a 10  $\mu\text{m}$ ) passam pelos filtros e são encontradas na água tratada. Células isoladas de *M. aeruginosa*, devido a suas dimensões, são reconhecidas como substitutos para avaliação da remoção total de partículas, mesmo para organismos patogênicos de tamanho e características similares, como *Cryptosporidium parvum* e *Giardia lamblia* (Teixeira e Rosa, 2006).

Geralmente, os processos convencionais de tratamento, que incluem as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, são limitados na remoção de metabólitos extracelulares. O maior benefício dos processos de tratamento de água, onde não ocorre a pré-oxidação, seria a remoção de células intactas de cianobactérias, cujos metabólitos indesejáveis do ponto de vista do tratamento de água permaneceriam na própria célula (Hart et al., 1998; Chow et al., 1999).

Outro aspecto controverso é se os processos convencionais de tratamento são capazes de remover cianobactérias sem provocar a lise das células (Hart et al., 1998; Chow et al., 1999). Drikas et al. (2001) observaram que as células de *Microcystis aeruginosa* passam pelos processos convencionais de tratamento sem danos, ficando depositadas no lodo do decantador, onde liberam toxinas. Além disso, o processo de desinfecção pode provocar a lise de células que escapem dos filtros.

A eficiência de remoção de organismos fitoplanctônicos por técnicas de ciclo completo, utilizando a flotação por ar dissolvido ou sedimentação, variam de caso a caso, podendo ser influenciadas pelas demais características da água, bem como pelas condições de outros processos envolvidos (Teixeira e Rosa, 2006). As características como forma, estrutura, tamanho e organização dos organismos fitoplanctônicos têm influência direta na eficiência do tratamento, atribuindo comportamentos diferenciados para uma mesma tecnologia (Kuroda, 2006). Em ensaios de bancada, Vlaski et al. (1996), usando cultura de *Microcystis aeruginosa*, comparou o desempenho da sedimentação e da flotação por ar dissolvido, tendo obtido eficiências de remoção de células de 87% e 71% respectivamente. No mesmo trabalho, a adição de polieletrólito catiônico como auxiliar de floculação resultou em aumento significativo na eficiência de remoção de *Microcystis aeruginosa* (da ordem de 99%).

### **Ensaio de tratabilidade e diagramas de coagulação**

Ensaio de tratabilidade em reatores estáticos ou testes de jarros (do inglês *jar test*) simulam, em escala reduzida, o que acontece em escala real. A forma mais acurada de definição da dosagem de coagulante e do respectivo pH de coagulação fundamenta-se na realização de ensaios em reatores estáticos que culminem com a elaboração dos diagramas de coagulação. Estes consistem em gráficos nos quais plotam-se em ordenadas e abscissas os parâmetros de interesse, como por exemplo, a dosagem do coagulante e o pH de coagulação, respectivamente. Cada ponto no interior do gráfico corresponde à resposta do parâmetro de interesse associada ao par de valores pH-dosagem de coagulante. É possível identificar no diagrama, pelo uso de curvas de isovalor, as regiões nas quais predominam os mecanismos de varredura e adsorção-desestabilização, adequando as dosagens dos produtos químicos à tecnologia de tratamento ora empregada.

Recomenda-se em escala real que se defina no diagrama não apenas uma dosagem e respectivo pH de coagulação, mas uma região ótima na qual a estação comumente operará, permitindo pequenas variações de dosagem do coagulante e pH de coagulação. Tal definição se justifica quer

pelas variações na vazão afluente à estação quer pela imprecisão dos dosadores.

Na elaboração de diagramas para águas de baixa turbidez ou cor aparente é recomendável que se refira à eficiência obtida em cada ensaio em termos de remoção (%), ao passo que para águas mais turvas essa referência se manifesta pelo valor remanescente. Esse procedimento torna mais precisa a identificação da melhor região do diagrama na qual a estação deve operar. Recomendação similar é válida para outros ensaios de otimização da mistura rápida e sedimentação.

A confecção de diagramas fundamenta-se em duas perspectivas principais: a adequação/otimização de uma estação existente ou o levantamento de parâmetros para o projeto de uma nova estação. Nesse trabalho foi avaliada a primeira perspectiva, sendo que os parâmetros hidráulicos utilizados nos ensaios foram definidos a partir dos dados da estação de tratamento já existente.

### **Contagem de partículas**

A turbidez é o parâmetro de controle mais utilizado em ETAs para controle do processo de filtração. Inclusive a legislação brasileira, a Portaria 2914 (Brasil, 2011), a utiliza como parâmetro de controle. Porém a maioria dos sistemas de filtração não apresenta remoções satisfatórias de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ , de modo que seus efluentes podem conter grande quantidade de bactérias e protozoários, mesmo apresentando baixas turbidez e concentração de SST. Sendo assim, a utilização da distribuição de tamanho de partículas na avaliação do desempenho de filtros justifica-se, pois poderia servir como um parâmetro auxiliar indicador de risco sanitário (Santos et al., 2004). O estudo da distribuição de tamanho e de número de partículas presentes em afluentes e efluentes de sistemas de filtração mostra-se uma alternativa complementar às análises de turbidez e de sólidos suspensos para avaliação de risco sanitário.

Em um trabalho onde avaliaram o desempenho de alguns filtros rápidos na Inglaterra usando a turbidez e a contagem de partículas como parâmetros de controle e oocisto de *Cryptosporidium* como microrganismo

indicador, por apresentar tamanho entre 4  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , ser resistente à desinfecção, e ser recomendada sua remoção nos filtros, Hall e Croll (1997) não observaram qualquer correlação entre turbidez e contagem de partículas. Foram produzidos efluentes com pequena variação de turbidez (0,1 a 0,2 uT), porém com grande variabilidade no número de partículas entre 2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  (20 a 6000 partículas por mililitro).

Como o monitoramento do número de cianobactérias e de patógenos na água de saída do filtro não é de fácil execução, a contagem de partículas e a análise de turbidez realizadas por equipamentos de processo pode ser uma alternativa para respostas rápidas em caso de florações, permitindo ações corretivas rápidas, como a lavagem do filtro, caso ele comece a perder a eficiência, indicada por essas variáveis de monitoramento (Chorus, 2005).

### **Potencial de liberação de toxinas no lodo de decantadores**

O mecanismo de coagulação predominante durante a mistura rápida/floculação influenciará diretamente a qualidade do lodo gerado na ETA, sendo o mesmo constituído de água e sólidos suspensos originalmente contidos na fonte de água, acrescido de produtos resultantes dos reagentes aplicados à água nos processos de tratamento. Dessa maneira, as características do lodo variam com a natureza da água bruta, dos processos unitários e dos produtos químicos aplicados. As duas fontes mais importantes são os lodos decantados ou flotados e a água de lavagem dos filtros (Richter e Azevedo Neto, 1991).

Dependendo da natureza físico-química da água bruta, da eficiência hidráulica das unidades de processo, e do tipo de coagulante aplicado, entre 60 a 95% do lodo gerado na coagulação-floculação é acumulado nos tanques de decantação (ou de flotação) e o restante nos filtros.

O lodo de sulfato de alumínio é um líquido gelatinoso, cuja fração de sólidos é constituída de hidróxido de alumínio, partículas inorgânicas, colóides de cor e outros resíduos orgânicos, inclusive bactérias e outros organismos removidos no processo de coagulação (Di Bernardo e Dantas, 2005). Sedimenta com relativa facilidade, porém sua baixa compactidade

resulta em um grande volume e baixo teor de sólidos. Os lodos resultantes de tratamento de água bruta com alta turbidez são mais fáceis de compactar por sedimentação (adensamento), do que aqueles de águas de baixa turbidez.

Apesar das células de cianobactérias poderem ser removidas eficientemente em sistemas convencionais de tratamento de água, esses sistemas não são efetivos na remoção de toxinas extracelulares. Em um estudo realizado por Drikas et al., 2001, para as dosagens de coagulante (sulfato de alumínio) geralmente adotadas nos tratamentos convencionais, as células de *Microcystis aeruginosa* não foram danificadas no processo de coagulação-floculação. Como as células permaneceram intactas após o tratamento, elas se acumularam no lodo do decantador, onde ocorreu inicialmente a liberação de microcistina e posteriormente a redução das mesmas. O número total de células reduziu-se a 50% do número inicial após dois dias, mas a liberação de microcistinas iniciou-se imediatamente, alcançando 100% após dois dias. A concentração de microcistinas reduziu 80% após oito dias e foram removidas completamente após 13 dias.

Em muitas estações de tratamento de água no Brasil esse lodo permanece sem retirada por períodos de vários meses, o que provoca a lise celular e liberação das toxinas na coluna de água. Poucos trabalhos têm sido realizados para avaliar qual é potencial de liberação de toxinas devido à lise de células de cianobactérias presentes no lodo e qual o potencial impacto que essa liberação pode trazer para a população consumidora dessa água, tendo em vista os parâmetros estabelecidos na Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

### **Uso de agentes oxidantes para remoção de cianotoxinas em tratamento de água**

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água foi projetada há mais de 30 anos. Porém, desde o início de sua operação até os dias atuais surgiram diversos novos paradigmas que precisam ser avaliados, dentre eles a presença crescente de cianotoxinas. Dependendo dos níveis de poluição dos mananciais utilizados, os sistemas convencionais de

tratamento de água, contemplando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção seriam insuficientes para tornar a água de qualidade segura para consumo humano (Ceballos et al., 2006).

Isso levou a comunidade científica a investigar novos processos tecnológicos para a remoção de cianotoxinas na água destinada ao consumo humano. Algumas pesquisas têm mostrado que o tratamento convencional, embora elimine células íntegras de cianobactérias, não é eficiente na remoção de cianotoxinas dissolvidas (Keijola et al., 1988; Drikas et al., 2001). Alguns processos físico-químicos são capazes de remover cianotoxinas dissolvidas, dentre eles a adsorção em carvão ativado (Huang et al., 2007), ultrafiltração e nanofiltração (Gijsbertsen-Abrahamse et al., 2006). Porém nesses processos não ocorre a destruição e sim a concentração das toxinas retiradas da água. Nesse contexto os processos oxidativos surgem como uma excelente alternativa, uma vez que têm o potencial de promover a oxidação das toxinas, transformando-as em produtos pouco ou não tóxicos.

O processo de oxidação envolve a troca de elétrons entre espécies químicas com mudança do estado de oxidação (valência) das espécies envolvidas. Como uma espécie perde elétrons ou é oxidada e outra ganha elétrons ou é reduzida, o processo é comumente chamado de oxirredução. Não existe um oxidante perfeito, sendo que cada um apresenta vantagens e desvantagens. No tratamento de água, além da inativação de organismos, os desinfetantes, devido ao elevado poder de oxidação, também são usados com outros objetivos, destacando-se a oxidação de ferro e manganês; prevenção do crescimento e manutenção da estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição de água; remoção de sabor e odor; melhoria da eficiência de coagulação e filtração; prevenção do crescimento de algas em decantadores e filtros; remoção de cor; e minimização da formação de subprodutos da desinfecção, dependendo do oxidante (Di Bernardo et al., 2006).

A oxidação química é considerada uma técnica promissora para a remoção de cianotoxinas. A aplicação de oxidantes pode ser realizada antes – pré-oxidação – ou após o tratamento – pós-oxidação. A seleção do ponto

de aplicação tem impactos sobre a efetividade de remoção de cianotoxinas intra e extracelular. A pré-oxidação pode causar a lise celular, liberando as cianotoxinas para a água. O uso de oxidantes antes da remoção das células saudáveis deve ser analisado com muita precaução (Azevedo e Brandão, 2003).

### **Remoção de microcistinas**

Diversos trabalhos já foram publicados sobre esse assunto usando uma série de agentes oxidantes que são comumente empregados para o tratamento de água potável. Uma preocupação comum é que em geral os trabalhos relatam o quanto rápido a cianotoxina é degradada, porém há ausência da caracterização dos produtos de decomposição (Lawton e Robertson, 1999). Em geral os agentes oxidantes reagem com as ligações insaturadas da porção ADDA da molécula de microcistina, sugerindo que a cianotoxina foi oxidada. Como alguns métodos analíticos baseiam-se na detecção dessa porção da toxina, há a impressão que a mesma foi destruída. Porém não há informação sobre os subprodutos formados e os efeitos adversos que os mesmos podem causar (Lawton e Robertson, 1999; Merel et al., 2010).

A eficiência dos processos de remoção de microcistinas depende da qualidade da água sendo tratada, especialmente no que se refere à concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). A dose de oxidante químico necessária para eliminar a toxicidade é proporcional à concentração de COD na água (Rositano et al., 2001; Kull et al., 2004). Por outro lado, a degradação fotocatalítica de microcistinas aumenta na presença de matéria orgânica natural na água (Senogles et al., 2001). Há possibilidade de formação de produtos tóxicos durante a degradação oxidativa das microcistinas, dependendo da dose do oxidante e da natureza da matéria orgânica dissolvida na água, e, portanto, estudos pilotos devem ser realizados para avaliar a eficácia dos tratamentos alternativos para águas de qualidades diferentes (Rositano et al., 2001).

### **Cloro**

A cloração da água potável é realizada em geral com a adição de cloro gás ou hipoclorito de sódio, levando ao equilíbrio das formas ácido

hipocloroso (HOCl) e hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) dependendo do pH. O cloro gás se dissolve na água formando ácido hipocloroso e em pH acima de 5 ele começa a se dissociar, formando íons hipoclorito, com 100% de dissociação acima do pH 10. A molécula do ácido hipocloroso não dissociado é o agente desinfetante mais efetivo, portanto a cloração é mais eficiente em valores de pH mais baixos, onde há a predominância do ácido hipocloroso. Em florações de cianobactérias há um aumento do pH da água de abastecimento, sendo essa uma variável adicional a ser observada durante o tratamento, principalmente na desinfecção com o cloro. O somatório das concentrações de hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) e ácido hipocloroso (HOCl) determina-se cloro residual livre, e a prevalência dessas espécies, como dito anteriormente, varia em função do pH (Libânio, 2008).

Uma das principais vantagens do uso do cloro é sua propriedade de garantir residuais desinfetantes relativamente estáveis no sistema de distribuição. Por outro lado, o cloro apresenta limitado potencial de inativação de protozoários e elevado potencial de formação de subprodutos tóxicos, especialmente os trihalometanos (Daniel, 2001). Devido à sua ampla utilização, existem vários trabalhos sobre seu uso na remoção de cianotoxinas, demonstrando que sua efetividade é dependente do pH, sendo menos efetivo em pH mais elevado, devido à menor concentração de ácido hipocloroso. Nicholson et al. (1994) observaram remoção de microcistina-LR maior que 93% em pH 5 após 30 minutos de contato; em pH 7 e pH 9 as remoções foram de 88% e 40%, respectivamente, após 22 horas de contato. Não foi discutido a formação de subprodutos ou o mecanismo do processo.

É reconhecido que a cloração é um método efetivo para remoção de microcistinas em estações de tratamento de água, mas deve ser realizada em pH menor que 8 e ser mantido um residual de pelo menos 0,5 mg L<sup>-1</sup> por 30 minutos (Nicholson et al., 1994; Acero et al., 2005). A transformação de MC-LR diminui muito à medida que o pH sobe de 4 até 9 (Acero et al., 2005). Nesse caso o aumento do pH induz a transformação do ácido hipocloroso na forma menos reativa, o íon hipoclorito.

Merel et al., 2009, relataram 99% de transformação de MC-LR após a cloração, mas a eficiência depende muito das condições experimentais.

Nicholson et al., 1994, com um tempo de contato de 30 minutos e dose de 5 mg L<sup>-1</sup> de cloro, observaram uma redução de 95% na concentração da toxina usando cloro aquoso ou hipoclorito de cálcio, e de apenas 80% usando hipoclorito de sódio. Entretanto esses resultados podem ser devidos ao pH, uma vez que soluções de hipoclorito de sódio são muito alcalinas. Monocloraminas também não mostram grandes resultados na degradação de microcistina mesmo em tempos de contato elevados, provavelmente devido ao seu menor poder oxidante em relação ao cloro (Nicholson et al., 1994; Acero et al., 2005).

Ho et al. (2006) mostraram que as quatro variantes mais comuns possuem diferentes reatividades com o cloro: MC-YR > MC-RR > MC-LR > MC-LA, indicando que as microcistinas reagem com o cloro de acordo com a reatividade dos dois aminoácidos variáveis e que alguns tipos de microcistina menos comuns podem ser resistentes à cloração.

Como a cloração de matéria orgânica forma uma grande variedade de substâncias, incluindo trihalometanos, no caso da cloração de cianotoxinas deve ser considerada a caracterização de subprodutos e a toxicidade relacionada aos mesmos (Merel et al., 2010).

### **Dióxido de cloro**

Devido às limitações inerentes ao cloro, principalmente em relação à formação de trihalometanos, estudos com a utilização de dióxido de cloro vêm crescendo nos últimos anos, mas no Brasil seu uso, assim como o de outros desinfetantes alternativos, tem aplicação ainda incipiente, em relação à água para consumo humano (Libânio, 2008).

O dióxido de cloro possui elevado potencial oxidante e desinfetante e reduzido potencial de formação de compostos organoclorados (trihalometanos). Uma desvantagem é a relativa instabilidade de seus residuais no sistema de distribuição (Daniel, 2001). Não produz quantidade significativa de subprodutos, exceto clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Desses, apenas o clorito insere-se no padrão de potabilidade brasileiro, sendo que a Portaria 2914 (Brasil, 2011) estabelece um valor máximo permitido de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> como subproduto secundário da desinfecção. A ocorrência

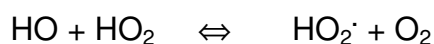
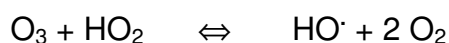
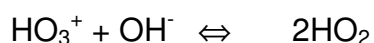
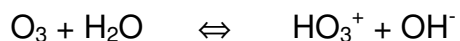
do íon clorito como subproduto origina-se da própria geração do dióxido de cloro e a também da ação oxidante do dióxido de cloro, sendo que cerca de 50 a 70% da dose de dióxido de cloro consumido é convertido em clorito (Libânio, 2008; Di Bernardo e Dantas, 2005).

As limitações associadas ao emprego do dióxido de cloro referem-se principalmente ao seu maior custo em comparação ao cloro. Além disso, deve ser gerado no local da aplicação, o que requer um maior cuidado operacional.

### **Ozônio**

O ozônio (O<sub>3</sub>) é um gás instável com um potencial elevado de oxidação e é utilizado para o tratamento de água dispersando o gás no meio aquoso. É bastante utilizado para tratar água potável na Europa, porém tem a desvantagem do seu custo mais elevado em relação aos outros oxidantes. Combinado com luz ultravioleta é um agente efetivo e muito eficiente na destruição de diversos compostos orgânicos (Lawton e Robertson, 1999).

Constitui-se no agente químico mais eficiente em termos de inativação de microrganismos e na oxidação de compostos orgânicos. Em solução aquosa, a decomposição do ozônio efetua-se da seguinte forma:



Os radicais livres formados pela decomposição do ozônio – hidroxila (HO<sup>·</sup>) e hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>·</sup>), são provavelmente as principais espécies reativas, sendo muito instáveis e com elevado potencial de oxidação, desaparecendo rapidamente. Conseqüentemente o ozônio não deixa residuais na rede de distribuição (Libânio, 2008).

O ozônio é altamente reativo com ligações duplas, sendo que as duplas ligações no grupo ADDA nas microcistinas são suscetíveis ao ataque do ozônio, causando a decomposição da toxina. Keijola et al. (1988),

relataram 100% de eficiência usando uma dose de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de ozônio para uma concentração de  $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de microcistina. Rositano et al. (1998), observaram remoção de 99% de microcistina em 15 segundos quando tratada com  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de ozônio, que mostrou-se mais eficiente que o cloro, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio para a destruição de microcistina-LR, o que é condizente com o maior potencial de oxidação do ozônio. Os autores também observaram que a adição de peróxido de hidrogênio aumenta a eficiência do ozônio, devido à formação do radical hidroxila. Foi observada também uma dependência do pH, sendo uma maior eficiência observada em pH ácido.

Vários autores consideram a ozonização o processo de oxidação mais eficaz na remoção de microcistinas, tanto intra quanto extracelular (Keijola et al., 1988; Rositano et al., 1998). A oxidação depende da dose aplicada, porque doses menores são pouco efetivas visto que os compostos dissolvidos na água e a lise das células consomem ozônio. A dose mínima seria de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  para que se consiga a remoção de microcistina (Hoeger et al., 2002). As vantagens do uso do ozônio incluem seus elevados potenciais oxidante e desinfetante e reduzido potencial de formação de compostos organoclorados (trihalometanos). Uma desvantagem é que o ozônio, assim como o dióxido de cloro, não deixa residuais no sistema de distribuição, sendo necessário o uso de outro desinfetante para cumprir esse requisito.

Outras limitações ao seu uso são o seu custo mais elevado e sua baixa solubilidade em água em relação ao cloro e ao dióxido de cloro. Em águas com matéria orgânica pode favorecer a formação de bromofórmio, integrante do grupo dos trihalometanos. Pode também formar outros subprodutos como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas (Camel e Bermond, 1998).

### **Radiação ultravioleta (UV) e fotocatalise heterogênea (UV/TiO<sub>2</sub>)**

O efeito biocida da radiação UV é conhecido desde a segunda metade do século XIX. Em relação à oxidação de matéria orgânica, moléculas com grupos funcionais como carbonila, carboxila e grupos

aromáticos possuem o pré-requisito básico para a absorção de luz ultravioleta, que é a presença de duplas ligações, e conseqüentemente se decompõem quando submetidos a essa radiação (Libânio, 2008). Para ser efetiva é necessário que a água possua turbidez e concentração de matéria orgânica baixas para permitir a penetração dos raios da radiação UV, além de uma lâmina d'água muito reduzida (Di Bernardo et al. 2010).

Um processo oxidativo que tem se mostrado eficiente na eliminação de microcistinas é a fotocatalise heterogênea catalisada por dióxido de titânio. A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em água envolve a decomposição oxidativa conseguida pela radiação UV em dispersões de um semicondutor apropriado. Esse processo resulta na completa mineralização de poluentes orgânicos a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. O semicondutor mais frequentemente utilizado é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na forma anatase, devido a seu baixo custo e por ser relativamente inerte. A fotocatalise heterogênea mostrou-se um processo efetivo na remoção de microcistina, sendo que a meia vida dessa toxina foi de cerca de 10 minutos (Welker e Steinberg, 1999; Shephard et al., 2002).

### **Testes de toxicidade com a utilização de organismos aquáticos**

A ocorrência de florações de cianobactérias é um fenômeno mundial, especialmente em corpos d'água eutrofizados. Como as cianobactérias são conhecidas por sua habilidade em produzir uma variedade de metabólitos secundários bioativos, seu crescimento abundante em corpos d'água e a ocorrência de cepas potencialmente produtoras de toxinas criam sérios problemas em mananciais de captação de água potável e áreas de recreação (Keil et al., 2002).

Esses metabólitos bioativos podem prejudicar os organismos aquáticos que coexistem ou se alimentam de cianobactérias. De interesse particular são os efeitos nos microcrustáceos do gênero *Daphnia*, que são predadores potenciais de diversos gêneros de cianobactérias planctônicas. Os dafnídeos são representantes comuns da ordem Cladocera, um grupo chave de organismos em ecossistemas de água doce, onde o distúrbio em suas populações pode ter efeitos na cadeia alimentar aquática. Há um

número maior de estudos envolvendo zooplâncton de regiões temperadas, e o impacto de proliferações de cianobactérias sobre o zooplâncton de regiões tropicais carece de mais estudos (Sotero-Santos et al., 2006). A inibição das atividades de predação do zooplâncton tem sido atribuída à presença de microcistinas. *M. aeruginosa* é capaz de aumentar a produção celular específica de microcistina quando exposta a zooplâncton herbívoro (Wiegand e Pflugmacher, 2005).

Em regiões agriculturáveis ou áreas densamente povoadas há muitas vezes o aparecimento em reservatórios de abastecimento público de florações constantes de cianobactérias e, usualmente, as autoridades de meio ambiente tentam controlar as florações utilizando sulfato de cobre. Este método provoca a lise desses organismos, liberando as cianotoxinas para a água, podendo causar exposições agudas. Além disso, há evidências que populações abastecidas por reservatórios que apresentam extensas florações podem estar expostas a baixas concentrações de cianotoxinas por um longo período (Esteves, 1988).

Essa exposição prolongada deve ser considerada como um sério risco à saúde uma vez que as microcistinas, o tipo mais comum de cianotoxinas no Brasil, são potentes promotoras de tumores e, portanto, este consumo continuado de pequenas doses de hepatotoxinas pode levar a uma maior incidência de câncer hepático na população exposta. Dessa forma, é importante que os efeitos crônicos de exposições prolongadas por ingestão oral de baixas concentrações de microcistinas sejam avaliados (Leal e Soares, 2004)

Uma questão importante sobre a cloração de cianotoxinas refere-se aos subprodutos. Apenas alguns destes foram caracterizados até o momento, sendo insuficiente para entender as vias de transformação e avaliar a toxicidade pós-cloração mais acuradamente (Merel et al., 2010). Diversos trabalhos mostraram uma menor toxicidade após a cloração de extratos de microcistina (Nicholson et al., 1994; Tsuji et al., 1997; Rodríguez et al., 2008). Já Kull et al., 2004, observaram uma redução da toxicidade de microcistina, avaliada através de teste de proteína fosfatase, após tratamento com dióxido de cloro.

# **CAPÍTULO I – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA (CICLO COMPLETO) – ENSAIOS EM ESCALA DE BANCADA**

## **RESUMO**

Nesse capítulo são apresentados os resultados de diagramas de coagulação construídos a partir de testes de jarros realizados na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para os ensaios foi utilizada a mesma água de abastecimento da ETA-UFV, sendo que a ela foram adicionadas culturas das cianobactérias *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3, para se atingir a concentração de  $10^5$  e  $10^6$  células por mililitro. Como coagulante utilizou-se sulfato de alumínio. Os resultados indicaram que os sistemas convencionais de tratamento de água são capazes de remover eficientemente as duas espécies de cianobactérias utilizadas, alcançando remoções superiores a 4 unidades logarítmicas. O controle das condições de coagulação, principalmente de pH e dose do coagulante, é um fator muito importante para a remoção efetiva de cianobactérias, sendo que maiores valores de dose do coagulante e pH testados se mostraram mais efetivos na remoção, indicando que a predominância do mecanismo de varredura é importante na remoção das cianobactérias estudadas. A filtração também se mostrou uma barreira eficaz, principalmente na remoção de *C. raciborskii*.

## **INTRODUÇÃO**

A qualidade da água de um manancial depende das características da bacia hidrográfica, incluindo clima, hidrologia, geologia, pedologia, morfologia, usos e ocupação do solo. O planejamento e a operação racional de sistemas de abastecimento de água requerem o conhecimento das relações causa-efeito que influem na qualidade da água, especialmente aquelas relacionadas ao desenvolvimento de algas, visando à proteção do manancial (Di Bernardo et al., 2010). O sistema de tratamento pode causar a lise celular e a liberação de metabólitos intracelulares, inclusive toxinas.

Esses compostos não são facilmente removidos por processos convencionais de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, apesar de poderem ser adsorvidos em carvão ativado ou oxidados por cloro ou outros oxidantes. Os compostos que causam problemas estão contidos principalmente dentro da célula e são liberados para a água quando a célula morre e sofre lise. A remoção de células de cianobactérias sem danos à sua integridade reduz significativamente a concentração de metabólitos tóxicos, como as cianotoxinas, ou que causam odor e sabor à água tratada, como a geosmina e o 2-metil-isoborneol (Chow et al. 1999).

## OBJETIVOS

Avaliar o potencial de remoção de células morfologicamente distintas das cianobactérias *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* em processos convencionais de tratamento de água em ensaios de bancada, em períodos de chuvas e de estiagem.

## MATERIAL E MÉTODOS

A Figura I.1 mostra o esquema experimental seguido para o presente capítulo, com inoculações de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* em escala de bancada.

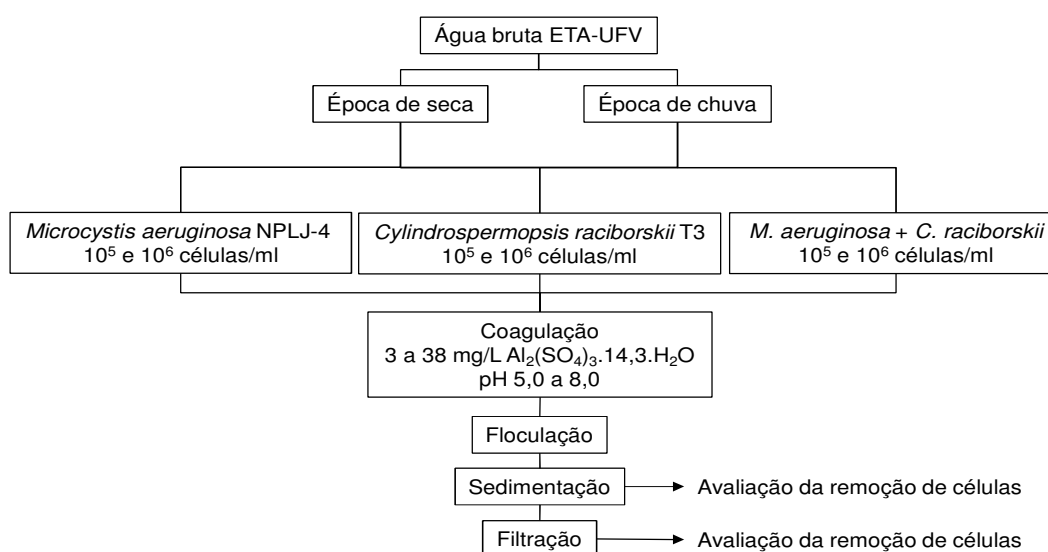


Figura I.1 – Esquema do procedimento experimental.

### **Cultivo de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3**

As culturas de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4, produtora de microcistinas e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3, produtora de saxitoxinas, a partir de cepas fornecidas pelo Laboratório de Análise de Água (LAA) da Universidade de Brasília (UnB), foram mantidas em sala de crescimento no Laboratório da Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa (DAG/UFV), sob condições fotoautotróficas, à temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , iluminação constante proveniente de luz fria fluorescente, com intensidade luminosa de 25 a  $40 \mu\text{moles m}^{-2} \text{s}^{-1}$  e fotoperíodo de 12 / 12 horas de luz / escuro. As culturas estoque foram mantidas em frascos Erlenmeyer, com capacidade para 300 mL, em meio mineral ASM-1 líquido (Gorham et al., 1964). Periodicamente, em intervalos quinzenais, eram feitas repicagens das culturas, que eram transferidas na proporção 1:9 de células e de meio, respectivamente, para frascos erlenmeyers com capacidade de 6L contendo o meio ASM-1 e mantidas sob aeração constante para mantê-las em suspensão, com o uso de bombas de aquário acopladas a filtros de ar, que consistiam de tubos contendo algodão em seu interior (Figura I.2).

As culturas utilizadas não eram axênicas e houve episódios de contaminação por algas eucarióticas, notadamente do gênero flagelado *Chlamydomonas* sp. As culturas foram mantidas nas condições descritas anteriormente até atingirem a concentração desejada de células ( $10^7$  células por mililitro), como mostrado na Figura I.2. Essa concentração de células era atingida no fim da fase exponencial de crescimento, por volta do  $12^\circ$  ao  $14^\circ$  dia após a repicagem das culturas. As mesmas foram utilizadas nos experimentos sempre após o  $15^\circ$  dia de cultivo.

No dia anterior à realização dos experimentos era feita a contagem de células nas culturas, para o preparo das diluições adequadas aos experimentos.



Figura 1.2 – *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* em condições de cultivo, com concentração aproximada de  $10^7$  células por mililitro.

### Preparo da solução do coagulante

O coagulante sulfato de alumínio (Bauminas, Cataguases, MG) foi fornecido na forma líquida. A ficha técnica especifica que o mesmo possui densidade de  $1,32 \pm 0,01 \text{ kg L}^{-1}$ , teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mínimo de 8%, teor de ferro máximo 0,1%. De acordo com Di Bernardo et al. (2010), nessa condição a concentração de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$  é de aproximadamente  $622 \text{ g L}^{-1}$ . A solução estoque do coagulante foi preparada diluindo 4 mL em 100 mL de água destilada, fornecendo solução a 2% volume/volume do coagulante e em massa/volume  $24,88 \text{ g L}^{-1}$ . No momento do teste a solução estoque era diluída para atingir a concentração desejada do coagulante. As doses do coagulante em todos os ensaios foram expressas considerando o teor de alumínio (Al), que depois era convertido para o sal comercial com fórmula  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3\text{H}_2\text{O}$ . É importante ressaltar que as doses do coagulante referidas ao longo da discussão dos resultados se referem sempre ao sal comercial.

### Ensaio em bancada – testes de jarros e diagramas de coagulação

Foram realizados diagramas de coagulação com o objetivo de avaliar o potencial de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3, em processos convencionais de

tratamento de água (ciclo completo), usando sulfato de alumínio como coagulante. Foram realizados ensaios com as culturas de cada uma das cianobactérias citadas e também culturas mistas, com ambos os organismos na proporção 1:1. As culturas, com concentração inicial de  $10^7$  células por mililitro, foram diluídas na própria água bruta de abastecimento da ETA-UFV (Ribeirão São Bartolomeu) para atingir concentrações da ordem de  $10^5$  e  $10^6$  células por mililitro na água de estudo. Essas concentrações visaram simular uma situação de floração e correspondem ao cenário de alerta Nível 2, proposto por Bartram et al. (1999). Esse cenário corresponde à concentração de células acima de 100.000 células por mililitro, o que indica uma floração com elevada biomassa e um aumento no risco à saúde humana e a necessidade de sistemas de tratamento de água efetivos. A Portaria 2914 (Brasil, 2011) estabelece um monitoramento mensal de cianobactérias no manancial de abastecimento, frequência que deve ser aumentada para semanal caso a concentração de células ultrapasse 10.000 células por mililitro. Quando a concentração de células ultrapassar 20.000 células por mililitro, a Portaria 2914 estabelece um monitoramento semanal da concentração de cianotoxinas na saída do tratamento.

Como variáveis de controle foram utilizadas contagem de células e turbidez, sendo a última realizada imediatamente após os experimentos em turbidímetro Hach 2100P.

O levantamento dos dados para a construção dos diagramas de coagulação foi obtido por meio de uma série de ensaios realizados em aparelho “jar test” Nova Ética – modelo 218 LDB, de seis provas, com regulador digital de rotação das hastes misturadoras, adição simultânea de reagentes e coletor de amostras e filtros de areia manufaturados localmente e acoplados ao equipamento (Figura I.3). Os ensaios foram baseados em Di Bernardo et al. (2002). Em cada jarro foi adicionada água bruta da ETA-UFV com turbidez típica de períodos de estiagem ou de chuva e o inóculo da espécie de cianobactéria desejada ou da mistura de ambos os inóculos, na concentração inicial de  $10^7$  células por mililitro para obter a concentração final de células desejada.

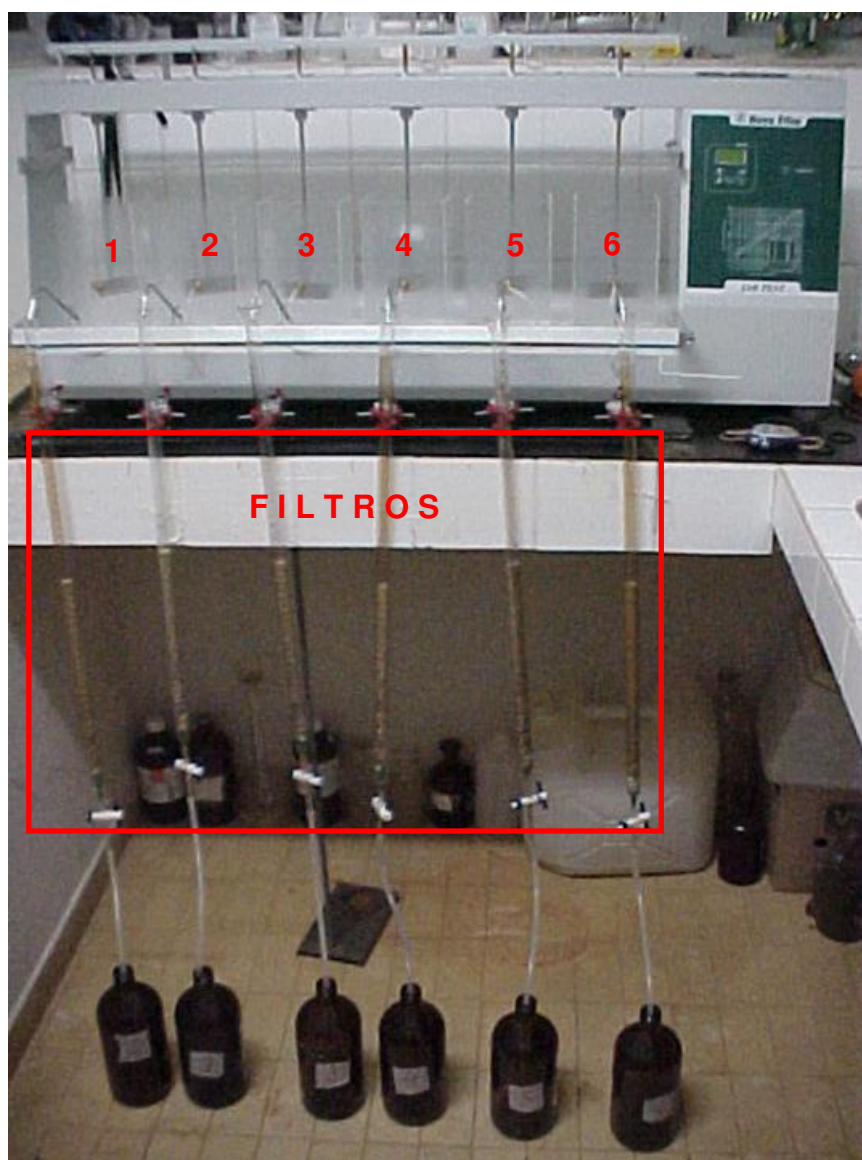


Figura 1.3 – Equipamento “jar test” utilizado para realização dos experimentos de bancada. Os números de 1 a 6 indicam os jarros onde foi adicionada a água de estudo. Abaixo, em destaque, os filtros utilizados.

Para todos os ensaios de jarros, o pH da água de estudo (água bruta mais cianobactérias) foi variado entre  $5,00 \pm 0,05$  e  $8,00 \pm 0,05$ , em intervalos de 0,5 unidades, com o auxílio de hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em pHmetro DM21 (Digimed).

As doses do coagulante sulfato de alumínio  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}]$  foram variadas entre 3 e  $38 \text{ mg L}^{-1}$ , inicialmente em intervalos de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Na sequência os ensaios foram refinados em faixas mais estreitas de doses e intervalos de variação ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), em torno dos melhores resultados

inicialmente obtidos, ou seja, onde houve o menor valor de turbidez residual na água decantada (após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação). A turbidez foi utilizada por ser um parâmetro de fácil medição, ao passo que a contagem de células é uma análise que demanda um tempo muito maior para ser realizada. Além disso, a turbidez é uma medida indireta dos contaminantes em suspensão, como argila, silte, colóides, algas e cianobactérias (De Júlio et al., 2010). A temperatura da água em todos os experimentos esteve a  $21\pm 2^{\circ}\text{C}$  e os testes foram realizados à temperatura ambiente.

Os ensaios simularam as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, sendo coletadas amostras após as etapas de sedimentação e filtração. A amostragem da água filtrada para a contagem de células e de turbidez foi realizada coletando-se alíquotas do volume total filtrado. Os parâmetros hidráulicos utilizados nos ensaios de jarros estão mostrados na Tabela I.1, sendo próximos daqueles utilizados na ETA em escala piloto.

Tabela I.1 – Gradientes de velocidade e tempos utilizados nos testes de jarros.

<b>Unidade</b>	<b>G (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>RPM</b>	<b>Tempo</b>
Mistura Rápida	1000	420	30 seg
1ª câmara	43	58	03 min e 20 seg
2ª câmara	29	47	03 min e 20 seg
3ª e 4ª câmaras	22	39	06 min e 40 seg
5ª e 6ª câmaras	12	21	06 min e 40 seg
Sedimentação	0	0	05 min
Filtração			20 min
Total			45 min e 30 seg

Os filtros consistiram de buretas de 100 mL, com 17,5 mm de diâmetro interno, com as características do leito filtrante descritas na Tabela I.2.

Tabela I.2 – Características do leito filtrante dos filtros de bancada.

Granulometria	Espessura (cm)
Areia quartzosa, TEN. 0,4 a 0,42mm – $C_d \leq 1,3$	15,0
Seixo rolado de 3 a 6mm	2,0
Seixo rolado de 6 a 12mm	3,0
Seixo rolado de 12 a 16mm	3,0

TEN: tamanho efetivo nominal;  $C_d$ : coeficiente de desuniformidade.

Os diagramas de coagulação foram construídos baseados nos estudos de Amirtharajah e Mills (1982), que indicam as condições de dose do coagulante e pH nas quais ocorre uma efetiva coagulação. As curvas nos diagramas delimitam uma área nos mesmos onde a combinação dose do coagulante e pH resultam em valores menores que os indicados nas curvas. Os diagramas foram construídos utilizando-se o programa SURFER, versão 10.0 (Golden Corporation, Estados Unidos da América). Foram feitos gráficos de linhas de isovalores com interpolação utilizando o método Krigging. Em todos os diagramas apresentados os pontos negros representam os resultados obtidos no par de valores pH e dose do coagulante.

### Análises estatísticas

Foram efetuadas análises de correlação em programa Office Excel 2010 (Microsoft Corporation, Redmond, EUA, 2010), dadas pelas variáveis coeficiente de correlação  $r$ ,  $r^2$  e valor  $p$  entre as variáveis analisadas.

A análise de correlação tenta medir a força da relação entre duas variáveis por meio de um único número, o coeficiente de correlação. O coeficiente de correlação ( $r$ ) mede a associação linear entre duas variáveis (independente – X e dependente – Y), variando de -1 a +1. Quanto mais próximo da unidade mais forte é a relação entre as duas variáveis (Walpole et al., 2009).

Já o coeficiente de determinação  $r^2$  expressa a proporção da variação total nos valores da variável dependente que é devida ou pode ser explicada por uma relação linear com os valores da variável independente. Um  $r^2=0,60$

significa que 60% da variação total dos valores da variável dependente é explicada por uma relação linear com os valores da variável dependente (Walpole et al., 2009).

Outra estatística utilizada nos testes de correlação foi o valor  $p$ , definido como o nível de significância mais baixo para o qual o valor observado da estatística de teste é significativo (Walpole et al., 2009).

### **Contagem de células de cianobactérias**

Para contagem de células foram coletados cerca de 60 mL da água decantada e 200 mL da água filtrada, que foram preservadas com lugol acético a 0,5% (Bicudo e Menezes, 2006). As amostras preservadas foram mantidas em repouso e ao abrigo da luz por no mínimo 48 horas, período após o qual o sobrenadante foi cuidadosamente sifonado e seu volume medido, assim como o volume restante no frasco, para o cálculo do fator de concentração da amostra. O sobrenadante foi descartado e na alíquota remanescente no frasco foi realizada a contagem de células. A sedimentação das amostras foi importante para se aumentar a sensibilidade das contagens, principalmente em amostras com concentração baixa de células, visto que o limite de detecção nas condições aqui testadas foi de  $1,25 \times 10^3$  células por mililitro.

A contagem de células, para as duas espécies de cianobactérias, foi realizada em câmara de Neubauer melhorada (LO – Laboroptik Ltd., Lancing, Reino Unido), que apresenta superfície dotada de revestimento que melhora o contraste e facilita a leitura. A câmara de Neubauer é indicada para contagem de concentração de células da ordem de  $10^4$  a  $10^7$  células por mililitro (Guillard e Sieracki, 2005) e possui duas áreas de contagem, cada uma com quatro quadrantes onde foram feitas as leituras, como mostrado na Figura I.4. Para cada amostra foram realizadas leituras nas duas áreas de contagem, sendo que no total foram lidos oito quadrantes para cada amostra, em microscópio Olympus CX41, sendo que todas as células que se encontravam dentro da área de contagem foram consideradas. Cada quadrante é composto por 16 quadrados menores, cada um medindo  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ , sendo a área total do quadrante igual a 1

mm<sup>2</sup> e profundidade de 0,1 mm. O número total de células foi calculado de acordo com a equação I.1:

$$n^{\circ} \text{ células por mililitro} = \frac{n^{\circ} \text{ células} \times 10^4}{n^{\circ} \text{ quad.} \times f.\text{conc.}} \quad \text{Eq. I.1}$$

sendo:

*n*<sup>o</sup> células: número total de células presentes na área de contagem em todos os quadrantes contados;

*10*<sup>4</sup>: fator de correção da câmara de Neubauer;

*n*<sup>o</sup> quad.: número de quadrantes contados;

*f.conc.*: fator de concentração da amostra.

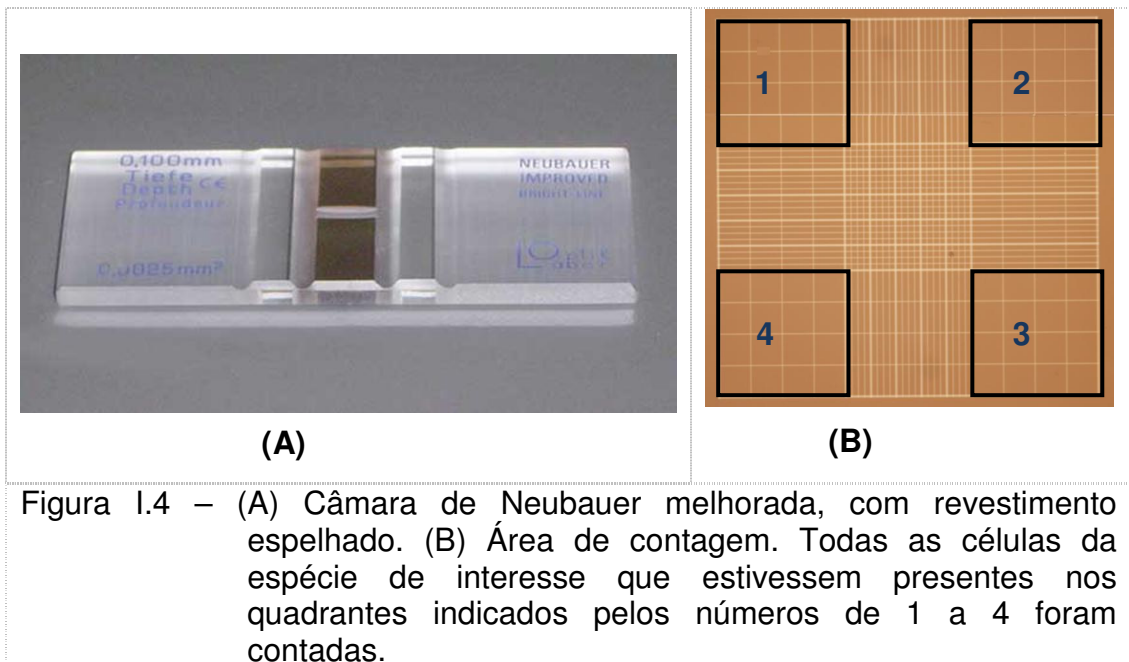


Figura I.4 – (A) Câmara de Neubauer melhorada, com revestimento espelhado. (B) Área de contagem. Todas as células da espécie de interesse que estivessem presentes nos quadrantes indicados pelos números de 1 a 4 foram contadas.

Em relação a *C. raciborskii*, previamente à contagem foram feitas medições dos filamentos e do comprimento médio de cada célula no filamento, sempre adicionando lugol como preservante. Foram medidos 20 filamentos e as células contidas em cada um, sendo encontrado como valor médio o comprimento de 5,4 µm por célula. Para as contagens dessa espécie, procedeu-se à tomada de fotos em câmera digital Olympus E330 acoplada ao microscópio, em aumento de 200x, e os filamentos que se encontravam dentro da área de contagem na câmara foram medidos no programa ImagePro Express (Media Cybernetics, Bethesda, EUA) previamente calibrado com o auxílio de uma régua micrométrica. O

comprimento de cada filamento era então dividido pelo comprimento médio das células (5,4  $\mu\text{m}$ ) para se obter o número de células, sendo esse valor o considerado nos cálculos de densidade celular.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Em todos os diagramas de coagulação apresentados, a turbidez foi apresentada como turbidez residual. Como referência de valor de turbidez para água decantada nos diagramas foi considerado o valor de 5 uT, já que segundo Freitas (2007), a turbidez da água decantada na ETA-UFV nos anos de 2001 a 2007 apresentou mediana sempre menor que 5 uT. No caso da água filtrada, os diagramas apresentam turbidez residual menor que 0,5 uT, que é o valor máximo permitido estabelecido pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) em sistemas de tratamento de água com filtração rápida.

A Figura 1.5 apresenta o diagrama de coagulação com sulfato de alumínio elaborado por Amirtharajah e Mills (1982) em diferentes doses do coagulante e faixas de pH. Os experimentos aqui apresentados foram realizados em faixa de pH de 5,0 a 8,0, com doses do coagulante, expressas como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$ , variando de 3 a 38  $\text{mg L}^{-1}$ . Nessas condições, os mecanismos de coagulação predominantes, de acordo com a Figura 1.5, são os de varredura e da combinação de varredura e adsorção/neutralização de cargas.

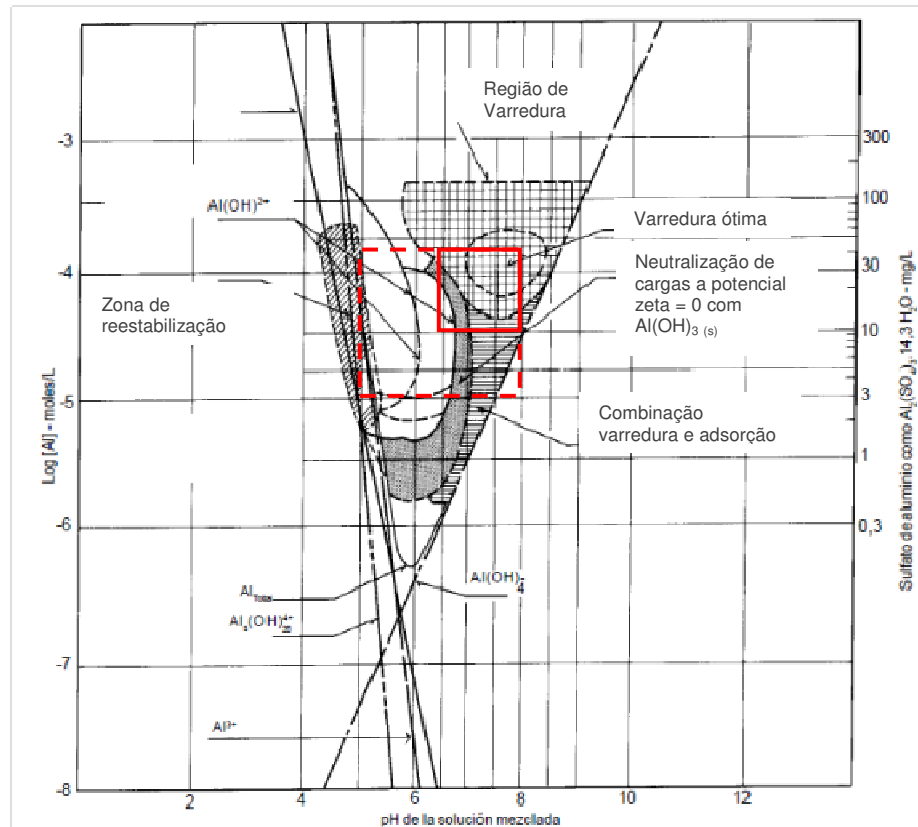


Figura I.5 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio. O quadrado tracejado em destaque indica a região do diagrama na qual os experimentos foram realizados e o quadrado menor representa a região onde foram observados os melhores resultados (adaptado de Amirtharajah e Mills, 1982).

### **Ensaio 1 – *Cylindrospermopsis raciborskii***

As características da água bruta e da água de estudo, no ensaio realizado com *C. raciborskii* (Ensaio 1), estão descritos na Tabela I.3. A turbidez foi típica do período de chuvas e apresentou grande variação ao longo dos testes, uma vez que optou-se por não armazenar a água bruta durante os experimentos, coletando-a diretamente da água bruta afluyente à ETA-UFV em cada teste. Com o cessar das chuvas e devido ao tempo necessário para realização dos ensaios, em torno de 10 dias para construção do diagrama, foi observada uma queda da turbidez da água bruta nos ensaios realizados no final desse período. Não foram detectadas na água bruta células de *C. raciborskii* e após a adição do inóculo a água de estudo apresentou concentrações de células que variaram em uma amplitude de quatro vezes, aproximadamente. Observou-se também um incremento considerável na cor aparente devido à adição do inóculo. Quanto

ao inóculo ressalta-se que os filamentos da cultura não apresentavam acinetos nem heterocitos e possuíam tamanho superior ao geralmente encontrado na natureza, fato que será discutido posteriormente.

Tabela I.3 – Características da água bruta da ETA UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) no ensaio com *C. raciborskii*.

Parâmetro	Água Bruta	Água de estudo
pH	6,4 a 6,9	5,0 a 8,0
Turbidez (uT)	21 a 74	31 a 88
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	19 a 24	3,8 a 33
Contagem de células (células por mililitro)	N.D.	9,5 x 10 <sup>5</sup> a 3,9 x 10 <sup>6</sup>
Cor aparente (uH)	100 a 210	170 a 320

N.D.: Não detectado.

Na Figura I.6 é apresentado o diagrama de coagulação com turbidez residual e eficiência de remoção logarítmica de células, referente à coleta da água após a sedimentação. Observa-se turbidez residual menor que 10 uT em faixa de pH entre 6,5 e 8,0 e doses de coagulante entre 13 e 38 mg L<sup>-1</sup>. Essa turbidez residual corresponde à remoção de turbidez superior a 80%. Em uma faixa mais estreita de pH, entre 7,0 e 8,0 e doses de coagulante entre 13 e 38 mg L<sup>-1</sup>, observa-se turbidez residual menor que 5 uT, sendo que remoção de turbidez nessa faixa é superior a 90%.

Quanto à remoção de células após a floculação e sedimentação (Figura I.6), obteve-se eficiência superior a uma unidade logarítmica (maior que 90%) com doses de sulfato de alumínio entre 13 e 38 mg L<sup>-1</sup> (1,1 a 3,2 mg Al L<sup>-1</sup>) e pH entre 6,5 e 7,5, principalmente com doses e pH mais elevados. Percebe-se ainda similaridade entre as eficiências de remoção de turbidez e células, o que se confirma pela correlação significativa entre essas duas variáveis (Tabela I.4). Isto pode ter sido influenciado em parte pelo incremento de turbidez verificado na água bruta quando da inoculação de *C. raciborskii*: a turbidez da água bruta durante os ensaios variou de 21,1 a 73,8 uT, sendo que após a adição das células de *C. raciborskii* a turbidez elevou-se a 31,2 - 88,3 uT. Assim, ao remover células estar-se-ia removendo boa parte da turbidez.

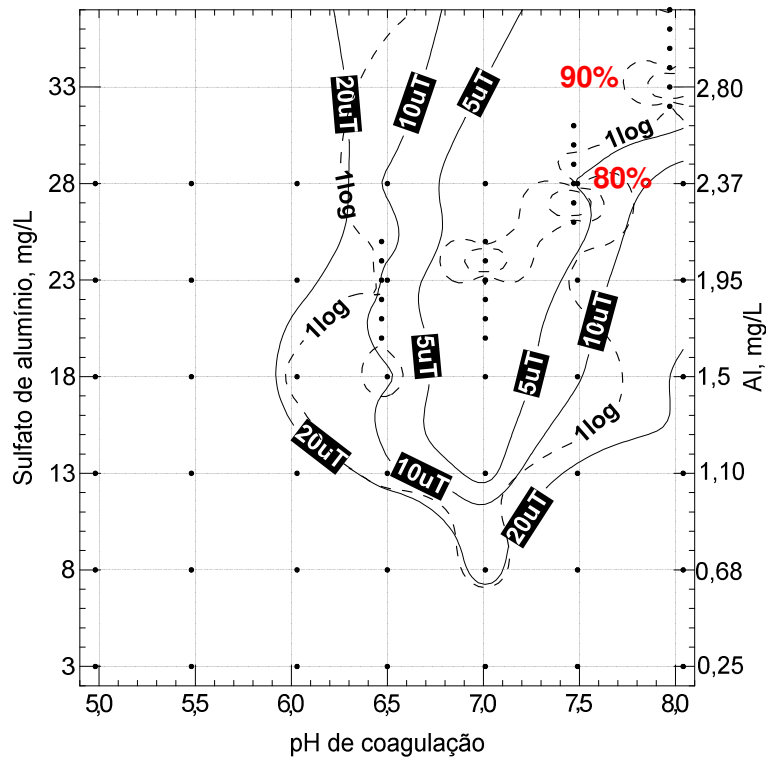


Figura I.6 – Diagrama de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação e sedimentação em ensaio com *C. raciborskii*. Valores percentuais indicam a remoção mínima de turbidez naquela região.

A Figura I.7 apresenta a turbidez residual e a eficiência de remoção de células de *C. raciborskii* após a filtração. A turbidez residual da água filtrada é menor que 1 uT em pH de 6,5 a 8,0 e dose de sulfato de alumínio entre 15 e 38 mg L<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma eficiência de remoção de turbidez superior a 95%. Nota-se ainda que em pH mais elevado, entre 7,5 e 8,0 a turbidez remanescente é menor que 0,5 uT, para as doses do coagulante entre 15 e 38 mg L<sup>-1</sup>, que corresponde a uma eficiência de remoção superior a 98%. No caso da turbidez, na faixa de maior remoção, cerca de 90% foi removida na sedimentação e cerca de 90% da turbidez remanescente foi removida na filtração.

Quanto à eficiência do tratamento na remoção de células, nota-se que com doses de sulfato de alumínio entre 18 e 38 mg L<sup>-1</sup> e pH de 6,5 a 8,0 tem-se remoção das células de *C. raciborskii* até valores não detectáveis, o que corresponde a uma eficiência de remoção superior a 6 unidades logarítmicas.

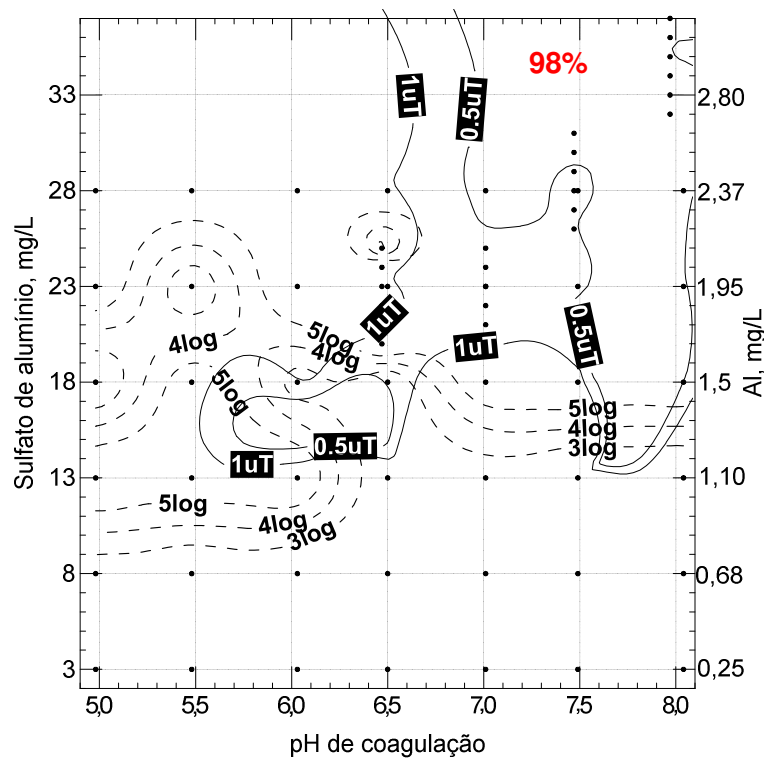


Figura I.7 – Diagrama de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após floculação, sedimentação e filtração, em ensaio com *C. raciborskii*. O valor percentual indica a remoção mínima de turbidez naquela região.

Nas condições desse estudo percebeu-se que em águas típicas do período de chuvas, com floração de cianobactérias, foram necessárias doses de no mínimo  $18 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato de alumínio e pH acima de 7,0 para se obter uma água tratada com turbidez inferior a 0,5 uT e remoção eficiente de células, como nesse caso, remoção até abaixo do limite de detecção da técnica de contagem utilizada.

A filtração foi a principal barreira de remoção de *C. raciborskii*, sendo responsável por remover até cinco unidades logarítmicas, sendo que após a sedimentação foram removidas no máximo 3 unidades logarítmicas. A organização celular em filamentos, com comprimentos variáveis, mas em geral acima de  $10 \mu\text{m}$  provavelmente explica esse comportamento. Os filamentos de *C. raciborskii* durante o cultivo apresentaram-se maiores (mais compridos) que os geralmente encontrados na natureza, cabendo aqui ressaltar que eles se romperam durante o processo de tratamento,

provavelmente na mistura rápida. Esse fato pode levar à liberação de toxina na água, situação que não foi monitorada no presente estudo, mas que em escala real deve ser considerada. O maior comprimento pode ser um fator facilitador do rompimento do filamento. Em se tratando de uma ETA em escala real, e com filamentos menores, pode ser que isso não ocorra. Por outro lado, o acúmulo de filamentos nos filtros aumenta o risco na liberação das saxitoxinas, além de reduzir as carreiras de filtração.

Nos diagramas das Figuras I.6 e I.7, as regiões que apresentaram maior remoção de turbidez foram aquelas onde foram observadas também as maiores remoções de células, em pH entre 7,0 e 8,0 e doses de sulfato de alumínio entre 15 e 38 mg L<sup>-1</sup>, região onde de acordo com a Figura I.5 predomina o mecanismo de varredura.

A correlação entre as eficiências de remoção de células e turbidez foi elevada e significativa (Tabela I.4), o mesmo ocorrendo com as correlações entre o número de células e turbidez encontradas nas águas após a sedimentação e após a filtração (Tabela I.5).

Tabela I.4 – Correlação entre eficiências de remoção de turbidez e de *C. raciborskii*, ensaios com concentração inicial de 10<sup>6</sup> células por mililitro.

Parâmetro	Valor	
	Floc. + Sed.*	Floc. + Sed. + Filt.**
Observações (pares)	66	66
r	0,63	0,87
r <sup>2</sup>	0,39	0,75
Valor p	< 0,0001	< 0,001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

Tabela I.5 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de *C. raciborskii*, ensaios com concentração inicial de 10<sup>6</sup> células por mililitro.

Parâmetro	Valor	
	Floc. + Sed.*	Floc + Sed. + Filt.**
Observações (pares)	66	66
r	0,80	0,81
r <sup>2</sup>	0,64	0,66
Valor p	< 0,0001	< 0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

### **Ensaio 2 e 3 – *Microcystis aeruginosa***

Foram realizados dois ensaios com *M. aeruginosa*, cujas características da água bruta e das águas de estudo estão descritas na Tabela I.6. A turbidez da água bruta durante a realização dos ensaios era típica de período de estiagem. De acordo com Freitas (2007), a turbidez da água bruta da ETA-UFV para o período de estiagem de 2001 a 2007 apresentou média e mediana de 9,3 e 6,8 uT, respectivamente, em geral de abril a setembro; porém, após a adição do inóculo de *M. aeruginosa* observou-se um aumento considerável da turbidez, sendo que no Ensaio 2, de 65 a 80% da turbidez da água de estudo deveu-se à adição do inóculo e no Ensaio 3 esse valor variou de 80 a 86%. Não foram detectadas na água bruta células de *M. aeruginosa* e após a adição do inóculo a água de estudo apresentou amplas variações de concentrações de células, como no Ensaio 1, em amplitudes de aproximadamente cinco vezes no Ensaio 2 e de duas vezes no Ensaio 3. Observou-se também incremento considerável na cor aparente devido à adição do inóculo em ambos os ensaios.

Tabela I.6 – Características da água bruta da ETA – UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) nos ensaios com *M. aeruginosa*.

Parâmetro	Ensaio 2		Ensaio 3	
	Água Bruta	Água de estudo	Água Bruta	Água de estudo
pH	6,46 a 6,90	5,0 a 8,0	7,21 a 7,48	5,0 a 8,0
Turbidez (uT)	6,95 a 11,8	26 a 38	5,54 a 6,28	30,4 a 44,4
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	24,0 a 27,6	6,36 a 32,6	22,2 a 23,3	4,24 a 36,0
Contagem de células (células por mililitro)	N.D.	4,1x10 <sup>5</sup> a 1,9x10 <sup>6</sup>	N.D.	6,8x10 <sup>5</sup> a 1,5x10 <sup>6</sup>
Cor aparente (uH)	30 a 60	95 a 200	26 a 32	125 a 230

N.D.: Não detectado.

A turbidez remanescente após as etapas de floculação e sedimentação (Figura I.8) foi menor que 10 uT (remoção superior a 85%) em pH entre 6,5 e 8,0 e dose do coagulante acima de 8 mg L<sup>-1</sup> (0,68 mg Al L<sup>-1</sup>) no Ensaio 2, e na mesma faixa de pH e dose de 8 a 28 mg L<sup>-1</sup> do coagulante no Ensaio 3 (remoção superior a 70%).

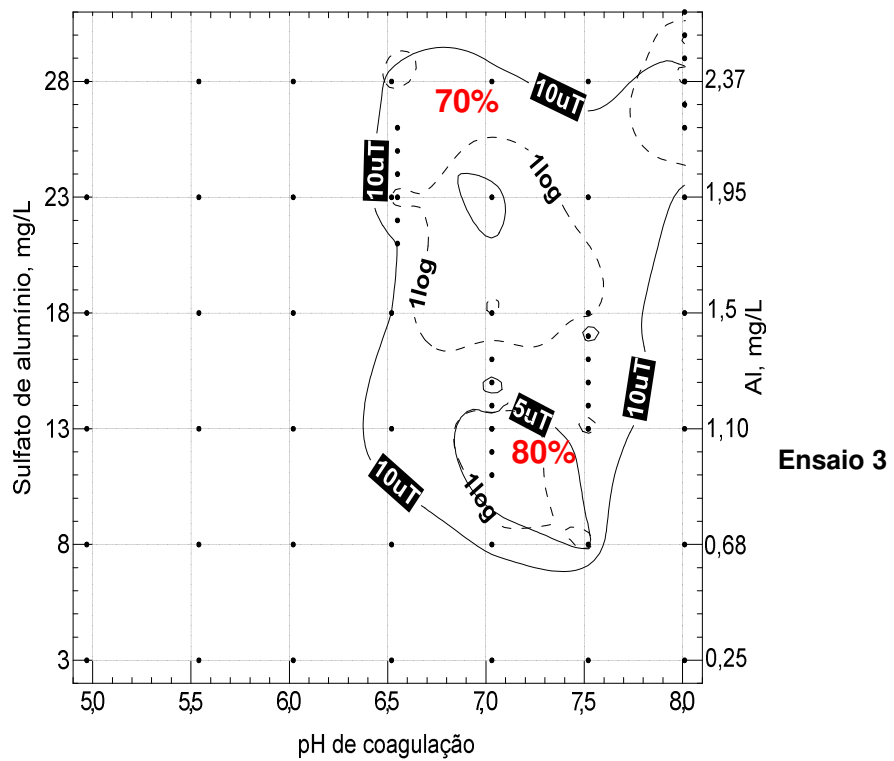
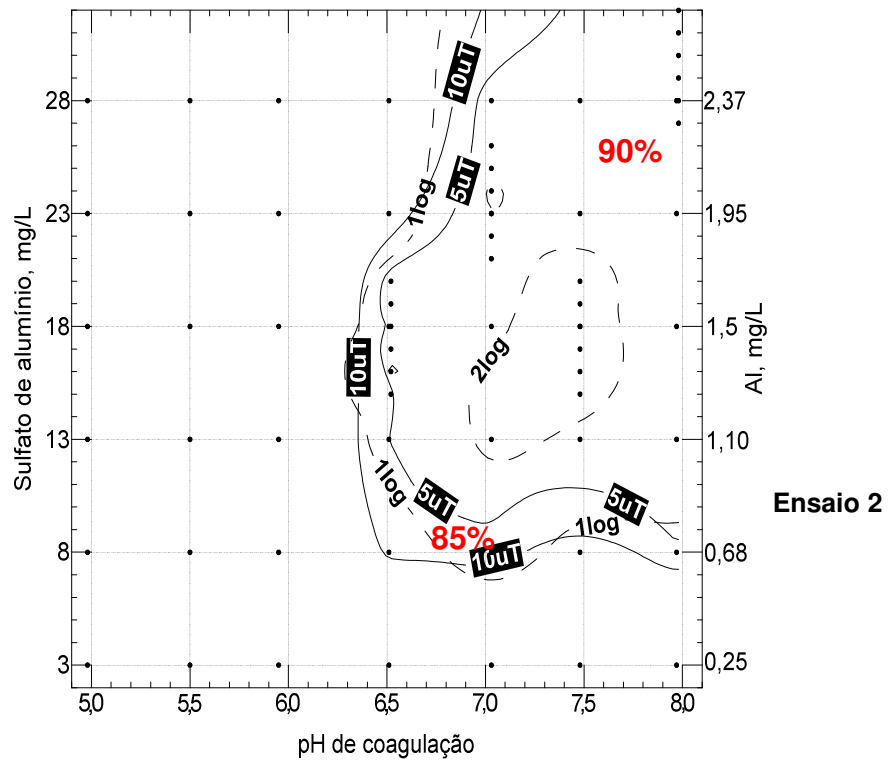


Figura I.8 – Diagramas de coagulação contendo curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação e sedimentação em ensaio com *M. aeruginosa*. Valores percentuais indicam a remoção mínima de turbidez naquela região.

No Ensaio 2, observou-se uma turbidez residual menor que 5 uT, em pH de 7,0 a 7,5 e dose do coagulante entre 11 e 33 mg L<sup>-1</sup> (0,93 a 2,8 mg Al L<sup>-1</sup>), correspondendo a uma eficiência de remoção superior a 90%. Já no Ensaio 3 apenas numa faixa estreita de pH (7) e dose do coagulante entre 11 a 13 mg L<sup>-1</sup> (0,93 a 1,10 mg Al L<sup>-1</sup>) a turbidez residual foi menor que 5 uT, o que corresponde a uma remoção de turbidez superior a 80%.

A remoção de células no Ensaio 2 (Figura I.8), após as etapas de floculação e sedimentação foi superior a uma unidade logarítmica (90%) em pH entre 6,5 e 8,0 e doses entre 8 e 32 mg L<sup>-1</sup> (0,68 a 2,80 mg Al L<sup>-1</sup>). Em uma faixa mais estreita, observou-se remoção maior que 2 log (99%), entre pH 7,0 e 8,0 e doses entre 13 e 25 mg L<sup>-1</sup> (1,10 a 2,12 mg Al L<sup>-1</sup>). Henderson et al. (2010), conseguiram a maior eficiência de remoção de *M. aeruginosa* em pH 7 e doses de Al de 0,7 a 1,36 mg L<sup>-1</sup> (cerca de 8 a 16 mg L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio), com remoção de 97,3% (1,6 unidade logarítmica), remoção um pouco inferior à aqui observada. No Ensaio 3 (Figura I.8) em pH 7,0 e doses do coagulante entre 10 e 23 mg L<sup>-1</sup> (0,85 a 1,95 mg Al L<sup>-1</sup>) houve remoção de células superior a uma unidade logarítmica.

Avaliando também a participação da filtração, ou seja, após as etapas de floculação, sedimentação e filtração (Figura I.9), os Ensaio 2 e 3 apresentam eficiências de remoção de turbidez similares em pH entre 7,0 e 8,0 e doses de coagulante entre 8 e 32 mg L<sup>-1</sup> (0,68 a 2,71 mg Al L<sup>-1</sup>), com turbidez residual menor que 0,5 uT (remoção superior a 98%). Apesar de a remoção de turbidez ter sido inferior no Ensaio 3 em relação ao Ensaio 2 após as etapas de floculação e sedimentação, quando avalia-se também a etapa de filtração o Ensaio 3 apresenta uma maior área de turbidez remanescente inferior a 0,5 uT em relação ao Ensaio 2. O que pode ter acontecido aqui é que houve a formação dos flocos nas etapas de coagulação e floculação, porém os mesmos apresentavam baixa sedimentabilidade, permanecendo na água decantada e sendo removidos no filtro. Não foi avaliada neste trabalho a duração da carreira de filtração, mas muito provavelmente ela seria menor no ensaio 3 que no 2, uma vez que a turbidez inicial em ambos os testes é similar e o filtro foi o principal

responsável pela remoção do material em suspensão, inclusive células, como mostrado na Figura I.9. Esse resultado ilustra bem o conceito de múltiplas barreiras, onde uma falha ou queda de eficiência em uma etapa do tratamento é absorvida por outra etapa. Nesse caso, como já dito, poderia comprometer a duração da carreira de filtração, aumentando a frequência de lavagem dos filtros, mas esse parâmetro não foi avaliado.

Quanto à remoção de células após as etapas de floculação, sedimentação e filtração, mostrado na Figura I.9, no Ensaio 2 a remoção foi superior a três unidades logarítmicas em pH entre 6,5 e 8,0 e dose do coagulante entre 13 e 32 mg L<sup>-1</sup> (1,10 a 2,71 mg Al L<sup>-1</sup>). A região onde se observou remoção de células mais eficiente, superando quatro unidades logarítmicas, compreendeu pH 7,0 e dose de coagulante entre 23 e 27 mg L<sup>-1</sup> (1,95 a 2,29 mg Al L<sup>-1</sup>). No Ensaio 3 houve remoção superior a três unidades logarítmicas em ampla região, com pH entre 5,5 e 8,0 e dose do coagulante entre 11 e 32 mg L<sup>-1</sup> (0,93 a 2,71 mg Al L<sup>-1</sup>). Em uma faixa mais estreita de pH, entre 6,5 e 7,0 a remoção foi superior a quatro unidades logarítmicas em doses entre 11 e 32 mg L<sup>-1</sup>. A maior eficiência de remoção foi observada em pH 6,5 e dose entre 26 e 28 mg L<sup>-1</sup>, (2,2 a 2,37 mg Al L<sup>-1</sup>), com remoções superiores a cinco unidades logarítmicas.

Percebe-se similaridade entre as eficiências de remoção de turbidez e células, o que se confirma pela correlação significativa entre essas duas variáveis (Tabela I.7). Após todas as etapas do tratamento avaliadas observou-se elevada correlação, indicando que ao se remover a turbidez também se estava removendo as células de *M. aeruginosa*. Isto foi, muito provavelmente, influenciado pelo incremento de turbidez verificado na água bruta quando da inoculação de *M. aeruginosa* para alcançar a densidade de células desejada, pois, como já dito, até 86% da turbidez foi devida à adição do inóculo de *M. aeruginosa*.

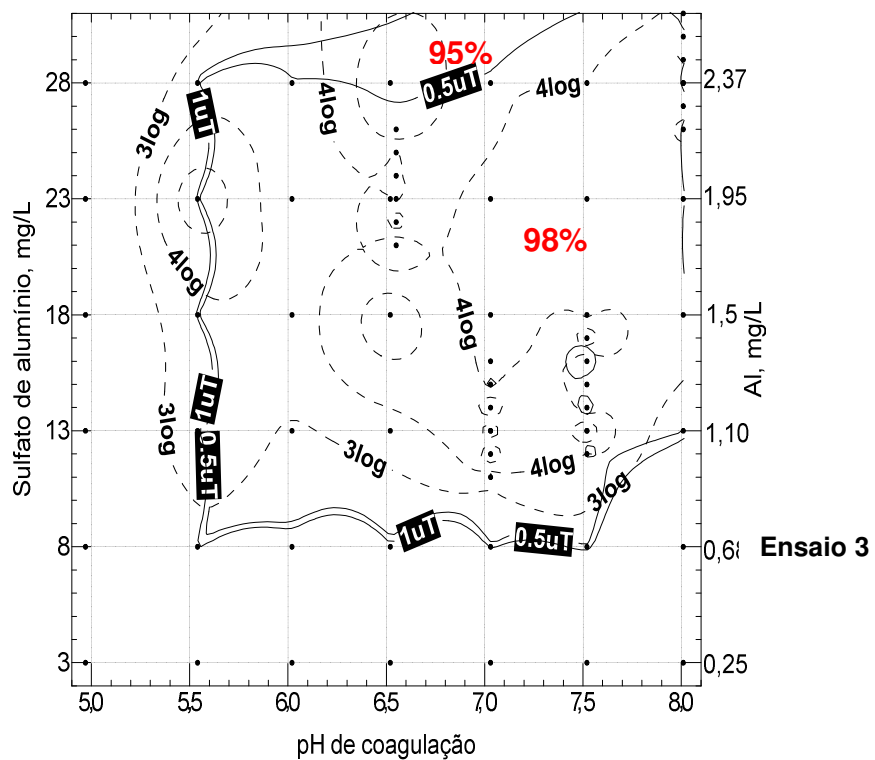
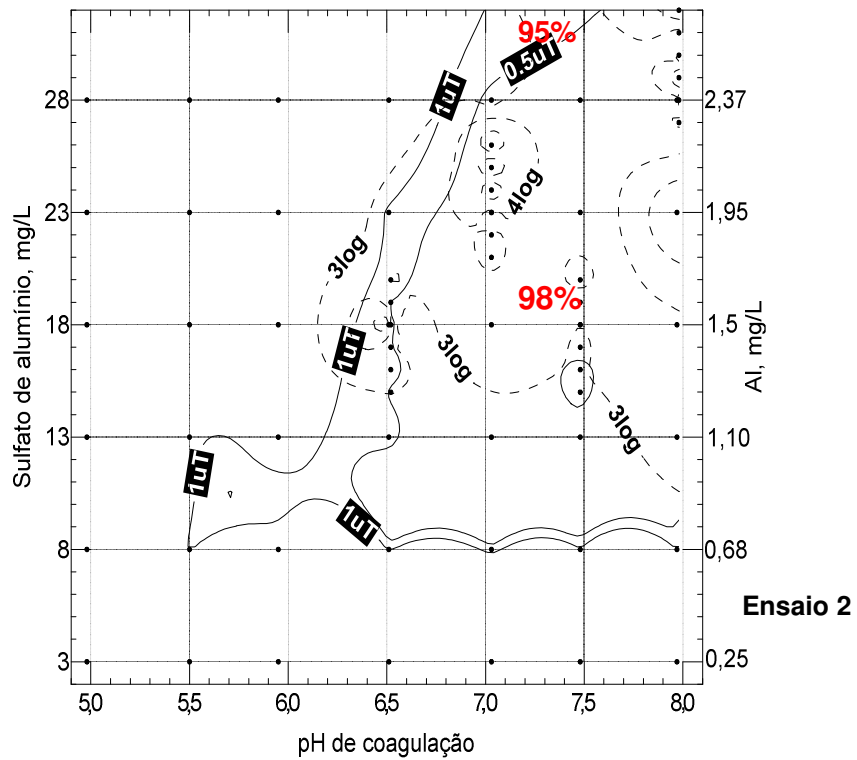


Figura I.9 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com *M. aeruginosa*. Valores percentuais indicam a remoção mínima de turbidez naquela região.

Tabela I.7 – Correlação entre eficiências de remoção de turbidez e de células de *M. aeruginosa*, concentração inicial de  $10^6$  células por mililitro.

Parâmetro	Ensaio 2		Ensaio 3	
	Floc. + Sed.*	Floc. + Sed. + Filt**	Floc. + Sed.*	Floc. + Sed. + Filt**
Observações (pares)	66	66	66	66
r	0,74	0,86	0,85	0,90
r <sup>2</sup>	0,54	0,74	0,72	0,81
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

Na Tabela I.8 é mostrada a correlação entre turbidez e contagem de células de *M. aeruginosa* após as etapas do tratamento. Em geral, observa-se elevada correlação, indicando que o principal responsável pela turbidez da água de estudo após as etapas do tratamento foram as células de *M. aeruginosa*. Destaca-se o Ensaio 2, onde após as etapas de floculação, sedimentação e filtração, observou-se correlação muito elevada ( $r^2=0,94$ ), indicando que a turbidez remanescente após o tratamento era devida principalmente às células de *M. aeruginosa* que não foram removidas no tratamento.

Tabela I.8 – Correlação entre turbidez e contagem de células de *M. aeruginosa*, concentração de  $10^6$  células por mililitro.

Parâmetro	Ensaio 2		Ensaio 3	
	Floc. + Sed.*	Floc. + Sed. + Filt**	Floc. + Sed.*	Floc. + Sed. + Filt**
Observações (pares)	66	66	66	66
r	0,80	0,97	0,90	0,85
r <sup>2</sup>	0,63	0,94	0,80	0,72
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

### **Ensaio 4 e 5 – (*C. raciborskii* + *M. aeruginosa*)**

Foram realizados dois ensaios com cultura mista (*C. raciborskii* + *M. aeruginosa*), sendo as características da água bruta e das águas de estudo descritas na Tabela I.9. A turbidez da água bruta durante a realização dos ensaios foi típica do período de estiagem. Porém, após a adição do inóculo de *M. aeruginosa* observou-se aumento considerável da turbidez, sendo que no Ensaio 4, de 65 a 80% da turbidez da água de estudo deveu-se à adição do inóculo e no Ensaio 5 esse valor variou de 80 a 86%. Não foram

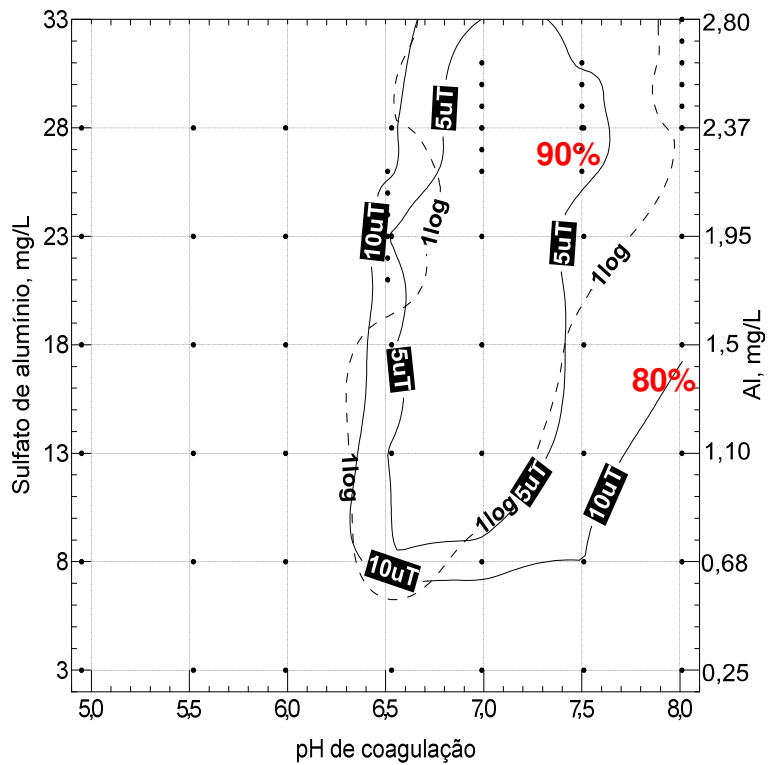
detectadas na água bruta células de nenhuma das duas espécies e após a adição do inóculo a água de estudo apresentou concentrações de células que variaram em amplitude de aproximadamente cinco vezes no Ensaio 4 e de duas vezes no Ensaio 5. Observou-se também incremento considerável na cor aparente devido à adição do inóculo em ambos os ensaios.

Tabela I.9 – Características da água bruta da ETA – UFV e da água de estudo (água bruta + cianobactérias) nos ensaios com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*.

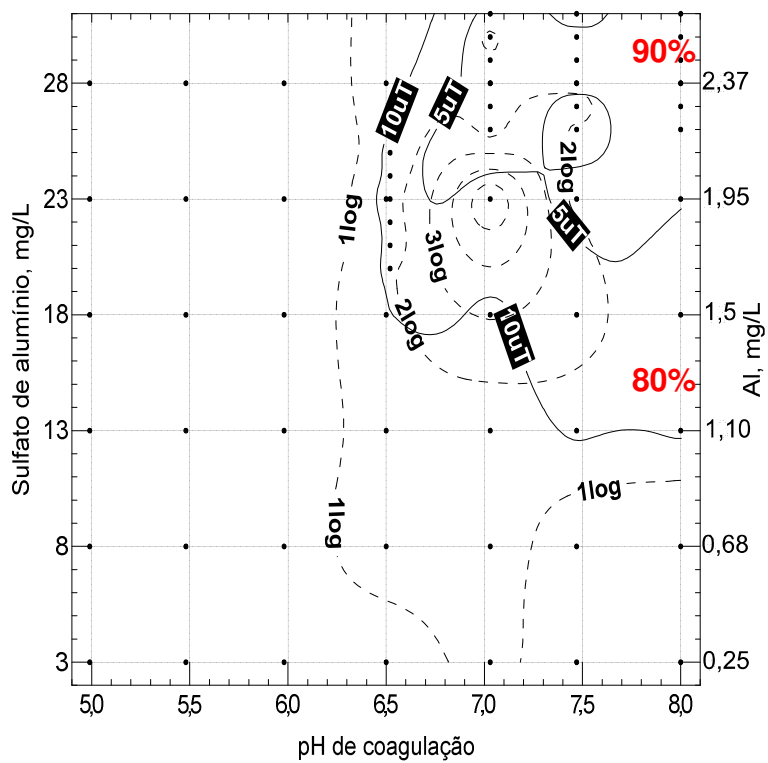
Parâmetro	Ensaio 4		Ensaio 5	
	Água Bruta	Água de estudo	Água Bruta	Água de estudo
pH	6,17 a 6,91	5,0 a 8,0	6,55 a 6,74	5,0 a 8,0
Turbidez (uT)	6,14 a 9,66	25,9 a 41,0	6,31 a 9,72	38,4 a 61,0
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	26,5 a 28,6	5,3 a 33,9	23,3 a 26,5	7,42 a 37,1
Contagem de células (células por mililitro)	N.D.	<i>M. aeruginosa</i> : 2,8x10 <sup>5</sup> a 8,6x10 <sup>5</sup> <i>C. raciborskii</i> : 1,9x10 <sup>5</sup> a 1,5x10 <sup>6</sup> <i>Total</i> : 4,7x10 <sup>5</sup> a 2,3x10 <sup>6</sup>	N.D.	<i>M. aeruginosa</i> : 3,2x10 <sup>5</sup> a 8,0x10 <sup>5</sup> <i>C. raciborskii</i> : 1,2x10 <sup>6</sup> a 2,6x10 <sup>6</sup> <i>Total</i> : 1,9x10 <sup>6</sup> a 3,4x10 <sup>6</sup>
Cor aparente (uH)	25 a 40	100 a 160	20 a 35	50 a 230

N.D.: Não detectado.

Na Figura I.10 é apresentada a turbidez remanescente após as etapas de floculação e sedimentação, que foi menor que 10 uT no Ensaio 4 (remoção superior a 80%) em pH entre 6,5 e 8,0 e dose do coagulante entre 8 e 33 mg L<sup>-1</sup> (0,68 a 2,80 mg Al L<sup>-1</sup>). No Ensaio 5 a turbidez residual foi menor que 10 uT em uma faixa mais estreita de pH, entre 7,0 e 8,0 e dose do coagulante entre 13 e 31 mg L<sup>-1</sup> (1,10 a 2,63 mg Al L<sup>-1</sup>). No Ensaio 4 remoções mais elevadas, com menor turbidez residual, foram conseguidas em pH entre 6,5 e 8,0 e dose do coagulante entre 13 e 33 mg L<sup>-1</sup>. Em pH 7,0



(Ensaio 4)



(Ensaio 5)

Figura I.10 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *C. raciborskii* após floculação e sedimentação em ensaio com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*. Valores percentuais indicam a remoção mínima de turbidez naquela região.

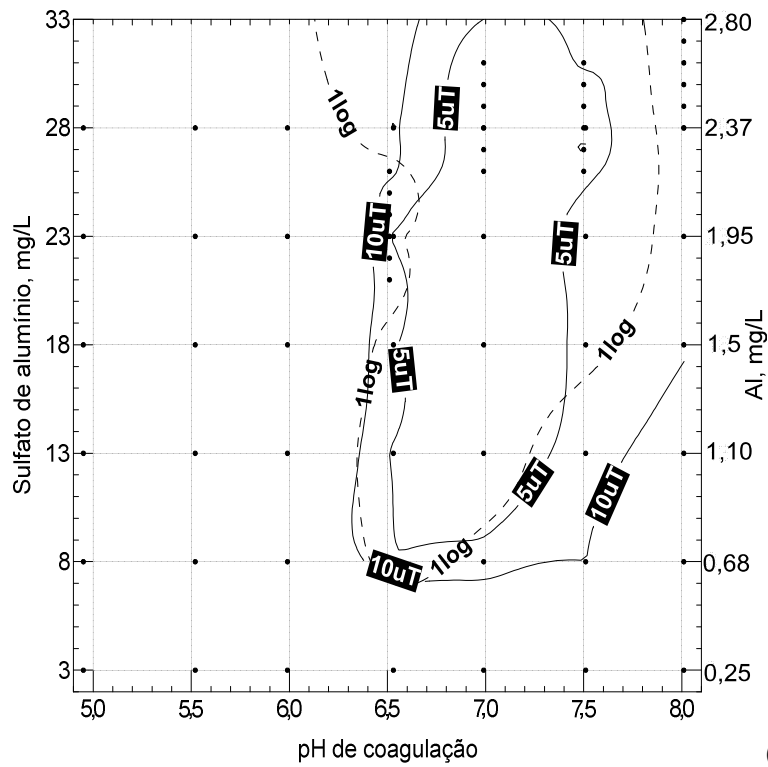
observou-se a menor turbidez residual, menor que 2 uT, com eficiência de remoção superior a 95%, com doses maiores que 23 mg L<sup>-1</sup> do coagulante (1,95 mg Al L<sup>-1</sup>). No Ensaio 5, turbidez residual menor que 5 uT foi obtida em dose do coagulante acima de 23 mg L<sup>-1</sup> (1,95 a 2,63 mg Al L<sup>-1</sup>) e pH entre 7,0 e 8,0.

Com relação à remoção de células, procedeu-se à contagem de células separadamente para as duas espécies inoculadas, sendo utilizada a soma para elaboração do diagrama com o total de células nos Ensaio 4 e 5. Os dados são apresentados aqui por espécie (*C. raciborskii* e *M. aeruginosa*) e também abordando o total de células (soma do número de células das duas espécies). Nas Figuras I.10 a I.15 é mostrada a turbidez residual nos diagramas, além da remoção logarítmica de células.

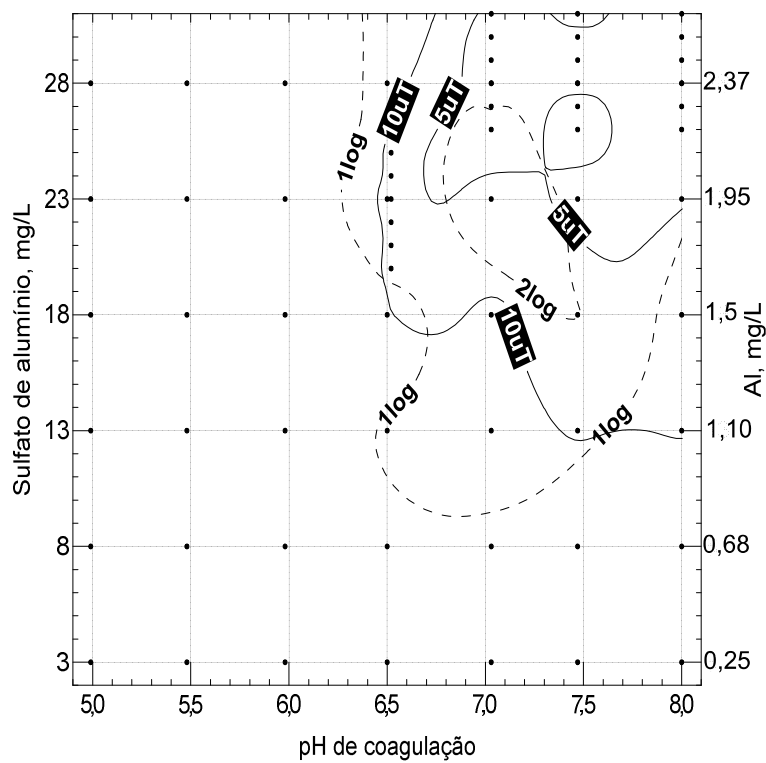
Na Figura I.10 são mostrados os diagramas de remoção de células de *C. raciborskii* após as etapas de floculação e sedimentação. No Ensaio 4, a região do diagrama onde a remoção é mais eficiente compreende valores de pH de 6,5 a 7,5 e doses de coagulante entre 8 e 33 mg L<sup>-1</sup>, com remoções superiores a uma unidade logarítmica. No Ensaio 5, a remoção foi mais eficiente (superior a 2 log) com doses do coagulante entre 18 e 30 mg L<sup>-1</sup> e pH entre 6,5 e 7,0. Em uma pequena região a remoção superou 3 log, entre 18 e 23 mg L<sup>-1</sup> do coagulante e pH 7,0.

Na Figura I.11 é mostrada a remoção de *M. aeruginosa*, com resultados similares nos dois ensaios. A eficiência foi superior a 1 log em pH entre 6,5 e 8,0 e dose de coagulante entre 8 e 33 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 4, e 8 e 31 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 5. Maior eficiência, com remoção superior a 2 log, foi observada em pH entre 7,0 e 7,5 e dose do coagulante entre 18 e 28 mg L<sup>-1</sup>.

Na Figura I.12 é mostrada a remoção do total de células (*C. raciborskii* + *M. aeruginosa*), com remoção superior a 1 log em pH entre 6,5 e 7,5 e dose do coagulante entre 8 e 33 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 4. No Ensaio 5, as remoções foram superiores a 1 log em pH entre 6,5 e 8,0 e dose do coagulante entre 8 e 31 mg L<sup>-1</sup>. Em uma pequena faixa entre o pH 7,0 e 7,5 e dose de coagulante entre 18 e 23 mg L<sup>-1</sup> a remoção foi superior a 2 log.

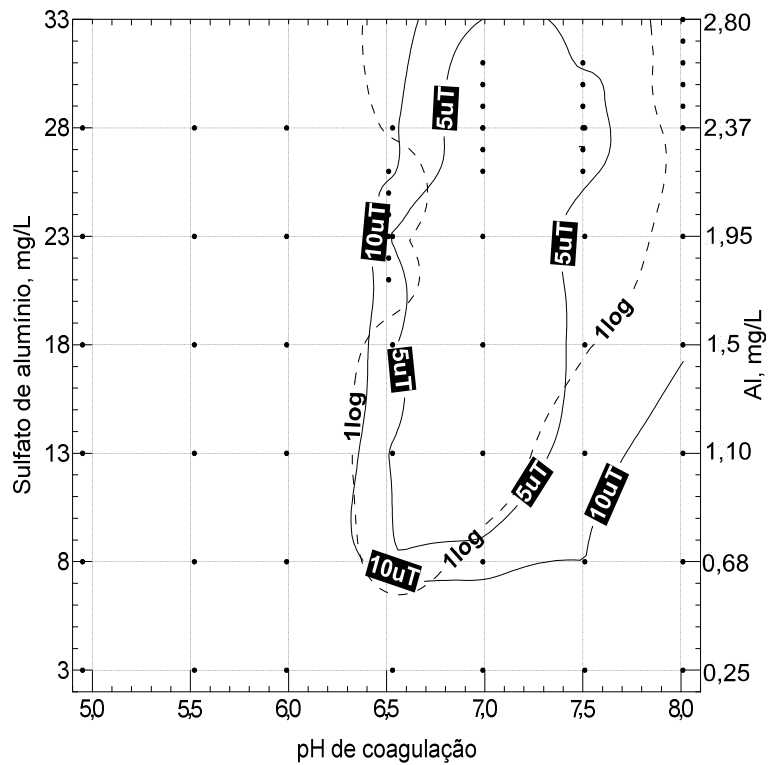


(Ensaio 4)

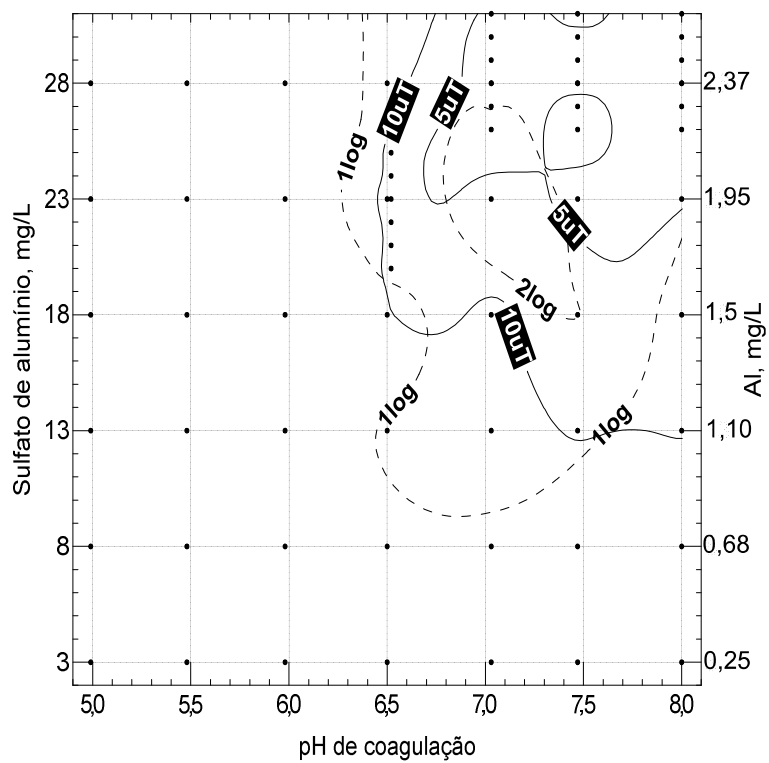


(Ensaio 5)

Figura I.11 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *M. aeruginosa* após a floculação e sedimentação em ensaio com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*.



(Ensaio 4)



(Ensaio 5)

Figura I.12 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* após a floculação e sedimentação em ensaio com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*.

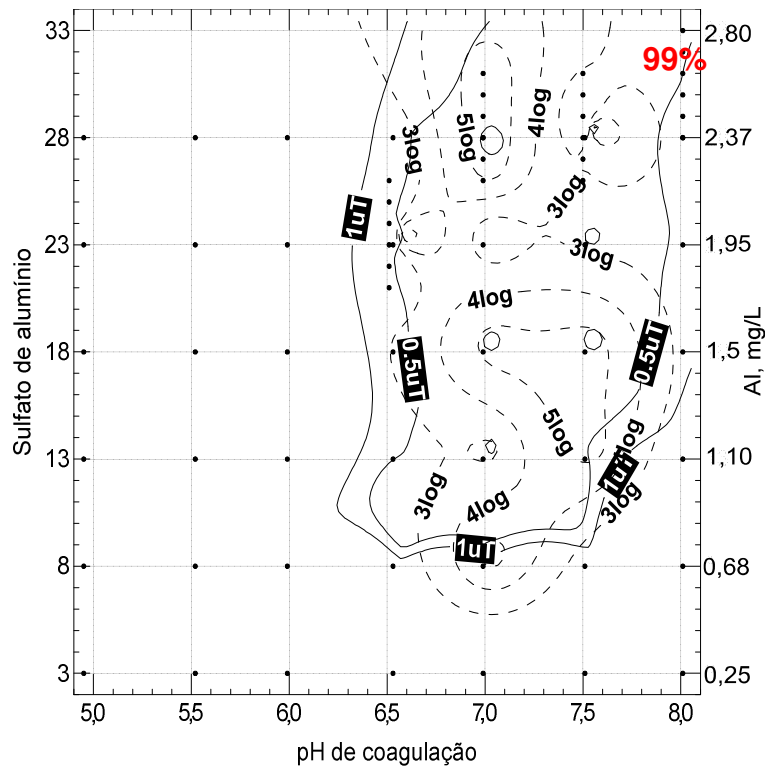
Avaliando também a participação da filtração, ou seja, após as etapas de floculação, sedimentação e filtração, na Figura I.13 é mostrada a turbidez residual. A região com a melhor remoção, superior a 98%, foi observada na faixa de pH entre 6,5 e 8,0 e doses do coagulante entre 8 e 33 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 4, e 8 e 31 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 5. O tratamento nessa faixa já citada atende à recomendação da Portaria 2914 (Brasil, 2011) para água filtrada com turbidez menor que 0,5 uT. Tais eficiências de remoção alcançam 99%, proporcionando valores de turbidez remanescente de tão baixos quanto 0,37 uT, na água filtrada.

Na Figura I.13 são mostrados os diagramas de remoção de células de *C. raciborskii* após as etapas de floculação, sedimentação e filtração. A maior eficiência foi obtida em pH entre 7,0 e 7,5 e doses do coagulante entre 13 e 18 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 4 e pH entre 7,0 e 8,0 e doses do coagulante entre 18 e 31 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 5.

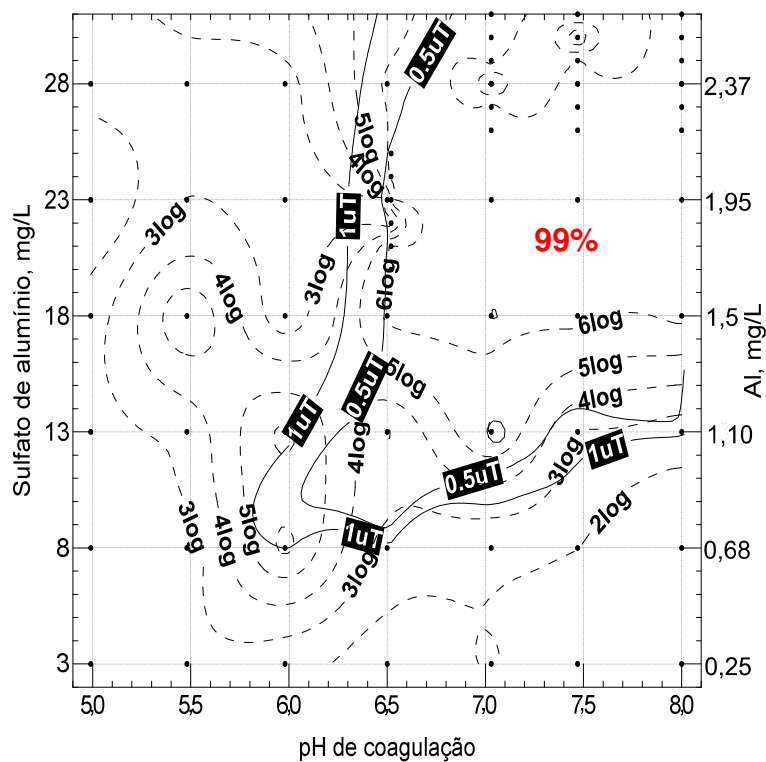
Quanto a *M. aeruginosa*, os diagrama mostrados na Figura I.14 mostram uma região de elevada remoção, superior a 5 log entre pH 6,5 e 7,5 e dose de coagulante entre 18 e 29 mg L<sup>-1</sup> no Ensaio 4. No Ensaio 5 as maiores remoções foram observadas em pH 6,5 e dose de 20 mg L<sup>-1</sup>. Outra faixa de remoção similar foi observada em pH 7,5 e dose de coagulante entre 29 e 31 mg L<sup>-1</sup>.

A Figura I.15 mostra os diagramas de remoção do total de células ao final das etapas do tratamento. A melhor eficiência foi conseguida em pH 7,0 e doses entre 26 e 29 mg L<sup>-1</sup>, com remoção superior a 5 log no Ensaio 4. Já no Ensaio 5 a maior eficiência de remoção foi conseguida somente em doses de coagulante entre 28 e 31 mg L<sup>-1</sup> e pH entre 7,0 e 8,0. Foram encontradas concentrações e variações muito elevadas de células das duas espécies na água filtrada, que quando não assumiram 'valores nulos', variaram de 8,6 x 10<sup>1</sup> a 9,4 x 10<sup>5</sup> cél. mL<sup>-1</sup>, para o total de células; de 7,8 x 10<sup>1</sup> a 5,6 x 10<sup>5</sup> cél. mL<sup>-1</sup>, somente para as células de *M. aeruginosa*; e de 5,2 x 10<sup>2</sup> a 5,8 x 10<sup>5</sup> cél. mL<sup>-1</sup>, somente de células de *C. raciborskii*. Uma faixa em que se obteve a melhor remoção das duas espécies ocorreu em

torno do pH 6,5 a 7,5 e doses de sulfato de alumínio de 8 a 20 mg L<sup>-1</sup> (Figuras I.13 e I.14).

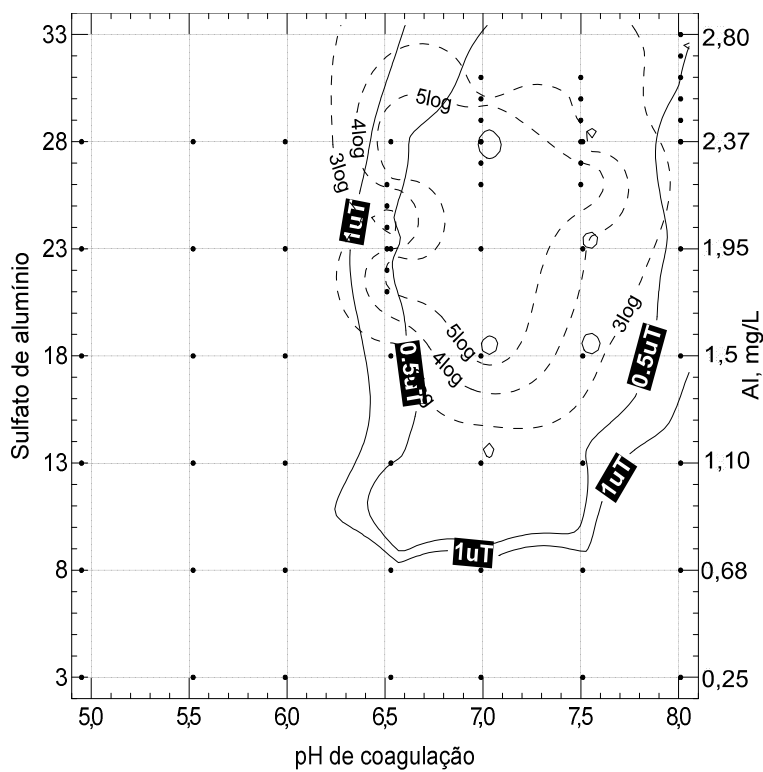


(Ensaio 4)

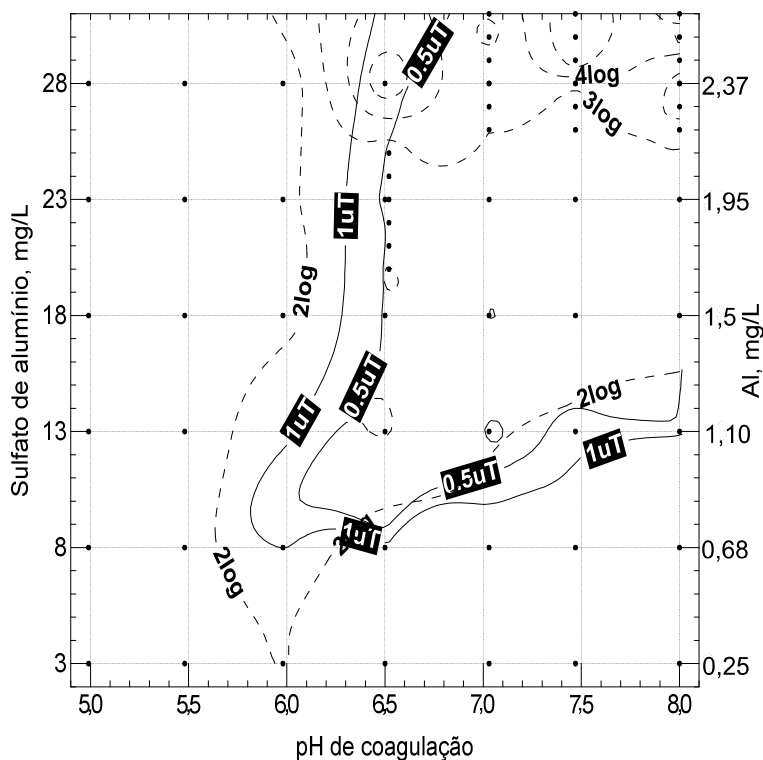


(Ensaio 5)

Figura I.13 – Diagramas de coagulação contendo curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *C. raciborskii* após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*. Valores percentuais indicam a remoção mínima de turbidez naquela região.

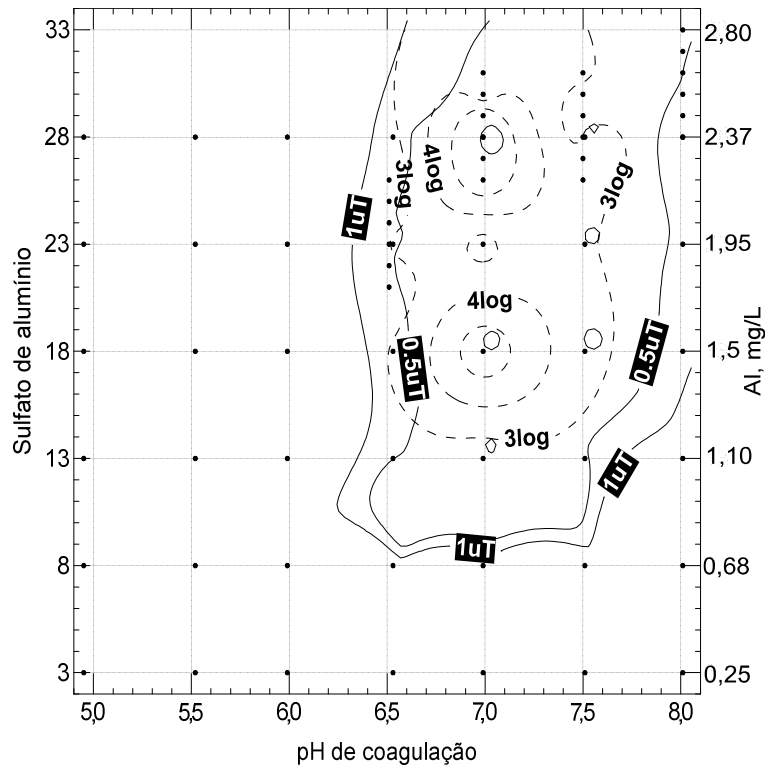


(Ensaio 4)

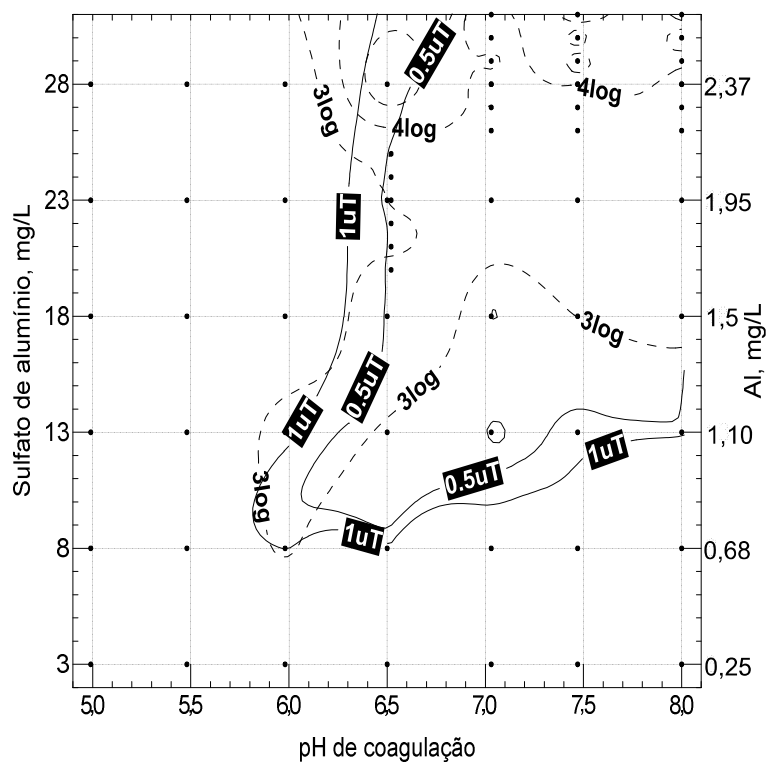


(Ensaio 5)

Figura I.14 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *M. aeruginosa* após floculação, sedimentação e filtração ensaio com *C. raciborskii + M. aeruginosa*.



(Ensaio 4)



(Ensaio 5)

Figura I.15 – Diagramas de coagulação com curvas de mesma turbidez remanescente e remoção logarítmica de células de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* após a floculação, sedimentação e filtração em ensaio com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*.

Percebe-se novamente similaridade entre as eficiências de remoção de turbidez e de células de *M. aeruginosa* após a floculação e sedimentação, o que se confirma pela correlação significativa entre essas duas variáveis (Tabelas I.10 e I.11). Após todas as etapas do tratamento avaliadas observou-se elevada correlação, principalmente entre turbidez e células de *M. aeruginosa*, indicando que ao se remover a turbidez também se estava removendo as células dessa espécie. Já em relação a *C. raciborskii*, a correlação foi menor que a observada para *M. aeruginosa*. Um comportamento similar pode ser observado nas Tabelas I.12 e I.13, que mostram a correlação entre turbidez remanescente e contagem de células após as etapas do tratamento. A correlação entre turbidez e contagem de células de *M. aeruginosa* foi elevada no Ensaio 4, já em relação a *C. raciborskii* essa correlação foi mais baixa. No Ensaio 5 essa correlação não foi tão acentuada quanto no Ensaio 4, mas novamente *M. aeruginosa* apresentou uma maior correlação que *C. raciborskii* entre turbidez e contagem de células.

Tanto as correlações entre eficiência de remoção de células e de turbidez quanto turbidez remanescente e células remanescentes foram mais elevadas em relação às células de *M. aeruginosa*, resultado similar ao observado nos ensaios com cada espécie separadamente, sendo que para a água filtrada a correlação com células de *C. raciborskii* foi significativa, porém com valores mais baixos que os observados para *M. aeruginosa* (Tabela I.10 e I.11).

Tabela I.10 – Correlação entre remoção de turbidez e remoção de células no Ensaio 4.

Parâmetro	Ensaio 4					
	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total
	Floc. + Sed.*			Floc. + Sed. + Filt**		
Observações (pares)	66	66	66	66	66	66
r	0,82	0,63	0,85	0,91	0,58	0,84
r <sup>2</sup>	0,67	0,39	0,73	0,84	0,33	0,70
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

Tabela I.11 – Correlação entre remoção turbidez e remoção de células no Ensaio 5.

Ensaio 5						
	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total
Parâmetro	Floc. + Sed.*			Floc. + Sed. + Filt**		
Observações (pares)	66	66	66	66	66	66
r	0,75	0,87	0,88	0,78	0,64	0,80
r <sup>2</sup>	0,55	0,75	0,78	0,60	0,40	0,64
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

Tabela I.12 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de células no Ensaio 4.

Ensaio 4						
	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total
Parâmetro	Floc. + Sed.*			Floc. + Sed. + Filt**		
Observações (pares)	66	66	66	66	66	66
r	0,87	0,75	0,88	0,91	0,53	0,83
r <sup>2</sup>	0,75	0,56	0,77	0,82	0,27	0,68
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

Tabela I.13 – Correlação entre turbidez remanescente e contagem de células no Ensaio 5.

Ensaio 5						
	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total	<i>M.aeruginosa</i>	<i>C. raciborskii</i>	Total
Parâmetro	Floc. + Sed.*			Floc. + Sed. + Filt**		
Observações (pares)	66	66	66	66	66	66
r	0,86	0,86	0,88	0,79	0,63	0,77
r <sup>2</sup>	0,74	0,74	0,77	0,62	0,39	0,58
Valor p	< 0,0001	< 0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

\*: Após floculação e sedimentação. \*\*: Após floculação, sedimentação e filtração.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os testes realizados em escala de bancada mostraram que em eventos de floração de *M. aeruginosa* e, ou de *C. raciborskii*, com concentração de células da ordem de 10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> células por mililitro, processos convencionais de tratamento de água por ciclo completo podem alcançar elevadas remoções de células de ambos os organismos. As remoções mais efetivas de células foram obtidas em faixas de pH entre 6,5 e

8,0 e doses de coagulante sulfato de alumínio entre 10 e 38 mg L<sup>-1</sup>, onde os mecanismos de coagulação atuantes são o de varredura e da combinação de adsorção-neutralização de cargas e varredura. Os diagramas de coagulação mostraram ainda importantes diferenças nos processos de remoção de *M. aeruginosa* e de *C. raciborskii*. A filtração se mostrou uma barreira mais eficaz na remoção de células de *C. raciborskii* em comparação à sedimentação, enquanto *M. aeruginosa* apresentou remoções similares após as etapas de sedimentação e de filtração. Sob as condições desses experimentos, com concentrações iniciais de até 10<sup>6</sup> células por mililitro, mesmo remoções da ordem de quatro unidades logarítmicas ainda podem resultar em números relativamente elevados de células no efluente filtrado, o qual receberia, na sequência, desinfecção. Foi observada também correlação entre remoção de turbidez e de células, com um coeficiente de correlação acima de 0,58 e chegando a 0,97 para as duas espécies estudadas, mas nesse caso, em muitas das amostras analisadas, o principal contribuinte para a turbidez da água era o próprio inóculo de cianobactérias.

## **CAPÍTULO II – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS POR MEIO DE TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA – ENSAIOS EM ESCALA PILOTO**

### **RESUMO**

No presente capítulo são apresentados os resultados de ensaios de inoculação de células de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 e *Cylindrospermopsis raciborskii* T3 em uma estação de tratamento de água em escala piloto, com o objetivo de avaliar o potencial do tratamento convencional na remoção de células e na liberação de cianotoxinas, simulando situações de floração no manancial de abastecimento ( $\approx 10^5$  células por mililitro), utilizando como coagulante sulfato de alumínio. A remoção média de células de *M. aeruginosa* alcançou no máximo 3 unidades logarítmicas, resultando em concentrações no efluente filtrado de  $10^2$  a  $10^3$  células por mililitro. As remoções de células de *M. aeruginosa* e de partículas de 3-7 $\mu$ m mostraram-se correlacionadas, mas esses dois parâmetros nem sempre se apresentaram em valores absolutos próximos. Já as células de *C. raciborskii* foram removidas até valores não detectáveis em todos os ensaios realizados, sendo que a filtração foi a principal responsável pela remoção das células dessa espécie.

### **INTRODUÇÃO**

Um dos impactos da atividade humana nos ecossistemas aquáticos é a introdução excessiva de nutrientes e, conseqüentemente, a ocorrência de processos de eutrofização, caracterizados pelo aumento da produtividade primária e, eventualmente, pela floração de microalgas e cianobactérias. A principal preocupação quanto à presença das cianobactérias é sua capacidade de produzir e liberar metabólitos tóxicos (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana. De posse de tal constatação, torna-se crucial que se investigue o potencial da técnica de tratamento empregada para a remoção desses organismos quando o manancial de abastecimento

apresenta condições favoráveis ao seu desenvolvimento ou histórico de sua ocorrência.

Nesse sentido, a efetividade dos processos de tratamento de água depende de sua capacidade de remover células, não promover sua lise e de remover cianotoxinas. Reconhecidamente, microalgas e cianobactérias podem ser desestabilizadas, floculadas e filtradas. Todavia, por causa da grande variedade de organismos, não é possível abordar o problema de forma genérica (Bernhardt e Clasen, 1994). Por exemplo, o controle dos mecanismos de coagulação pode ser um fator importante. Na sequência do tratamento, a literatura registra informações não conclusivas sobre a eficiência comparativa da sedimentação ou flotação (Edzwald e Wingler, 1990; Vlaski et al., 1996). Também devido à ocorrência de organismos diversos, vários esforços têm sido direcionados para a pesquisa de etapas combinadas de filtração (Carvalho *et al.*, 2001, Sá *et al.*, 2003; Kuroda e Di Bernardo, 2005).

Outro aspecto ainda controverso é se os processos convencionais de tratamento são capazes de remover cianobactérias sem provocar a lise celular (Chow *et al.*, 1999). Outros trabalhos dão conta ainda de que células depositadas no lodo de decantadores podem liberar toxinas (Drikas *et al.*, 2001; Oliveira, 2005) além do que o processo de desinfecção pode provocar a lise de células que passem pelos filtros.

## **OBJETIVOS**

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial de remoção de células das cianobactérias *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* em processos convencionais de tratamento, simulando eventos de floração e de liberação ou de remoção de cianotoxinas (microcistina e saxitoxinas) ao longo dos processos unitários de tratamento em ciclo completo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

A Figura II.1 mostra o esquema experimental seguido para o presente capítulo, com inoculações de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* em escala piloto.

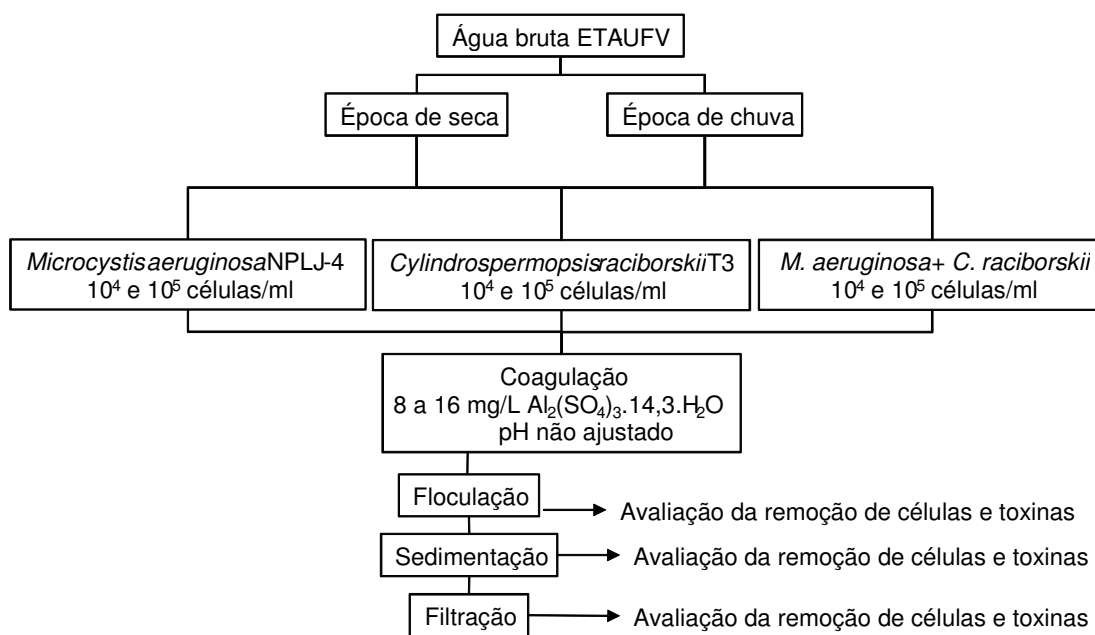


Figura II.1 – Esquema do procedimento experimental.

### Ensaio em Estação de Tratamento de Água (ETA) em escala piloto

Previamente a cada ensaio foram realizados ensaios de tratabilidade em escala de bancada utilizando-se as mesmas condições hidráulicas e de concentração de cianobactérias utilizadas na ETA piloto, para definição da dose do coagulante a ser utilizada.

Os experimentos piloto foram conduzidos nas dependências da ETA-UFV, que é suprida por um manancial superficial, o Ribeirão São Bartolomeu, cuja vazão aproximada é de 100 e 200 L s<sup>-1</sup> em épocas de estiagem e chuvas, respectivamente, com dois represamentos consecutivos (reservatórios de acumulação) à montante do ponto de captação. A bacia de captação é desprotegida, com ocupação urbana crescente e atividades agropecuárias relativamente intensas. A ETA-UFV trata cerca de 50 L s<sup>-1</sup> com período de operação médio diário de oito horas, sendo empregado o tratamento em ciclo completo: coagulação com sulfato de alumínio líquido, mistura rápida hidráulica em calha Parshall, floculação hidráulica, decantador circular com alimentação central e fluxo radial (taxa de aplicação superficial de 20 m<sup>3</sup> m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>), dois filtros rápidos (taxa de filtração de 220 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e desinfecção com cloro gás.

A ETA piloto era alimentada com água do mesmo manancial de abastecimento, sem correção do pH, através de uma derivação instalada na tubulação de adução.

A ETA piloto era composta por um misturador rápido – um diafragma instalado na tubulação de entrada da ETA, flocculador hidráulico, decantador convencional de fluxo ascendente, filtro rápido descendente com camada simples de areia, um reservatório para inoculação de cianobactérias e uma caixa d'água de 5 m<sup>3</sup> para tratamento dos resíduos (Figuras II.2, II.3 e II.4). Nos experimentos de inoculação de cianobactérias foi aplicada uma vazão total de 0,378 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, correspondente à vazão da ETA piloto (0,36 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> = 0,10 L s<sup>-1</sup>) acrescida da vazão do inóculo (0,018 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> = 0,005 L s<sup>-1</sup>), o que corresponde a uma diluição contendo 5% de inóculo de cianobactérias e 95% de água bruta.

A água bruta era bombeada através de uma tubulação de PVC de 19,05 mm (3/4") de diâmetro para a entrada da ETA piloto, onde era misturada com o inóculo já diluído, que era bombeado de um reservatório e conduzido por meio de uma mangueira de 25,4 mm (1,0") de diâmetro. O coagulante sulfato de alumínio, fornecido na forma líquida, com especificação conforme descrito no capítulo I foi diluído a 0,5% (volume/volume) e aplicado por meio de uma mangueira de plástico utilizada em aplicações de soro por via endovenosa, com o respectivo controlador de gotejamento, imediatamente antes da mistura rápida, proporcionada pela redução da canalização de 19,05 mm para 12,7 mm, seguida por nova expansão da canalização para 19,05 mm (diafragma) (Figura II.2). O gradiente de velocidade da mistura rápida para a vazão utilizada durante os ensaios aqui descritos (0,105 L s<sup>-1</sup>) foi de 1.140 s<sup>-1</sup> (Freitas, 2007).

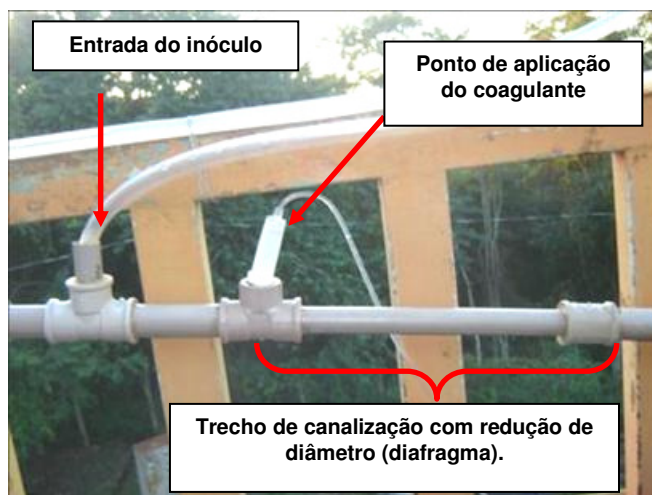


Figura II.2 – Detalhes dos pontos de mistura água bruta + inóculo e da aplicação e mistura do coagulante.



Figura II.3 – Vista lateral do floculador da ETA Piloto.



Figura II.4 – Vista parcial da ETA piloto, decantador, filtro e reservatório de inoculação de cianobactérias.

O floculador da ETA piloto (Figura II.3) foi dimensionado aos moldes da ETA-UFV (seis câmaras de floculação com passagens retangulares alternadas nos cantos superior direito e inferior esquerdo) e com base em ensaios de tratabilidade, de acordo com os seguintes parâmetros: tempo de floculação = 20 min.; gradientes de velocidade de floculação = 47 - 31 - 24 - 24 - 13 - 13 s<sup>-1</sup> (respectivamente, em cada uma das seis câmaras de floculação).

O decantador da ETA piloto (Figura II.4) possuía área superficial de 0,44 m<sup>2</sup> e profundidade de 3,30 m. Para a vazão de inoculação (0,105 L s<sup>-1</sup>) a taxa de aplicação superficial correspondeu a 20,62 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

O filtro da ETA piloto (Figura II.3) possui área filtrante de 0,04 m<sup>2</sup> e foi operado com taxa de filtração constante e carga hidráulica variável. A taxa de aplicação foi de 226,8 m.d<sup>-1</sup> para a vazão de 0,105 L s<sup>-1</sup>. Antecedendo cada ensaio na ETA piloto realizava-se a lavagem do filtro, iniciando-se assim uma nova carreira e garantindo a igualdade de condições entre os ensaios. As lavagens do filtro foram realizadas com velocidade ascensional de 0,8 m min<sup>-1</sup>, com um tempo de lavagem de aproximadamente 8 minutos, utilizando água tratada (clorada) proveniente do reservatório elevado da ETA UFV. As características do leito filtrante são expressas na Tabela II.1.

O reservatório para inoculação de cianobactérias apresentava altura útil de 1,2 m, área superficial de 0,3 m<sup>2</sup> e hélice acoplada a um motor, de forma a manter o inóculo em suspensão durante os ensaios. Em cada ensaio foram inoculados 36 L de cultura de células com concentração da ordem 10<sup>7</sup> células por mililitro, para a obtenção de concentração na água a ser tratada em torno de 10<sup>5</sup> células por mililitro. Os 36 L de cultura foram diluídos em 108 L de água bruta, com o intuito de obter vazão para inoculação de 5 mL s<sup>-1</sup>, mantida constante durante todo o ensaio.

Tabela II.1 – Características do leito filtrante da ETA piloto (Freitas, 2007).

Granulometria	Espessura (m)
Areia quartzosa, TEN. 0,4 a 0,42mm – C <sub>d</sub> ≤ 1,3	0,25
Seixo rolado de 1 a 2mm	0,06
Seixo rolado de 2 a 3mm	0,06
Seixo rolado de 3 a 6mm	0,08
Seixo rolado de 6 a 12mm	0,08
Seixo rolado de 12 a 19mm	0,08

TEN: tamanho efetivo nominal; C<sub>d</sub>: coeficiente de desuniformidade.

Cada ensaio de inoculação na ETA piloto durou cerca de sete horas, limitados pelo horário de funcionamento da ETA-UFV (adução de água bruta, servindo também a ETA piloto). A cada hora eram coletadas amostras da água bruta, do inóculo (cultura pura + água bruta, na proporção 1:3), da mistura (água bruta + inóculo), da água decantada e da água filtrada para análises de turbidez, cor e contagem de células. A cada hora eram também determinados o pH (água bruta, inóculo, mistura e filtrada) e a alcalinidade (água bruta, inóculo e mistura).

A cada 5 minutos, eram computados os valores de contagem de partículas (contador de partículas de processo, marca Hach, modelo 2200 PCX) para a água filtrada dentre as seguintes faixas de tamanho de partículas: 2 a 15 (variando a cada unidade), 20, 25, 30, 35, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 e 700 $\mu\text{m}$ . Também foram feitas leituras de turbidez da água filtrada a cada 5 minutos, em turbidímetro de processo, marca HACH modelo 1720E. As faixas de tamanho das partículas foram fixadas para facilitar comparações com o tamanho das células de *M. aeruginosa* (3,5 a 7  $\mu\text{m}$ ) e *C. raciborskii* (4 a 462  $\mu\text{m}$ ).

O cultivo das espécies de cianobactérias utilizadas foi descrito no capítulo I.

Para a contagem de células, foram coletados, com frequência horária, 1000 mL das amostras de água bruta, mistura (água bruta + inóculo), decantada e filtrada, sendo as amostras preservadas com lugol acético 0,5% (Bicudo e Menezes, 2006). As amostras preservadas foram submetidas a um processo de concentração e posteriormente de contagem de acordo com metodologia descrita no capítulo I.

### **Análise de cianotoxinas**

Para análise do potencial de liberação ou remoção de cianotoxinas (microcistina e/ou saxitoxinas), ao longo dos ensaios foram coletadas amostras compostas, sendo tomadas alíquotas de aproximadamente 150 mL por hora, das águas bruta, mistura, floculada, decantada e filtrada (coletada em dobro), sendo que em parte da água filtrada era posteriormente adicionado hipoclorito de cálcio, na dose de 1 mg L<sup>-1</sup> de cloro ativo, por 30

minutos, simulando condições de desinfecção. Após a coleta, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro AP 40 (Millipore), ou similar, e congeladas a -18°C.

Para análises de saxitoxinas, as amostras previamente filtradas foram concentradas por liofilização em um fator de 100 vezes, na Universidade Federal de Ouro Preto, sendo posteriormente enviadas à Universidade de Brasília (UnB), onde foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com derivatização pós-coluna e detecção de fluorescência. Foram avaliadas a presença de três variantes do grupo das saxitoxinas: saxitoxina (STX); neosaxitoxina (neoSTX); e decarbamoil saxitoxina (dcSTX), com os seguintes limites de detecção, considerando um volume de injeção de amostra de 100µL: 0,61 µg L<sup>-1</sup> para STX; 1,25 µg L<sup>-1</sup> para neoSTX; 0,66 µg L<sup>-1</sup> para dcSTX.

Para determinação da concentração de microcistinas solúveis, as amostras foram filtradas em membrana AP40 (Millipore), ou similar, e mantidas congeladas a -18°C até o momento da análise, que foi feita em microplacas por imunoenensaio enzimático (ELISA), marca Beacon®, (Saco, Maine, EUA), específico para microcistina. As leituras foram realizadas em leitora de microplacas Multiskan EX, marca Thermo Scientific (Waltham, Massachusetts, EUA) no Laboratório da Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados oito ensaios em escala piloto cujos parâmetros analisados estão descritos na Tabela II.2.

Tabela II.2 – Variáveis analisadas nos ensaios de inoculação de cianobactérias na ETA Piloto.

Ensaio	Cianobactéria	Contagem de partículas	Turbidez de processo	Toxinas
6	<i>C. raciborskii</i>	Sim	Sim	Não
7	<i>C. raciborskii</i>	Sim	Não	Sim
8	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Sim	Não
9	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Sim	Não
10	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Não	Sim
11	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Não	Sim
12	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Sim	Não
	+ <i>C. raciborskii</i>			
13	<i>M. aeruginosa</i>	Sim	Não	Sim
	+ <i>C. raciborskii</i>			

## Ensaio com *Cylindrospermopsis raciborskii*

Foram realizados dois ensaios com inoculação de *C. raciborskii* na ETA em escala piloto (Ensaio 6 e 7). As Tabelas II.3 e II.4 mostram os valores de turbidez, cor, alcalinidade, pH e concentração de células ao longo das carreiras de filtração nesses ensaios. As figuras com o comportamento dos dados constantes das tabelas são apresentadas no Anexo.

Tabela II.3 – Resultados do monitoramento do Ensaio 6 com inoculação de células de *C. raciborskii* na ETA piloto, concentração de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez (uT)	Bruta	69,4	67,2	67,9	66,8	68,3	69,7	69,9	69,2
	Inóculo	97,4	94,7	97,7	98,0	104	87,9	102	91,1
	Mistura	71,3	71,4	69,7	67,8	68,1	73,1	83,8	71,8
	Decantada	13,6	17,7	16,2	14,4	21,8	26,7	24,5	24,6
	Filtrada	0,87	0,60	0,50	0,46	2,06	7,79	4,37	3,61
Cor aparente (uH)	Bruta	170	150	160	160	180	200	200	260
	Inóculo	300	350	320	350	330	320	350	330
	Mistura	200	150	150	160	175	250	175	220
	Decantada	30	35	35	35	70	50	75	50
	Filtrada	5	5	5	5	5	27	5	8
Alcalinidade, mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	Bruta	22	21,12	24	21,12	21,12	24	21,12	20,16
	Inóculo	36	35,52	34,56	34,08	33,6	34,56	33,6	38,4
	Mistura	19,2	18,24	17,28	19,2	21,12	21,12	18,24	20,64
pH	Bruta	6,53	6,64	6,58	7,15	6,61	6,52	6,2	6,31
	Inóculo	7,47	7,42	7,34	8,5	8,22	8,26	8,02	8
	Mistura	6,77	6,47	6,85	6,55	6,62	6,72	6,96	6,7
	Filtrada	6,02	6,63	7,02	6,45	6,55	6,61	6,66	6,65
<i>C. raciborskii</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$2,3 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$3,8 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	$2,9 \times 10^6$	$2,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$
	Mistura	ND	$2,9 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$	$2,6 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	$4,3 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	$9,1 \times 10^3$
	Decantada	ND	ND	ND	ND	ND	$2,1 \times 10^4$	ND	ND
Filtrada	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

ND: não detectado.

O Ensaio 6 se deu com água bruta afluyente típica do período de chuvas, com turbidez elevada, variando de 67,2 a 69,9 uT. A concentração de células na água de estudo variou entre  $9,1 \times 10^3$  a  $2,9 \times 10^5$  células por

mililitro. No início do teste houve uma coleta sem que a vazão do inóculo estivesse regularizada, o que explica um valor não detectado nessa amostra.

Foi utilizada dose de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , baseado em ensaio de tratabilidade realizado imediatamente antes do início do ensaio, do coagulante sulfato de alumínio durante o ensaio na ETA piloto. A combinação de pH e dose de coagulante parece não ter favorecido a formação de flocos, comprometendo a eficiência da etapa da decantação. Essa dose foi insuficiente para a remoção eficiente da turbidez, fato evidenciado na Figura II.5, que mostra a evolução da turbidez e contagem de partículas na água filtrada durante a inoculação de *C. raciborskii* na ETA piloto. Notam-se valores crescentes de turbidez da água decantada entre 13,6 e 26,7 uT após decorridos 240 minutos, que é o tempo de detenção hidráulica (TDH) da ETA piloto. Como consequência, observa-se uma piora da qualidade da água filtrada, com turbidez crescente e elevação mais acentuada justamente após esse tempo.

A turbidez da água filtrada chegou a 7,8 uT após 300 minutos de ensaio. Esse pico estaria relacionado ao transpasse supostamente ocorrido no filtro após aproximadamente 240 minutos de ensaio, quando o contador de partículas de processo acusou um incremento da contagem de partículas na água filtrada em um intervalo de 5 minutos, passando de 205 a 854 partículas na faixa de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , de 41 a 126 partículas de 4 a 10  $\mu\text{m}$  e de 1,3 a 3,1 partículas de 11 a 20  $\mu\text{m}$ . As faixas acima de 4  $\mu\text{m}$  são as de esperada associação com as células de *C. raciborskii*, que por se apresentarem em filamentos podem variar de 4 a 462  $\mu\text{m}$ . Os resultados de contagem de partículas não se correlacionaram com a turbidez nem com células de *C. raciborskii*, uma vez que não foi observada a presença de células dessa espécie na água filtrada. Quanto à turbidez, houve melhor associação com partículas menores que 4  $\mu\text{m}$ , sendo as partículas nessa faixa de tamanho as principais responsáveis pela turbidez ( $r=0,60$ ;  $p<0,05$ ).

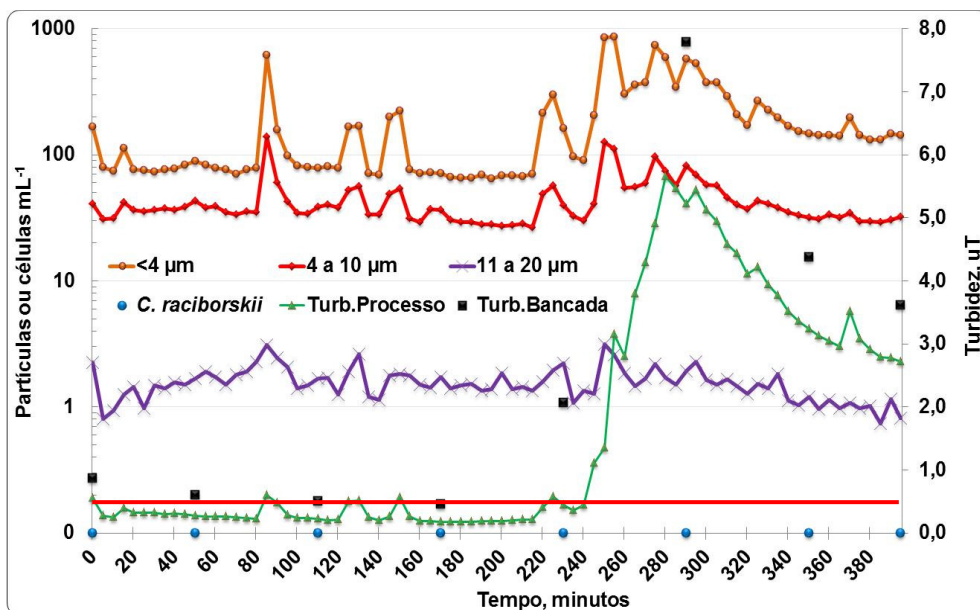


Figura II.5 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *C. raciborskii* na ETA piloto durante o Ensaio 6. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

O Ensaio 7 foi realizado com água típica do período de estiagem, com turbidez variando de 6,3 a 7,9 uT. A água de estudo (mistura) apresentou turbidez média de cerca de 20 uT. A concentração de células na água de estudo variou de  $7,8 \times 10^4$  a  $1,5 \times 10^5$  células por mililitro. O pH da água bruta durante os testes variou de 7,32 a 7,78 e o pH da água de estudo (mistura) variou de 6,84 a 7,30. Após a decantação, a turbidez foi sempre inferior a 3 uT e após a filtração foi menor que 1 uT, sendo que após 120 minutos de teste os valores ficaram em torno de 0,5 uT.

Tabela II.4 – Resultados do monitoramento do Ensaio 7 com inoculação de células de *C. raciborskii* na ETA piloto, concentração inicial de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez (uT)	Bruta	6,28	6,72	6,68	6,87	7,42	7,50	7,85	7,35
	Inóculo	184	170	159	167	158	194	193	188
	Mistura	14,5	14,2	13,1	15,3	18,5	21,2	17,9	15,7
	Decantada	1,37	1,08	2,06	1,93	1,66	2,27	1,85	2,44
	Filtrada	0,80	0,98	0,49	0,48	0,45	0,48	0,56	0,54
Cor aparente (uH)	Bruta	26	25	28	26	27	28	27	30
	Inóculo	300	250	350	350	235	250	250	250
	Mistura	40	33	50	35	46	35	35	40
	Decantada	2	2	5	5	5	5	5	5
	Filtrada	0	1	5	5	5	5	5	5
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Bruta	25,60	22,26	24,38	25,44	24,30	23,32	24,30	23,46
	Inóculo	42,40	43,46	45,58	46,64	46,64	47,70	51,90	32,64
	Mistura	28,62	21,20	22,26	20,14	19,08	18,02	21,20	18,36
pH	Bruta	7,78	7,56	7,76	7,65	7,54	7,65	7,32	7,44
	Inóculo	8,71	8,67	9,07	9,42	9,55	9,62	9,63	9,25
	Mistura	7,30	7,11	7,24	7,07	6,95	6,84	7,07	6,93
	Filtrada	7,33	7,46	7,19	7,18	7,17	7,00	7,05	6,96
<i>C. raciborskii</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$3,0 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$2,7 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	$3,8 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$
	Mistura	$1,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$7,8 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$9,1 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$
	Decantada	ND	ND	$2,0 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	$5,3 \times 10^3$	ND	ND	$2,0 \times 10^3$
Filtrada	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

ND:não detectado.

No Ensaio 7 foi utilizada uma dose de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do coagulante sulfato de alumínio durante o ensaio na ETA piloto. Na Figura II.5 é mostrado o comportamento da turbidez, contagem de partículas e contagem de células na água filtrada durante o Ensaio 7. Nota-se uma tendência de queda das variáveis turbidez e contagem de partículas, notadamente a partir de 120 minutos de experimento (Figura II.6). O número de partículas em todas as faixas de tamanho consideradas (menor que  $4 \mu\text{m}$ , entre  $4$  e  $10 \mu\text{m}$  e superior a  $11 \mu\text{m}$ ) foi maior no Ensaio 7 que no Ensaio 6, mesmo o primeiro apresentando turbidez da água filtrada menor que o segundo. As partículas menores que  $4 \mu\text{m}$  foram as que estiveram presentes em maior quantidade

em ambos os ensaios, em quantidades entre 4 e 8 vezes maiores que as partículas entre 4 e 10  $\mu\text{m}$ . Partículas maiores que 11  $\mu\text{m}$  estiveram presentes em quantidades parecidas nos dois ensaios, com valores menores que duas partículas por mililitro durante a carreira de filtração.

Após as etapas de floculação e sedimentação foi observada uma eficiência de remoção de células da ordem de 2 log e a filtração foi capaz de remover os filamentos de *C. raciborskii* até valores não detectáveis. Levando-se em consideração o limite de detecção da técnica de contagem utilizada, que nas condições de contagem utilizadas foi de  $1,25 \times 10^3$  células por mililitro. Uma vez que foi realizada a sedimentação das amostras, com fator de concentração em torno de 20 vezes nos ensaios na ETA em escala piloto, na prática, o limite de detecção está na faixa de 10 células por mililitro. Com base na concentração de células no início dos testes, da ordem de  $10^5$  células por mililitro (mistura), estima-se, portanto, uma remoção de pelo menos 4 unidades logarítmicas.

Durante a realização do Ensaio 7 o turbidímetro de processo estava inoperante, portanto não se tem a medida de turbidez a cada cinco minutos, somente os valores das análises de bancada, realizada a cada hora. Na Figura II.6 percebe-se que o maior número de partículas foi observado nas faixas de tamanho abaixo de 4  $\mu\text{m}$ , com valores de cerca de 1200 partículas por mililitro no início do ensaio e caindo abaixo de 200 partículas por mililitro no final do ensaio. As partículas de 4 a 10  $\mu\text{m}$  se apresentaram em uma ordem de grandeza de 10 vezes menores que as primeiras, e as partículas de 11 a 25  $\mu\text{m}$  estão em ordem de grandeza 10 vezes menor que as últimas. Em todas as faixas de tamanho foi observada uma queda das contagens ao longo do Ensaio 7.

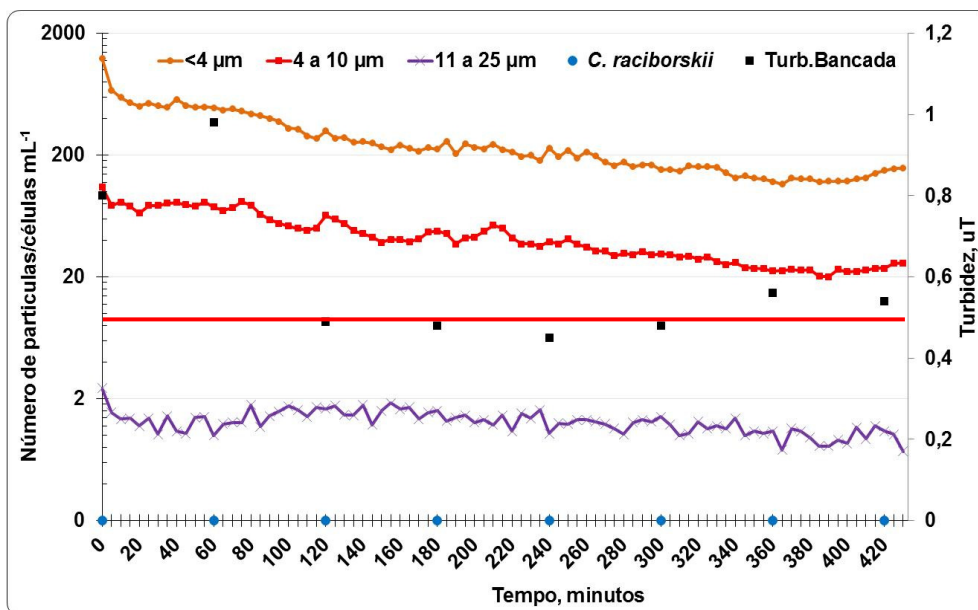


Figura II.6 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *C. raciborskii* na ETA piloto durante o Ensaio 7. A linha horizontal indica o limite de turbidez na água filtrada de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

Tanto no Ensaio 6 quanto no Ensaio 7 não foram encontradas células de *C. raciborskii* na água filtrada, porém como as foram na água decantada (até  $2,1 \times 10^4$  e  $5,3 \times 10^3$  células por mililitro nos Ensaios 6 e 7, respectivamente), a filtração parece ser uma barreira eficiente, senão a principal, na remoção de *C. raciborskii*. Devido às suas dimensões, os filamentos, mesmo partidos durante o processo de tratamento, como observado nos testes em escala de bancada e piloto, foram retidos eficientemente nos filtros, não sendo encontrada nenhuma célula dessa espécie na água filtrada nos dois experimentos. Esse rompimento pode liberar cianotoxinas na água, além do que os filamentos podem reduzir a duração da carreira de filtração.

### Análises de saxitoxinas

A cepa utilizada nos experimentos (*C. raciborskii* T3) é produtora de saxitoxinas. Na Tabela II.5 são mostrados os resultados de três variantes das saxitoxinas e também o valor de saxitoxinas totais, medidos durante o Ensaio 7 de inoculação na ETA piloto. Percebeu-se que a remoção de saxitoxinas totais foi limitada, de no máximo 29% nas operações unitárias de

tratamento de água. Todos os valores estiveram abaixo do que é recomendado pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) de 3,0 µg/L de equivalentes STX L<sup>-1</sup>. Houve na água filtrada liberação de toxinas, com aumento da concentração de saxitoxinas totais, possivelmente devido ao rompimento dos filamentos ao longo do processo de tratamento. É possível notar também que o cloro foi capaz de oxidar de forma eficaz as saxitoxinas, ao menos nos níveis aqui testados, removendo-as até valores não detectáveis. A dose de cloro utilizada foi de 1 mg L<sup>-1</sup> de cloro com tempo de contato de 30 minutos. O residual de cloro após a reação não foi medido, porém esse residual foi eliminado com a adição de 3 gotas de uma solução de tiosulfato de sódio 3%, quantidade suficiente para esse fim nas condições aqui testadas.

Tabela II.5 – Resultados das análises de saxitoxinas solúveis das amostras coletadas durante a inoculação de *C. raciborskii*, no Ensaio 7, em µg L<sup>-1</sup>.

Amostra	STX*	NeoSTX**	dcSTX***	Saxitoxinas totais	Remoção, %
Bruta	0,014	-	-	0,014	-
Mistura	0,0208	-	-	0,021	-
Floculada	0,0149	-	-	0,015	29
Decantada	-	-	0,0169	0,017	19
Filtrada	0,0245	-	-	0,025	-19
Clorada	ND	ND	ND	ND	100

\*: saxitoxina; \*\*: neo-saxitoxina; \*\*\*: decarbamoil saxitoxina.

### Ensaio com *Microcystis aeruginosa*

Foram realizados quatro ensaios com inoculação de *M. aeruginosa* na ETA em escala piloto (Ensaio 8, 9, 10 e 11). As combinações pH e dose do coagulante utilizadas, baseadas em ensaios de tratabilidade em escala de bancada nas condições dos testes aqui realizados, durante os ensaios de inoculação nos Ensaio 8; 9; 10 e 11 foram respectivamente: 7 e 12 mg L<sup>-1</sup>; 7 e 10 mg L<sup>-1</sup>; 7,5 e 8 mg L<sup>-1</sup> e 6,5 e 16 mg L<sup>-1</sup>.

Nas Tabelas II.6 a II.9 encontram-se os resultados das análises das amostras coletadas ao longo das carreiras de filtração durante os quatro ensaios. Durante os Ensaio 8, 9 e 10 a água bruta, típica de períodos de estiagem, apresentou turbidez variando de 6,2 a 9,8 uT e no Ensaio 11 a turbidez variou de 59 a 64 uT, valores típicos do período de chuvas.

Tabela II.6 – Resultados do monitoramento do Ensaio 8 com inoculação de células de *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez (uNT)	Bruta	9,12	9,11	9,35	9,72	9,11	9,82	9,16	9,13
	Inóculo	70,5	74,5	75,9	79	77,3	83,8	120	NC
	Mistura	12,6	13,8	14,5	14,6	14,4	15,4	17,7	9,85
	Decantada	3,04	2,45	5,40	5,71	4,88	4,05	3,54	3,75
	Filtrada	2,26	4,06	1,93	1,27	1,02	0,53	0,44	0,37
Cor aparente (uH)	Bruta	50	50	50	50	50	50	45	45
	Inóculo	210	310	310	300	350	310	340	NC
	Mistura	55	60	65	65	65	68	55	53
	Decantada	25	27	28	28	25	25	17	14
	Filtrada	12	13	10	8	6	5	5	5
Alcalinidade, (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Bruta	24,9	24	24,9	24,9	24,9	23,04	25,9	25,9
	Inóculo	37,44	35,52	34,56	35,52	36,48	34,56	38,4	NC
	Mistura	24	17,28	17,28	16,32	16,32	11,52	16,32	14,4
pH	Bruta	6,88	6,68	6,84	6,75	6,65	6,88	6,71	6,62
	Inóculo	9,98	10,09	10,03	9,84	10,21	10,23	10,1	NC
	Mistura	7,02	6,62	6,4	6,16	6,66	6,11	6,28	5,93
	Filtrada	6,96	6,86	7,04	6,89	N.A.	6,68	6,78	6,55
Células por mililitro ( <i>M. aeruginosa</i> )	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$3,7 \times 10^6$	$8,6 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$2,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$3,5 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	NC
	Mistura	$2,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$	$2,9 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$
	Decantada	$2,3 \times 10^2$	$1,6 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
Filtrada	ND	$2,8 \times 10^2$	$7,0 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$	

N.A.: não analisado; ND: não detectado.

Em geral, a água decantada apresentou boa qualidade em relação à turbidez, sempre menor que 6,5 uT, exceto no Ensaio 11, onde nas coletas realizadas nos tempos de 360 e 420 minutos ela foi superior a 8 uT. Esse aumento foi acompanhado pelo aumento da contagem de células de *M. aeruginosa* e por piora também na qualidade da água filtrada. (Tabela II.9).

Tabela II.7 – Resultados do monitoramento do Ensaio 9 com inoculação de células de *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez (uT)	Bruta	7,91	8,16	8,80	8,35	9,06	8,09	8,40	7,76
	Inóculo	77,8	82,1	78,3	78,6	79,4	77,6	81,5	82,1
	Mistura	11,8	12,3	12,7	12,7	12,8	14,9	12,0	11,5
	Decantada	1,53	3,80	4,40	6,51	5,87	5,66	5,70	6,04
	Filtrada	1,03	1,23	1,02	0,84	0,74	0,69	2,86	0,75
Cor aparente (uH)	Bruta	30	30	30	27	27	27	32	32
	Inóculo	250	300	250	400	250	280	250	250
	Mistura	45	40	40	50	60	50	50	50
	Decantada	5	10	10	20	20	25	22	23
	Filtrada	0	5	5	0	2	1	1	0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Bruta	24,90	25,40	25,44	25,44	6,57	25,40		21,20
	Inóculo	40,28	41,34	42,40	41,34	37,10	42,40	39,22	40,28
	Mistura	26,50	24,40	23,00	25,44	22,30	24,38	22,26	24,38
pH	Bruta	6,69	6,66	7,03	6,77	6,77	6,79	6,56	6,74
	Inóculo	8,80	8,78	9,18	9,15	9,31	9,03	8,80	8,66
	Mistura	6,95	7,08	6,72	6,72	6,75	6,61	6,94	7,03
	Filtrada	7,31	7,15	6,96	7,13	6,83	6,74	6,87	6,84
<i>M. aeruginosa</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NC
	Inóculo	$2,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$2,6 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^6$	NC
	Mistura	$3,8 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	$7,0 \times 10^4$	$8,8 \times 10^3$	$1,0 \times 10^5$	$3,9 \times 10^4$	$3,4 \times 10^4$	NC
	Decantada	$6,1 \times 10^2$	$6,0 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	$4,0 \times 10^4$	NC
Filtrada	$7,4 \times 10^2$	$3,0 \times 10^3$	$6,1 \times 10^3$	$5,6 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$	$5,4 \times 10^3$	$6,2 \times 10^4$	NC	

ND: não detectado; NC: não coletado

Nas Figuras II.6 a II.9 estão apresentadas a evolução da qualidade da água filtrada ao longo dos ensaios realizados, incluindo resultados de turbidez, medida em frequência horária em bancada e em turbidímetro de processo a cada 5 minutos; contagens de partículas, também em equipamento de processo e medida a cada 5 minutos (agrupadas nas seguintes faixas de tamanho: menor que 3 µm, de 3 a 7 µm, faixa de tamanho esperada para as células de *M. aeruginosa*, e de 8 µm ao limite encontrado em cada ensaio); e contagens de células de *M. aeruginosa*, em amostras coletadas em frequência horária.

Tabela II.8 – Resultados do monitoramento do Ensaio 10 com inoculação de células de *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez, uT	Bruta	6,90	6,16	6,19	6,19	6,68	7,88	6,61	6,78
	Inóculo	93,7	91,7	90,9	88,6	89,6	95,8	123	99,8
	Mistura	10,4	11,3	12,8	12,8	11,3	6,55	7,55	12,1
	Decantada	1,17	1,76	2,02	2,22	1,95	1,76	1,61	1,93
	Filtrada	1,39	1,04	0,86	0,96	0,74	0,67	0,59	0,60
Cor aparente (uH)	Bruta	27	27	NC	25	25	28	27	25
	Inóculo	270	250	NC	250	250	220	260	250
	Mistura	36	27	NC	30	35	35	33	30
	Decantada	6	5	NC	6	5	5	5	5
	Filtrada	5	5	2	5	5	5	3	4
Alcalinidade, (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Bruta	24,38	23,32	25,44	25,40	25,40	24,40	28,62	30,74
	Inóculo	46,64	40,28	42,40	44,52	45,58	45,32	44,52	51,94
	Mistura	23,32	24,38	21,20	21,20	21,20	30,74	23,72	26,50
pH	Bruta	7,73	7,64	7,45	7,45	7,45	7,32	7,35	7,62
	Inóculo	9,86	9,95	10,13	10,28	10,21	10,25	10,27	10,18
	Mistura	7,59	7,31	7,17	7,15	7,15	6,95	6,87	7,17
	Filtrada	7,48	7,32	7,31	7,07	7,07	7,09	7,06	7,02
<i>M. aeruginosa</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$2,2 \times 10^6$	$2,8 \times 10^6$	$4,9 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$5,9 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$3,3 \times 10^6$
	Mistura	$1,8 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	$3,8 \times 10^4$	$8,9 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$
	Decantada	$7,5 \times 10^2$	$1,7 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$
	Filtrada	$1,2 \times 10^2$	$5,7 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$4,6 \times 10^2$	$4,9 \times 10^2$	ND	$4,1 \times 10^2$

ND: não detectado; NC: não coletado.

Em todos os ensaios o comportamento das partículas menores que 3  $\mu\text{m}$  e entre 3 e 7  $\mu\text{m}$  foram muito parecidos, onde picos ou vales observados em uma faixa de tamanho também eram observados na outra faixa de tamanho. Nos quatro experimentos com *M. aeruginosa* a maior quantidade de partículas foi entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ , mas a ordem de grandeza em cada teste foi bastante variada. O Ensaio 11, onde foi observada a maior turbidez da água de estudo (mistura), não apresentou os maiores valores de contagem de partículas na água filtrada, provavelmente devido à maior eficiência de remoção das mesmas durante o tratamento, sendo os maiores valores observados no Ensaio 8. Partículas na faixa de tamanho de 3 a 7  $\mu\text{m}$

apresentaram valores da ordem de  $1,1 \times 10^4$  partículas por mililitro no Ensaio 8, sendo que ao longo do ensaio houve uma redução das mesmas até valores da ordem de  $1 \times 10^2$  partículas por mililitro. Já nos demais ensaios (9; 10 e 11) não foi observada essa tendência de queda ao longo do ensaio para partículas nessa faixa de tamanho.

Tabela II.9 – Resultados do monitoramento do Ensaio 11 com inoculação de células de *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez, uT	Bruta	64,4	61,0	63,1	60,2	63,7	62,2	61,9	58,8
	Inóculo	120	124	128	127	130	132	149	146
	Mistura	71,6	68,9	74,3	63,9	72,7	67,0	94,6	62,6
	Decantada	4,26	4,29	5,58	5,66	4,71	5,59	8,03	8,02
	Filtrada	1,94	0,88	0,74	0,59	0,33	0,27	2,96	2,04
Cor aparente (uH)	Bruta	250	250	250	250	200	200	250	250
	Inóculo	175	350	350	350	350	350	350	350
	Mistura	100	250	250	300	200	200	200	250
	Decantada	30	25	25	30	25	20	30	25
	Filtrada	5	5	5	15	5	5	5	5
Alcalinidade, (mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ )	Bruta	27,56	24,00	25,70	23,50	24,50	32,10	24,60	26,75
	Inóculo	52,43	50,30	49,90	48,70	46,90	53,50	48,15	51,36
	Mistura	22,47	18,20	16,10	15,30	16,30	18,20	16,05	17,12
pH	Bruta	7,20	7,13	6,90	7,23	6,71	7,04	7,05	7,03
	Inóculo	8,85	8,99	8,68	9,25	9,33	9,06	9,36	9,01
	Mistura	6,96	6,63	6,32	5,85	6,65	6,23	6,09	6,72
	Filtrada	7,36	7,13	6,93	5,59	6,64	6,49	6,08	6,66
<i>M. aeruginosa</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$3,0 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	$2,7 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
	Mistura	$5,6 \times 10^4$	$8,4 \times 10^4$	$1,7 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	$8,8 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$4,0 \times 10^4$
	Decantada	$1,3 \times 10^2$	$1,4 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$	$3,9 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$8,3 \times 10^3$
Filtrada	$2,0 \times 10^2$	$6,2 \times 10^1$	$5,5 \times 10^1$	$7,8 \times 10^1$	$3,4 \times 10^2$	$7,5 \times 10^2$	$6,3 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$	

ND: não detectado

Como já mencionado, partículas menores que  $3 \mu\text{m}$  apresentaram comportamento similar ao observado para a faixa de  $3$  a  $7 \mu\text{m}$ , diferindo na ordem de grandeza que estavam presentes. Partículas menores que  $3 \mu\text{m}$  estavam presentes em ordens de grandeza 2 a 5 vezes menor que as partículas na faixa de  $3$  a  $7 \mu\text{m}$ .

Partículas acima de 8 µm estiveram presentes sempre em valores menores que 100 partículas por mililitro, exceto no ensaio 8, que no início do ensaio estavam superiores a esse valor. Nos Ensaio 8, 9 e 10, as partículas nessa faixa de tamanho apresentaram tendência de queda ao longo do experimento, sendo que ao final a contagem foi menor que 10 partículas por mililitro. Apenas no Ensaio 11 a contagem de partículas ao final do experimento foi de cerca de 30 partículas por mililitro nessa faixa de tamanho (Figura II.10).

No Ensaio 8 (Figura II.7), a turbidez da água filtrada apresentou tendência decrescente ao longo da duração do experimento, assumindo valores mais baixos, menores que 1 uT e constantes depois de decorrido o tempo de detenção hidráulica até os filtros (240 min), sendo que após esse tempo a turbidez foi inferior a 0,5 uT. Essa foi também a tendência observada nas contagens de partículas: queda da contagem geral a partir de aproximadamente 100 minutos, em especial daquelas na faixa de tamanhos típicos de células de *M. aeruginosa* (3 a 7 µm), o que representa redução de cerca de 1 unidade logarítmica ( $10^3$  para  $10^2$  partículas por mililitro) ao final do ensaio. As partículas com faixa de tamanho entre 3 e 7 µm apresentaram comportamento similar ao descrito para partículas menores que 3 µm. Entretanto, as contagens de células, embora tenham demonstrado também tendência decrescente ao longo da carreira de filtração, revelaram valores superiores aos das contagens de partículas de 3-7 µm, chegando ao final do ensaio com valores da ordem de  $10^3$ - $10^4$  células por mililitro.

No Ensaio 9 (Figura II.8) nota-se também tendência decrescente da turbidez da água filtrada até aproximadamente 360 minutos da carreira de filtração. Nesse momento houve um incremento pontual na turbidez, acompanhado de picos também nas contagens de partículas e de contagem de células (ambas com incremento de cerca de 1 log), sugerindo a ocorrência de transpasse. Após esse pico, tanto a turbidez quanto a contagem de células e de partículas sofreram redução, voltando para valores próximos aos apresentados imediatamente antes desse evento. Entretanto, as contagens de células e de partículas de menor tamanho (< 3 µm, e 3-7 µm) não apresentaram tendência de queda ao longo da carreira de

filtração. Além disso, as contagens de células apresentaram valores absolutos sempre superiores a uma unidade logarítmica aos das contagens de partículas supostamente representativas do tamanho das células de *M. aeruginosa* (3 a 7  $\mu\text{m}$ ).

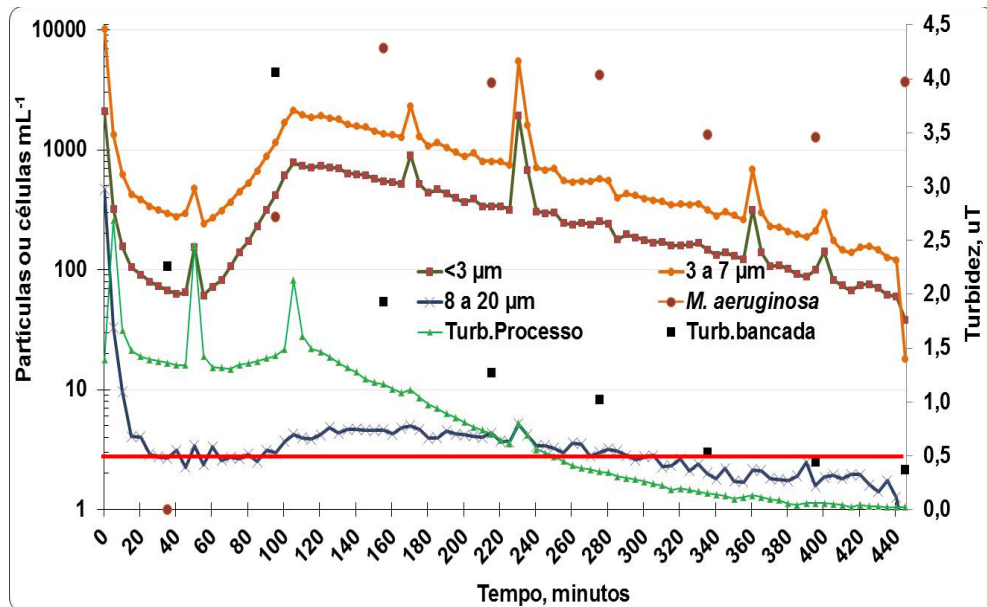


Figura II.7 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 8. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

O Ensaio 10 (Figura II.9) apresentou melhor qualidade da água filtrada, sendo que em boa parte do ensaio a turbidez da água filtrada permaneceu abaixo de 1 uT. Ainda que de forma menos acentuada, neste ensaio confirma-se a tendência dos anteriores de diminuição dos valores de turbidez e de contagens de partículas ao longo da carreira de filtração, porém sem o registro de ocorrência de picos eventuais. Nesse ensaio, as contagens de células e de partículas mostraram comportamento semelhante ao da turbidez e entre si. Adicionalmente, as contagens de células e de partículas de 3-7  $\mu\text{m}$  se deram em valores absolutos bem próximos.

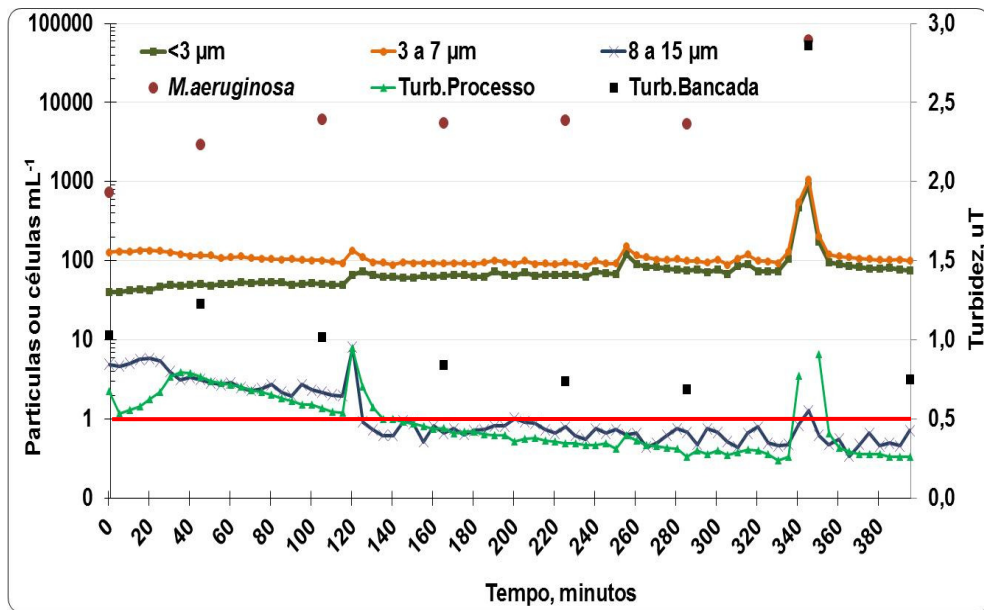


Figura II.8 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 9. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

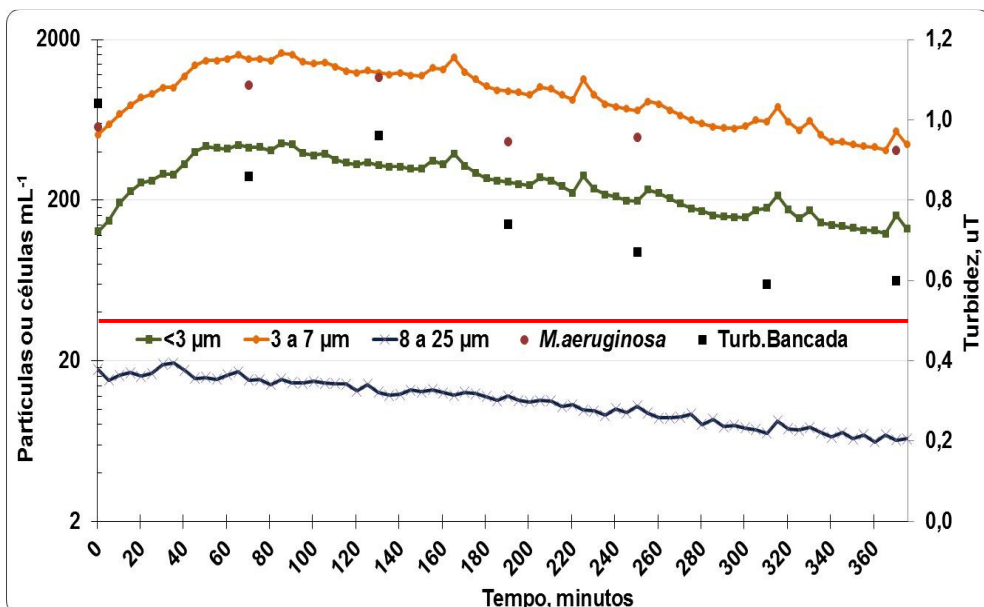


Figura II.9 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 10. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

O Ensaio 11 (Figura II.10) apresentou aumento da contagem de partículas menores que 3  $\mu\text{m}$  e entre 3 e 7  $\mu\text{m}$  após 320 minutos e permaneceu em valores mais elevados até o final do experimento, com 440 minutos. Esse aumento também foi observado na contagem de células (em torno de  $10^1$  a  $10^2$  células por mililitro até 300 minutos). Após esse tempo as contagens chegaram próximas a 7000 células por mililitro. Comportamento similar foi observado para turbidez, que apresentou tendência de queda até 300 minutos e após esse tempo chegou a até 3 uT, ultrapassando o valor limite da Portaria 2914 (Brasil, 2011), de 0,5 uT. Os resultados indicam que houve um transpasse após 320 minutos de duração da carreira de filtração. Esse resultado é similar ao observado no Ensaio 6 com *C. raciborskii*, onde também foi feito um experimento com água típica do período de chuvas e houve um trespasse após cerca de 240 minutos após o início do experimento. Já na água filtrada após o tempo de 320 minutos de Ensaio também foi observado um aumento na turbidez, contagem de partículas e contagem de células nesse mesmo momento. Os resultados parecem indicar que com a piora da qualidade da água decantada os filtros não foram capazes de absorver essa variação e foi produzida uma água filtrada que não atende a Portaria 2914 (Brasil, 2011) em relação à turbidez, que na água filtrada atingiu valores inferiores a 0,5 uT até o tempo de 320 minutos, tendo após esse tempo aumentado e chegado próxima a 3 uT.

A contagem de células de *M. aeruginosa* apresentou comportamento semelhante ao apresentado pela contagem de partículas na faixa de 3-7  $\mu\text{m}$ , com um elevado coeficiente de correlação nos dois últimos ensaios (r de Pearson de 0,50 e 0,99 nos ensaios 8 e 9 respectivamente,  $p < 0,05$ ). Nos Ensaios 10 e 11 o turbidímetro de processo estava inoperante e não foi avaliada a correlação entre essas variáveis.

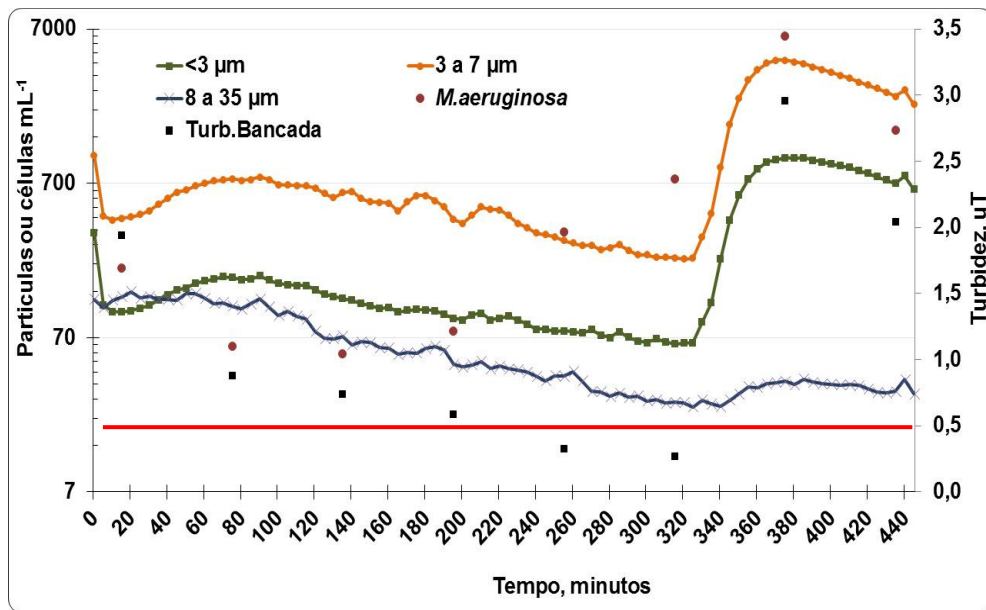


Figura II.10 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 11. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

Nas amostras de águas decantada e filtrada, células de *M. aeruginosa* foram detectadas com frequência e por vezes em elevadas concentrações, na ordem de  $10^3$ - $10^4$  células por mililitro e  $10^2$ - $10^3$  células por mililitro, respectivamente. Portanto, a remoção média de células de *M. aeruginosa*, nos Ensaio 8 e 10, alcançou cerca de uma unidade logarítmica ao longo da floculação e sedimentação e mais uma unidade logarítmica após a filtração, com remoção total de 2 unidades logarítmicas. Isso, em tese, seria suficiente para remoção 'total' de concentrações na água bruta em torno de  $10^2$  células por mililitro, muito abaixo do usualmente encontrado em florações.

No Ensaio 9 (Figura II.8) a contagem de células foi da ordem de  $10^3$  células por mililitro ao longo de todo o experimento, sendo que com 360 minutos foi observado um pico de contagem de células, turbidez e contagem de partículas, indicando um trespasse do filtro. Após esse pico os valores de contagem de partículas, de turbidez do processo e de turbidez de bancada voltaram aos valores anteriores. No citado pico a contagem de células foi de  $6,2 \times 10^4$  células por mililitro e a turbidez 2,9 uT.

## Análises de microcistina

As análises de microcistina foram realizadas somente nos Ensaio 10 e 11. Os resultados são mostrados na Tabela II.10. Na água bruta as análises indicaram teores de toxinas menores que o limite de detecção da metodologia utilizada ( $<0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Na água clorada, os valores ficaram abaixo do valor máximo permitido (VMP) na Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que é de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , correspondendo a uma remoção de 96% em relação à água filtrada. Na cloração foi utilizado  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cloro ativo por 30 minutos, a temperatura ambiente. No capítulo 4 o uso do cloro na remoção de microcistinas será discutido em mais detalhes. No Ensaio 11 foi observada uma remoção ao longo do tratamento convencional de 38% de microcistina, sendo a cloro nesse caso pouco eficiente, com microcistina após a cloração ainda superior ao VMP da Portaria 2914 (Brasil, 2011). Os testes aqui foram realizados nas mesmas condições, porém no Ensaio 11 a água bruta apresentou características típicas do período de chuvas e no Ensaio 10 era típica do período de estiagem. Observando as Figuras II.9 e II.10 (Ensaio 10 e 11, respectivamente), nota-se que no último houve um trespasse após 320 minutos de tratamento, aumentando a turbidez e o número de células da água filtrada. Como a cloração foi realizada sem a filtração da amostra, a dose de cloro utilizada pode ter sido insuficiente para degradar a toxina intracelular presente nas células após o trespasse.

Tabela II.10 – Concentrações de microcistina solúvel nos Ensaio 10 e 11.

Amostra	Microcistina, $\mu\text{g/L}$			
	Ensaio 10	Remoção, %	Ensaio 11	Remoção, %
Bruta	ND	-	ND	-
Mistura	3,27	-	3,72	-
Floculada	3,09	5,5	3,35	9,9
Decantada	2,76	16	2,42	35
Filtrada	2,43	26	2,31	38
Clorada	0,13	99,6	1,94	48

## Ensaio com *Microcystis aeruginosa* + *Cylindrospermopsis raciborskii*

Foram realizados dois ensaios com inoculação de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* na ETA em escala piloto (Ensaio 12 e 13). As Tabelas II.11 e II.12 mostram os valores de turbidez, cor, alcalinidade, pH e concentração

de células nesses ensaios. As Figuras com o comportamento dos dados constantes das Tabelas II.11 e II.12 podem ser vistos no Anexo.

As combinações pH e dose do coagulante utilizadas durante os ensaios de inoculação nos Ensaios 12 e 13 foram respectivamente: 6,8 e 12 mg L<sup>-1</sup>; 7,0 e 10 mg L<sup>-1</sup>, baseados em ensaios de tratabilidade em escala de bancada realizados previamente a cada ensaio. Em ambos os ensaios a água bruta afluyente à ETA UFV apresentava valores de turbidez típicos de períodos de estiagem, abaixo de 7 uT. Após a adição do inóculo com cianobactérias as águas de estudo (mistura) apresentaram valores de turbidez entre 6,7 e 19 uT.

A água decantada apresentou baixos valores de turbidez (< 5,4 uT), notadamente no Ensaio 13, permanecendo abaixo de 3 uT, com tendência de queda ao longo do Experimento no Ensaio 12 e manteve-se praticamente constante ao longo do Ensaio 13.

No Ensaio 12 a água filtrada só atingiu turbidez abaixo de 0,5 uT após 240 minutos (Figura II.11). Percebe-se tendência similar à da turbidez para a contagem de partículas, de relativa estabilidade após 120 minutos de experimento.

Quanto ao Ensaio 13, apesar de ter apresentado uma menor turbidez na água decantada que o Ensaio 12, a turbidez da água filtrada não ficou abaixo de 0,5 uT durante toda a carreira de filtração (Figura II.12).

No Ensaio 12 a contagem de partículas apresentou valores da ordem de 10<sup>2</sup> partículas por mililitro na faixa esperada para as células de *M. aeruginosa* (3 a 7µm), em média 1 log abaixo dos elevados valores encontrados nas contagens, que variaram entre 7,5 x 10<sup>2</sup> e 1,0 x 10<sup>4</sup> células por mililitro de *M. aeruginosa* na água filtrada. No Ensaio 13 a contagem de partículas foi superior à contagem de células, sendo que a contagem de células de *M. aeruginosa* foi da ordem de 10<sup>1</sup> a 10<sup>2</sup> células por mililitro e a de partículas entre 3 e 7 µm foi da ordem de 10<sup>2</sup> células por mililitro na maior parte do experimento.

Tabela II.11 – Resultados do monitoramento do Ensaio 12 com inoculação de células de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração total de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos						
		0	60	120	180	240	300	360
Turbidez (uNT)	Bruta	5,32	5,56	5,21	5,77	5,7	5,04	4,48
	Inóculo	102	98,3	99,6	103	104	127	104
	Mistura	9,38	9,82	9,35	9,3	10	6,7	8,74
	Decantada	5,36	4,8	4,21	4,82	4,16	3,46	3,68
	Filtrada	1,24	0,83	0,83	0,77	0,46	0,45	0,47
Cor aparente (uH)	Bruta	26	25	25	25	27	23	23
	Inóculo	270	350	280	350	325	400	400
	Mistura	65	46	40	48	47,5	40	37
	Decantada	30	15	18	20	17	15	17
	Filtrada	5	5	3	5	5	3	3
Alcalinidade, (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Bruta	26,5	25,44	25,44	27,5	26,5	27,6	25,4
	Inóculo	40,2	53	53	53	53	53	57,2
	Mistura	32,4	23,32	21,12	25,44	25,44	24,4	24,4
pH	Bruta	6,66	6,94	6,89	6,64	6,91	6,9	6,6
	Inóculo	8,06	8,26	8,6	8,91	9,07	9,6	8,42
	Mistura	6,89	6,81	6,76	6,82	6,78	6,71	6,9
	Filtrada	6,89	6,89	7,03	7,01	7,05	6,84	6,85
<i>C. raciborskii</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$2,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$3,4 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$
	Mistura	$9,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	$5,7 \times 10^4$	$9,7 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$
	Decantada	ND	$3,3 \times 10^4$	ND	$5,2 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$3,9 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$
<i>M. aeruginosa</i> , células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$1,7 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$1,1 \times 10^6$
	Mistura	$7,0 \times 10^4$	$7,2 \times 10^4$	$9,1 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$8,4 \times 10^4$	$5,8 \times 10^4$	$5,0 \times 10^4$
	Decantada	$4,2 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$
Total, células por mililitro	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$3,8 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	$3,9 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$3,9 \times 10^6$	$5,5 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$
	Mistura	$1,6 \times 10^5$	$9,7 \times 10^4$	$2,1 \times 10^5$	$9,2 \times 10^4$	$1,8 \times 10^5$	$9,6 \times 10^4$	$9,7 \times 10^4$
	Decantada	$4,2 \times 10^4$	$5,0 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$7,6 \times 10^4$	$5,0 \times 10^4$
	Filtrada	$7,5 \times 10^2$	$7,6 \times 10^2$	$1,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$

ND: não detectado.

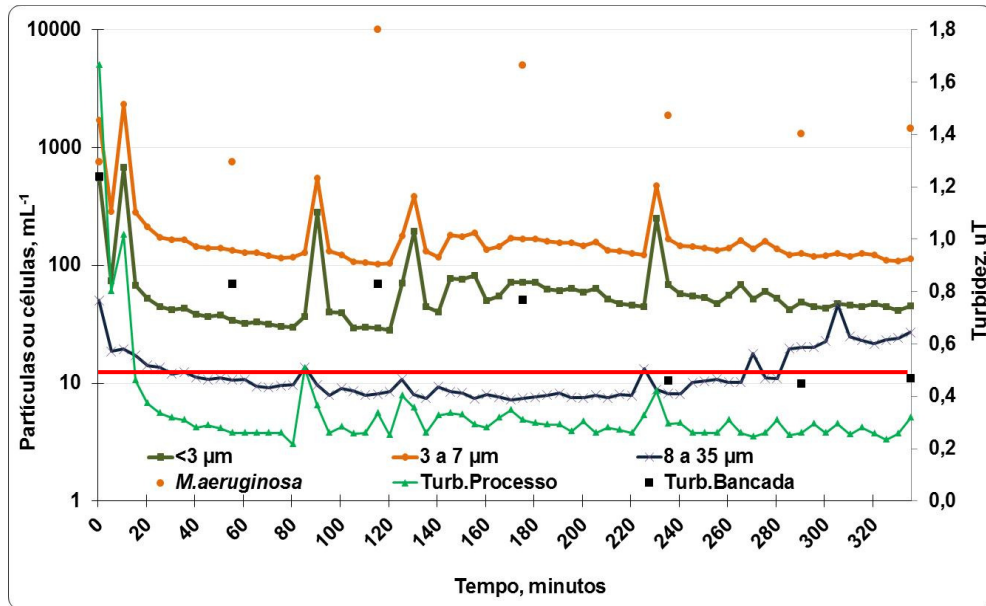


Figura II.11 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 12. A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

Nesses ensaios foi verificado, tal como nos Ensaios 8 a 11 realizados somente com *M. aeruginosa*, a presença de células de *M. aeruginosa* em concentrações que variaram de  $2,5 \times 10^1$  a  $1,0 \times 10^4$  células por mililitro na água filtrada. Os experimentos aqui realizados mostraram que sistemas convencionais de tratamento de água, operados nas condições aqui descritas, são capazes de remover células de *C. raciborskii* até valores não detectáveis, principalmente na etapa de filtração, mesmo que na água decantada haja a presença de células de até  $10^4$  células por mililitro. Quanto a *M. aeruginosa*, as remoções conseguidas foram menores que as de *C. raciborskii*, sendo encontradas células dessa espécie na água filtrada, com eficiência de tratamento em torno de 2 unidades logarítmicas na floculação e sedimentação e de 2 unidades logarítmicas após a filtração. O tratamento convencional foi efetivo na remoção de *C. raciborskii*, com remoções de no mínimo quatro unidades logarítmicas, considerando o limite de detecção da técnica de contagem. Quanto à remoção de *M. aeruginosa*, foi alcançada remoção de no máximo três unidades logarítmicas (Ensaios 11 e 13), sendo

que nos demais ensaios com essa espécie as remoções foram de uma a duas unidades logarítmicas.

Tabela II.12 – Resultados do monitoramento do Ensaio 13 com inoculação de células de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* na ETA piloto, concentração total de células da ordem de  $10^5$  células por mililitro.

Parâmetro	Amostra	Tempo do ensaio em minutos							
		0	60	120	180	240	300	360	420
Turbidez (uT)	Bruta	5,70	5,94	6,61	6,53	5,83	6,42	6,31	6,60
	Inóculo	62,0	58,3	59,1	63,1	60,7	69,2	80,6	94,6
	Mistura	6,70	10,5	16,5	19,3	9,50	11,1	11,2	9,27
	Decantada	2,67	2,46	2,38	2,16	2,10	2,24	1,84	2,70
	Filtrada	2,00	1,28	1,50	1,10	1,08	0,90	0,60	0,58
Cor aparente (uH)	Bruta	30	28	30	30	30	30	30	28
	Inóculo	320	350	350	350	350	350	350	340
	Mistura	34	75	75	100	75	75	50	65
	Decantada	28	28	28	20	23	20	20	21
	Filtrada	22	25	10	10	15	10	10	10
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Bruta	25,44	23,32	23,32	23,32	23,32	23,30	25,44	23,30
	Inóculo	40,28	42,40	40,28	41,34	41,34	40,28	41,34	41,34
	Mistura	20,14	23,32	23,32	19,09	21,20	23,32	21,20	19,08
pH	Bruta	7,26	7,40	7,20	7,28	7,00	7,47	7,39	7,16
	Inóculo	8,65	8,95	9,16	9,20	9,12	9,20	9,96	9,38
	Mistura	7,06	7,41	7,01	6,85	6,77	6,92	7,01	6,92
	Filtrada	7,21	7,45	7,29	7,39	7,39	6,99	7,14	7,21
Contagem células <i>M. aeruginosa</i> NPLJ-4 (células por mililitro)	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$1,0 \times 10^6$	$7,9 \times 10^5$	$8,8 \times 10^5$	$8,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	$8,6 \times 10^5$	$9,6 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$
	Mistura	$3,5 \times 10^4$	$9,2 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$	$7,9 \times 10^4$	$2,4 \times 10^3$	$4,9 \times 10^3$
	Decantada	$6,9 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$1,2 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$2,6 \times 10^4$	$2,1 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$
	Filtrada	$5,7 \times 10^1$	$5,7 \times 10^1$	$7,1 \times 10^1$	$9,3 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$6,6 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$
Contagem células <i>C. raciborskii</i> T3 (células por mililitro)	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$1,6 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
	Mistura	$1,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	Decantada	ND	ND	$8,6 \times 10^2$	$3,6 \times 10^3$	ND	$1,2 \times 10^3$	ND	$6,8 \times 10^3$
	Filtrada	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Contagem células total (células por mililitro)	Bruta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Inóculo	$2,6 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	$2,8 \times 10^6$	$3,3 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$
	Mistura	$1,7 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	$2,4 \times 10^5$	$2,3 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	Decantada	$6,9 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$2,7 \times 10^4$	$2,1 \times 10^3$	$1,0 \times 10^4$
	Filtrada	$5,7 \times 10^1$	$5,7 \times 10^1$	$7,1 \times 10^1$	$9,3 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$6,6 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$

ND.: não detectado

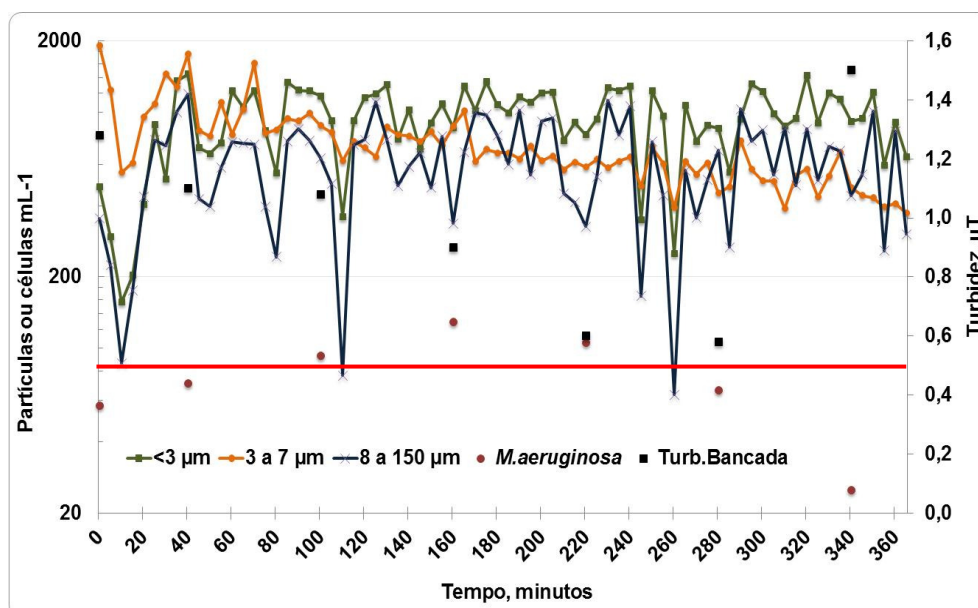


Figura II.12 – Evolução da turbidez e contagem de partículas em equipamento de processo; contagem de células; turbidez de bancada, na água filtrada durante a inoculação de *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* na ETA piloto ao longo do Ensaio 13. . A linha horizontal indica o limite de turbidez de acordo com a Portaria 2914 (Brasil, 2011).

### Análise de cianotoxinas

Resultados das análises de microcistina e saxitoxinas são mostrados na Tabela II.13. Houve uma remoção de microcistina ao longo do tratamento, chegando a 54% após a filtração. As concentrações iniciais de microcistina foram similares às observadas nos Ensaio 10 e 11, com valores pouco superiores a  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ . No caso das saxitoxinas, foi observado um aumento da concentração na água floculada em relação à mistura. Isso pode ser devido ao rompimento dos filamentos de *C. raciborskii* durante a mistura rápida, com liberação das toxinas para a água. Após esse aumento a concentração diminuiu ao longo das etapas do tratamento, atingindo valores não detectáveis após a cloração.

Tabela II.13 – Análises de toxinas solúveis (microcistina e saxitoxinas) no Ensaio 13, com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa*.

Amostra	Saxitoxinas totais, $\mu\text{g L}^{-1}$	Remoção, %	Microcistina, $\mu\text{g L}^{-1}$	Remoção, %
Bruta	0,016	-	N.D.	-
Mistura	0,012	-	3,25	-
Floculada	0,054	-350	3,24	0,3
Decantada	0,033	-175	1,78	45
Filtrada	0,023	-92	1,49	54
Clorada	N.D.	100	0,10	97

### Comparação dos resultados de escala de bancada x escala piloto

A Tabela II.14 apresenta os resultados comparativos de remoção de células nos ensaios em escala de bancada (Capítulo I) e em escala piloto (Capítulo II) em cada etapa do tratamento, para as duas espécies estudadas. É possível observar uma variação na eficiência de remoção de células, sendo que a remoção de células de *C. raciborskii* na filtração é muito mais efetiva que células de *M. aeruginosa*, com remoções da primeira até valores não detectáveis tanto em escala em bancada quanto em escala piloto, com remoções totais de 5 a 6 unidades logarítmicas.

No caso de *M. aeruginosa*, a remoção atingiu até 4 unidades logarítmicas em um ensaio na ETA piloto com água bruta típica do período chuvoso, sendo que na maior parte dos ensaios permaneceu entre 2 e 3 unidades logarítmicas. Em escala de bancada observou-se a remoção de até 5 unidades logarítmicas de células de *M. aeruginosa*, porém essa remoção foi conseguida em doses de coagulante e pH mais elevados que os utilizados em escala piloto.

Tabela II.14 – Comparação entre os resultados de remoção logarítmica de células nos ensaios em escala de bancada e escala piloto.

	Bancada			Piloto		
	Sedimentação	Filtração	Total	Sedimentação	Filtração	Total
<i>M. aeruginosa</i>	1 a 2	3 a 4	4 a 5	1 a 2	0 a 2	2 a 4
<i>C. raciborskii</i>	1	5	6	1 a 5	0 a 4	4 a 5
<i>C. raciborskii</i> + <i>M. aeruginosa</i>	1 a 2	3 a 4	5 a 6	0 a 3	0 a 2	1 a 4

Os ensaios realizados com a mistura das duas espécies apresentaram eficiências de remoção similares aos testes realizados com cada espécie individualmente.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os ensaios em escala piloto mostraram que a eficiência de remoção de *C. raciborskii* é nitidamente superior à de *M. aeruginosa*, tanto em ensaios com cada espécie separadamente quanto em ensaios com as duas espécies inoculadas simultaneamente. Os resultados indicam que a etapa principal na remoção de *C. raciborskii* é a filtração, enquanto que no caso de *M. aeruginosa* tanto a sedimentação quanto a filtração apresentaram remoções similares, de cerca de 1 a 1,5 log cada. Em todos os ensaios em escala piloto não foram observadas células de *C. raciborskii* na água filtrada, enquanto que as células de *M. aeruginosa* foram encontradas em valores da ordem de  $10^1$  a  $10^3$  células por mililitro. As maiores dimensões dos filamentos de *C. raciborskii* em relação às células de *M. aeruginosa* parece ser o principal fator que influencia na remoção da espécie filamentosa nos filtros. *M. aeruginosa*, nas condições desse trabalho, apresentava células individuais e não coloniais, que é a forma encontrada na natureza. Seu diâmetro reduzido, na faixa de 3 a 7  $\mu\text{m}$ , contribuiu para que sua eficiência de retenção nos filtros fosse inferior à de *C. raciborskii*. É importante ressaltar que o tamanho não é a única característica que influencia no processo de remoção nos filtros, sendo que a carga superficial também é um parâmetro muito importante no processo de filtração, mas que não foi avaliada.

Os resultados indicam também que se não houver lise celular as cianotoxinas intracelulares podem ser removidas eficientemente, através da remoção das células. Quanto à remoção de cianotoxinas solúveis, foi observada uma remoção limitada tanto de saxitoxinas quanto de microcistina, sendo necessário que essas toxinas sejam removidas posteriormente. Nas condições aqui testadas a cloração mostrou-se eficiente na remoção das duas cianotoxinas avaliadas, com remoções até valores não detectáveis no caso de saxitoxinas e até valores abaixo do permitido pela

legislação brasileira no caso das microcistinas. Em apenas um ensaio a degradação de microcistinas pelo cloro não foi eficiente, permanecendo em valor superior ao máximo permitido pela legislação.

O uso de contagem de partículas como parâmetro indicador da remoção de células de *M. aeruginosa* ainda merece investigações complementares uma vez que os resultados nem sempre se mostraram consistentes, tanto em termos de eficiência comparada de remoção, quanto de valores absolutos dos dois parâmetros.

Recomendam-se mais estudos com outras espécies de cianobactérias para avaliação da eficiência de remoção das mesmas e das suas toxinas em sistemas convencionais de tratamento de água.

### **CAPÍTULO III – POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE MICROCISTINA NO LODO DO DECANTADOR E NA ÁGUA DE LAVAGEM DE FILTROS**

#### **RESUMO**

As companhias de saneamento possuem grande preocupação com florações de cianobactérias tóxicas, pois a presença de toxinas na água pode representar um perigo à saúde da população consumidora. Mesmo sendo removidas eficientemente e sem danos durante o processo de tratamento convencional de água, as células de *Microcystis aeruginosa* ficam em grande parte retidas no lodo do decantador e nos filtros. Em diversas estações de tratamento de água no Brasil esse lodo permanece sem retirada por períodos de tempo que possibilitam a ocorrência de lise celular e liberação das toxinas na coluna de água. No presente capítulo, realizado em uma estação de tratamento de água em escala piloto e usando como coagulante sulfato de alumínio, foi observada a liberação de microcistina a valores acima de  $24 \mu\text{g L}^{-1}$  no lodo do decantador. A liberação de toxinas em patamares como esse é um fato que pode representar um perigo à população caso essa água seja consumida. Os dados mostram que os procedimentos operacionais mais adequados seriam a remoção constante do lodo do decantador e a lavagem diária dos filtros, alternativas que proporcionariam uma maior segurança em relação a não liberação de toxinas na água destinada ao consumo humano. Todavia, essa alternativa irá exigir um manejo adequado tanto do lodo quanto da água de lavagem de filtro contendo as células de *M. aeruginosa* durante episódios de florações.

#### **INTRODUÇÃO**

Apesar das células de cianobactérias poderem ser removidas eficientemente em sistemas convencionais de tratamento de água, esses sistemas não são efetivos na remoção de toxinas extracelulares. Nas doses de coagulante (sulfato de alumínio) geralmente adotadas nos tratamentos convencionais, as células de *Microcystis aeruginosa* não são danificadas no processo de coagulação-floculação (Chow et al., 1999; Drikas et al., 2001).

As células intactas se acumulam no lodo do decantador, onde ocorre inicialmente a liberação de toxinas e posteriormente a redução das mesmas (Drikas et al., 2001; Ermel, 2010). Em muitas estações de tratamento de água no Brasil esse lodo pode permanecer sem retirada por períodos de tempo mais do que suficiente para que ocorra a lise celular e liberação das toxinas na coluna de água. Poucos trabalhos têm sido realizados para avaliar qual é potencial de liberação de toxinas devido à lise de células de cianobactérias presentes no lodo e qual o potencial impacto que essa liberação pode trazer para a população consumidora dessa água, tendo em vista os parâmetros estabelecidos na Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011).

## **OBJETIVOS**

Os objetivos deste estudo foram avaliar o potencial de liberação de microcistinas no lodo do decantador e na água de lavagem de filtros, a partir de células de *Microcystis aeruginosa* retidas no decantador e nos filtros e responder quais são os ajustes possíveis de controle operacional em épocas de florações.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

A Figura III.1 mostra o esquema experimental seguido para o presente capítulo, com inoculações de *M. aeruginosa* em escala piloto.

### **Potencial de liberação de microcistina no lodo do decantador e na água de lavagem de filtros**

Nesses experimentos as células de *Microcystis aeruginosa* NPLJ-4 foram cultivadas e a contagem de células realizada conforme metodologias descritas no capítulo I.

Para a avaliação do potencial de liberação de microcistina em células de *M. aeruginosa* que ficaram retidas no decantador e nos filtros durante eventos de florações, foram realizadas inoculações na ETA em escala piloto, com concentrações de  $10^5$  células por mililitro. Os parâmetros hidráulicos utilizados e os experimentos na ETA piloto foram conduzidos de acordo com

a metodologia descrita no Capítulo II. A dose de sulfato de alumínio utilizada nos dois ensaios foi de  $12 \text{ mg L}^{-1}$ , baseado nos diagramas de coagulação dos Ensaios 2 e 3, apresentados no Capítulo I.

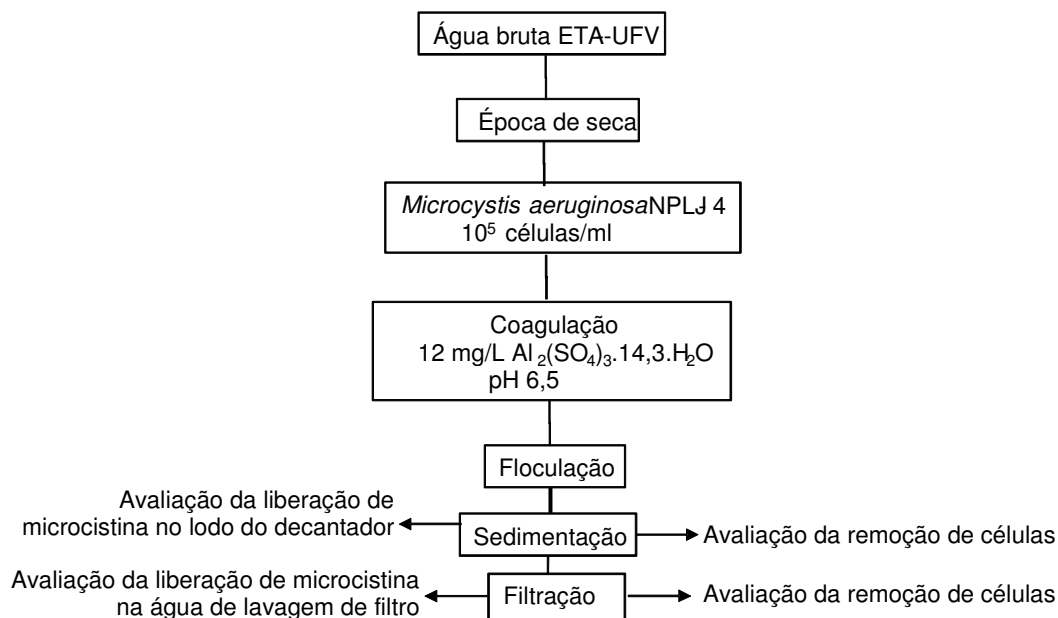


Figura III.1 – Esquema do procedimento experimental.

Previamente às inoculações, o decantador teve drenado seu conteúdo e foi lavado. Foram feitos dois ensaios e logo após a realização de cada foram coletados aproximadamente 10 L de amostra do lodo do decantador, através de um dreno de fundo. Quanto à água de lavagem de filtro (ALF), toda ela foi coletada. Após a coleta, alíquotas das amostras do lodo do decantador e da água de lavagem de filtro, previamente homogeneizadas, foram armazenadas em frascos de vidro lavados conforme metodologia descrita por Azevedo e Magalhães (2006), para realização dos experimentos.

Os frascos foram mantidos tampados e em repouso em um local escuro com temperatura controlada em  $23 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Nos dias 0, 1, 2, 3, 5, 6, 10, 13, 17, 19, 24, 25 e 37 foram coletadas alíquotas de 10 mL do sobrenadante, filtradas em filtro de seringa com membrana filtrante de polissulfona com poro de  $0,22 \text{ } \mu\text{m}$  e mantidas congeladas a  $-18 \text{ } ^\circ\text{C}$  até o momento da análise.

As análises de microcistinas foram feitas através de ensaio imunoadsorvente ligado à enzima (ELISA) em microplacas marca Beacon® (Saco, Maine, EUA) específicas para a determinação de microcistina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH e a turbidez da água de estudo (mistura) foram 6,5 e 14uT, respectivamente. A Tabela III.1 contém a contagem de células das amostras coletadas durante a realização dos experimentos na ETA piloto. A contagem de células no lodo apresentou valores relativamente próximos nos dois experimentos, enquanto que a contagem de células na água de lavagem de filtro foi 17,5 vezes maior no primeiro teste do que no segundo teste. A contagem de células tanto no lodo do decantador quanto na água de lavagem de filtros está relacionada à eficiência das etapas de decantação e filtração, sendo que no Ensaio 14, a eficiência da decantação foi de 93% e a eficiência da filtração foi de 86%, com uma eficiência total de remoção de células de 99,0% (2 unidades logarítmicas). No Ensaio 15, a eficiência da decantação foi de 96% e a eficiência da filtração foi de 97%, com uma eficiência total de remoção de células de 99,9% (3 unidades logarítmicas), que foram similares às eficiências de remoção observadas nos ensaios descritos nos Capítulos I e II com essa espécie.

Tabela III.1 – Contagem de células nas etapas ao longo do tratamento e nas amostras de lodo do decantador e água de lavagem de filtro (ALF).

Amostra	Ensaio 14*	Ensaio 15*
Mistura	$3,3 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$
Decantada	$2,3 \times 10^5$	$9,7 \times 10^3$
Filtrada	$3,2 \times 10^3$	$3,1 \times 10^2$
Lodo	$2,0 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6$
ALF	$6,1 \times 10^4$	$3,5 \times 10^3$

\*valores em células por mililitro.

A Figura III.2 apresenta as concentrações de microcistina encontradas nas amostras do lodo e da água de lavagem de filtro. Apesar das amostras terem sido coletadas até o 37° dia para análises de microcistina, são apresentados aqui os resultados somente até o 13° dia, uma vez que após esse tempo as concentrações de microcistina mantiveram-se constantes e

em valores baixos, menores que  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Observa-se que no início da coleta (dia 0) a concentração de microcistina foi elevada no sobrenadante das amostras do lodo do decantador e na ALF do ensaio 14, e aumentou até o terceiro dia. Após esse período, observou-se uma redução nos valores, sendo que após o décimo dia a concentração de microcistina no sobrenadante foi menor que  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  em todas as amostras coletadas, e inferior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que é de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Drikas et al. (2001) observaram que o número total de células reduziu-se a 50% do número inicial após dois dias, mas a liberação de toxinas iniciou-se imediatamente, alcançando o valor máximo após dois dias. A concentração de toxinas reduziu 80% após oito dias e as toxinas foram removidas completamente após 13 dias. Esses resultados foram similares aos observados no presente trabalho, onde a liberação de toxinas iniciou-se já no primeiro dia, sendo que sua concentração máxima foi observada no terceiro dia em ambos os experimentos, tanto para o lodo quanto para a água de lavagem de filtro. Em testes de jarros realizados com a inoculação de *M. aeruginosa* na densidade de células de  $10^6$  por mililitro, Ermel (2010) encontrou resultados similares, sendo que após o décimo dia foi observado a degradação total de microcistina.

O motivo da degradação das microcistina observada nesses experimentos não foi avaliado, mas há cinco vias propostas para a redução natural de microcistina (Tsuji et al., 2001): 1) diluição, 2) adsorção, 3) decomposição térmica auxiliada por temperatura e pH, 4) fotólise e 5) degradação biológica. De acordo com a metodologia utilizada nesse trabalho, as vias 1, 3 e 4 não parecem ser as atuantes. As duas vias que podem estar envolvidas na degradação observada a partir do quinto dia são a adsorção de microcistina ao sedimento e, ou a degradação biológica da mesma. Esta última hipótese foi testada por Chen et al. (2010), que avaliaram a biodegradação de microcistina em sedimentos de lagos sob condições anóxicas e observaram que após o segundo dia a remoção se inicia e que após o sexto dia ela é praticamente completa. Essa condição se assemelha à observada durante os experimentos realizados neste trabalho,

onde os frascos foram mantidos tampados e no escuro. Em corpos hídricos a biodegradação parece ser a via de degradação principal para eliminação de microcistina (Chen et al., 2008).

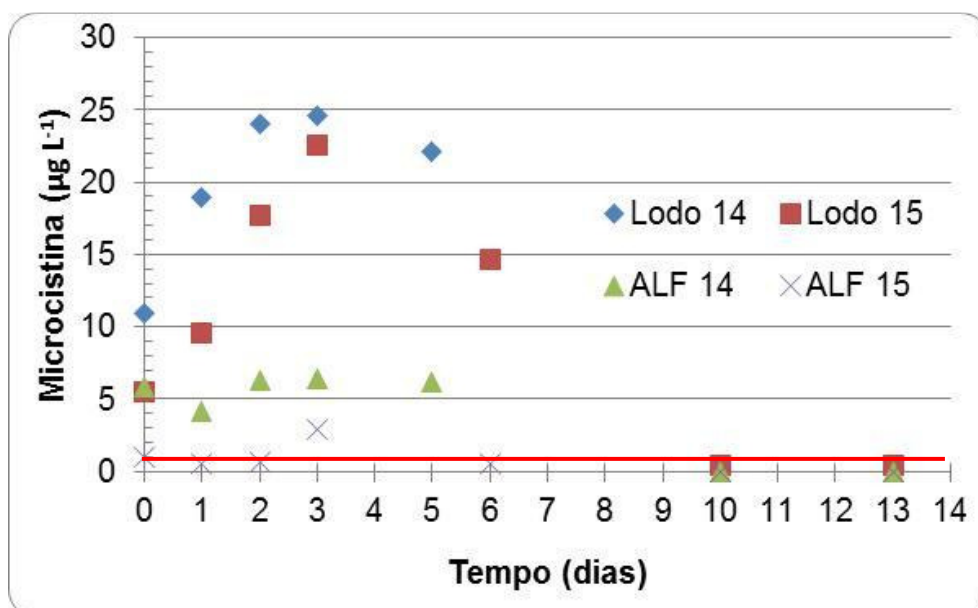


Figura III.2 – Concentração absoluta de microcistina ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no sobrenadante das amostras de lodo e da água de lavagem de filtro (ALF). A linha horizontal indica o valor máximo permitido de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido na Portaria 2914 (Brasil, 2011).

Na Figura III.3 é apresentada a concentração normalizada de microcistina (final/inicial). É possível observar um comportamento similar àquele observado na Figura III.2, com destaque para o comportamento no Lodo 15, onde a concentração final de microcistina atinge valores superiores a quatro vezes o valor inicial no terceiro dia. No Lodo 14, no terceiro dia observa-se um aumento superior a duas vezes o valor inicial. Em relação à água de lavagem de filtro, no Ensaio 14 a concentração no terceiro dia foi praticamente a mesma observada inicialmente, enquanto no Ensaio 15 a concentração de microcistina no terceiro dia foi cerca de 2,7 vezes maior que a inicial.

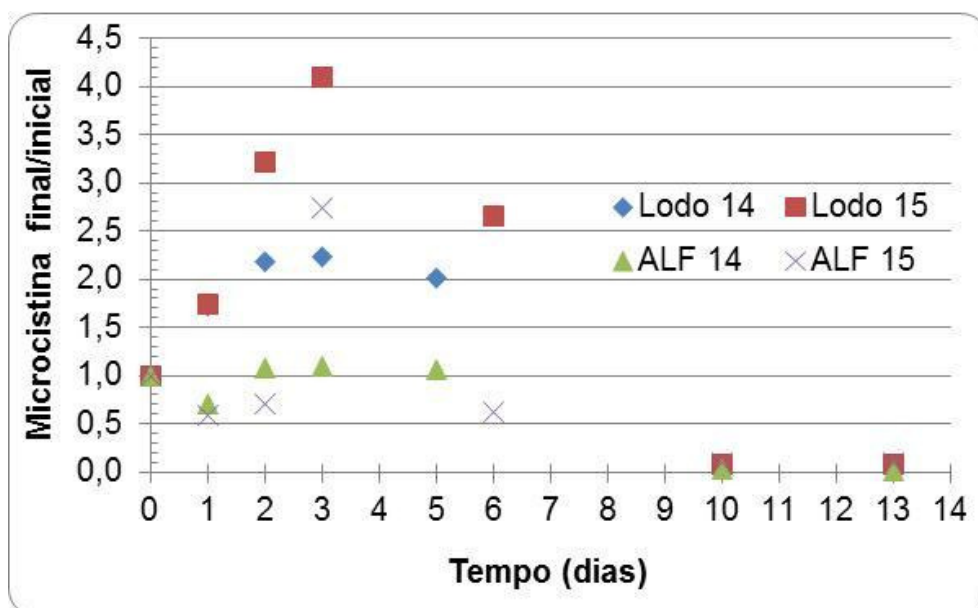


Figura III.3 – Concentração normalizada de microcistina (final/inicial) no sobrenadante das amostras de lodo e da água de lavagem de filtro (ALF).

Os resultados obtidos indicam que a liberação de microcistina ocorre a partir do primeiro dia, o que sugere que a remoção do lodo do decantador seja realizada continuamente, se possível através de raspagem de fundo ou de um dreno, para evitar que a lise das células e a liberação das toxinas na água ocorram dentro do decantador.

A lavagem do filtro pelo menos uma vez ao dia minimizaria os problemas de lise celular no leito filtrante. Tanto em relação ao lodo do decantador quanto à água de lavagem de filtro, deveria ser dado um destino final adequado para evitar que o problema seja apenas transferido da estação de tratamento de água para outro local.

Uma sugestão de gerenciamento desses resíduos seria armazená-los durante os episódios de florações, se possível com separação entre o lodo e a água de lavagem de filtros, devido principalmente à diferença entre seus teores de sólidos. Para o lodo, uma opção seria armazená-lo, por exemplo, em leitos de secagem, sem percolação no fundo, até a degradação da microcistina, para que após esse período seja efetuado seu descarte de forma segura do ponto de vista da presença de microcistina.

No caso da água de lavagem de filtros, devido ao menor teor de sólidos, essa opção não seria a mais recomendada. Uma sugestão seria o seu armazenamento em uma unidade de emergência, como um tanque pulmão, por exemplo.

Esses procedimentos operacionais, embora recomendados nas condições observadas durante esse procedimento, representam um aumento dos custos operacionais da ETA, fato que em muitas situações pode impedir sua execução.

## **CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

A morte das células de *M. aeruginosa* retidas no lodo do decantador e na água de lavagem de filtro durante o tratamento pode liberar microcistinas em sistemas de tratamento de água, desde o primeiro dia e cuja concentração atinge o pico no terceiro dia. Os resultados mostram que a limpeza contínua do lodo do decantador e a lavagem diária dos filtros seriam alternativas que proporcionariam maior segurança em relação a não liberação de toxinas na água destinada ao consumo humano. Porém, essa alternativa exige um manejo adequado tanto do lodo quanto da água de lavagem de filtro que tenham que ser descartados durante a ocorrência de episódios de florações no manancial de abastecimento, fato que acarreta um aumento dos custos operacionais, o que pode limitar sua execução.

## CAPÍTULO IV – USO DE CLORO E PROCESSOS OXIDATIVOS NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA

### RESUMO

A eficiência de diferentes processos oxidativos – tratamento com cloro, dióxido de cloro, ozônio, fotocátalise heterogênea e luz ultravioleta – na remoção de microcistina dissolvida em águas com diferentes características (água bruta e água filtrada) foi avaliada. O ozônio foi o oxidante mais eficiente, com remoções superiores a 99%, a um valor CT de 10,5 mg min L<sup>-1</sup>. O cloro apresentou remoções de 99% a um valor CT de 128 mg min L<sup>-1</sup>. Radiação ultravioleta e fotocátalise heterogênea apresentaram remoções similares em tempo de contato de 15 minutos, com remoção acima de 97%. O dióxido de cloro, dentre os oxidantes testados, foi o que apresentou a menor eficiência de remoção, atingindo remoções de até 89%, somente em valores CT elevados, acima 677 mg min L<sup>-1</sup>. Nos testes onde houve o uso de dióxido de cloro foi observada a presença de toxicidade aguda ao cladóceros *Daphnia similis*, com resultados preliminares sugerindo que o clorito, subproduto da degradação desse oxidante, fosse o agente responsável.

### INTRODUÇÃO

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água foi projetada há mais de 30 anos. Porém, desde o início de sua operação até os dias atuais surgiram diversos novos paradigmas que precisam ser avaliados, dentre eles a presença crescente de cianotoxinas. Sob essa nova perspectiva, dependendo dos níveis de poluição dos mananciais utilizados, os sistemas convencionais de tratamento de água, contemplando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção seriam insuficientes para tornar a água de qualidade segura para consumo humano (Ceballos et al., 2006). Como verificado no presente estudo, nos testes realizados em escala piloto (capítulo II), apesar de serem efetivos na remoção de células de cianobactérias, com remoções de até 5 unidades

logarítmicas (99,999%), os processos convencionais de tratamento de água foram pouco efetivos na remoção de toxinas dissolvidas, exceto a cloração, e mesmo esse tratamento não foi 100% eficiente.

Isso levou a comunidade científica a investigar novos processos tecnológicos para a remoção de cianotoxinas na água destinada ao consumo humano. O tratamento convencional, embora elimine células íntegras de cianobactérias, não é eficiente na remoção de cianotoxinas dissolvidas (Keijola et al., 1988; Drikas et al., 2001). Alguns processos físico-químicos são capazes de remover cianotoxinas dissolvidas, dentre eles a adsorção em carvão ativado (Huang et al., 2007), ultrafiltração e nanofiltração (Gijssbertsen-Abrahamse et al., 2006). Porém nesses processos não ocorre a destruição e sim a concentração das toxinas retiradas da água. Nesse contexto os processos oxidativos surgem como uma excelente alternativa, uma vez que são capazes de promover a oxidação das toxinas e não apenas transferi-las de fase. Processos oxidativos alternativos incluem o tratamento com dióxido de cloro ou ozônio, a fotocatálise heterogênea e a radiação ultravioleta.

A eficiência dos processos de oxidação na remoção de microcistinas depende da qualidade da água sendo tratada, especialmente no que se refere à concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). A dose de oxidante químico necessária para eliminar a toxicidade é proporcional ao nível de COD na água (Rositano et al., 2001). Há possibilidade de formação de produtos tóxicos durante a degradação oxidativa das microcistinas, dependendo da dose do oxidante e da natureza da matéria orgânica dissolvida na água, e, portanto, estudos pilotos devem ser realizados para avaliar a eficácia dos tratamentos alternativos para águas de qualidades diferentes (Rositano et al., 2001).

## **OBJETIVOS**

Este estudo objetivou comparar a eficiência do cloro, dióxido de cloro, ozônio, fotocatálise heterogênea e radiação ultravioleta para a eliminação de microcistina em águas com diferentes níveis de carbono orgânico dissolvido e avaliar se a degradação da microcistina pelos diferentes processos

oxidativos levou à formação de subprodutos tóxicos, através de testes de toxicidade aguda e crônica.

## MATERIAL E MÉTODOS

A Figura IV.1 mostra o esquema experimental seguido para o presente capítulo, com o uso de diferentes agentes oxidantes e processos oxidativos.

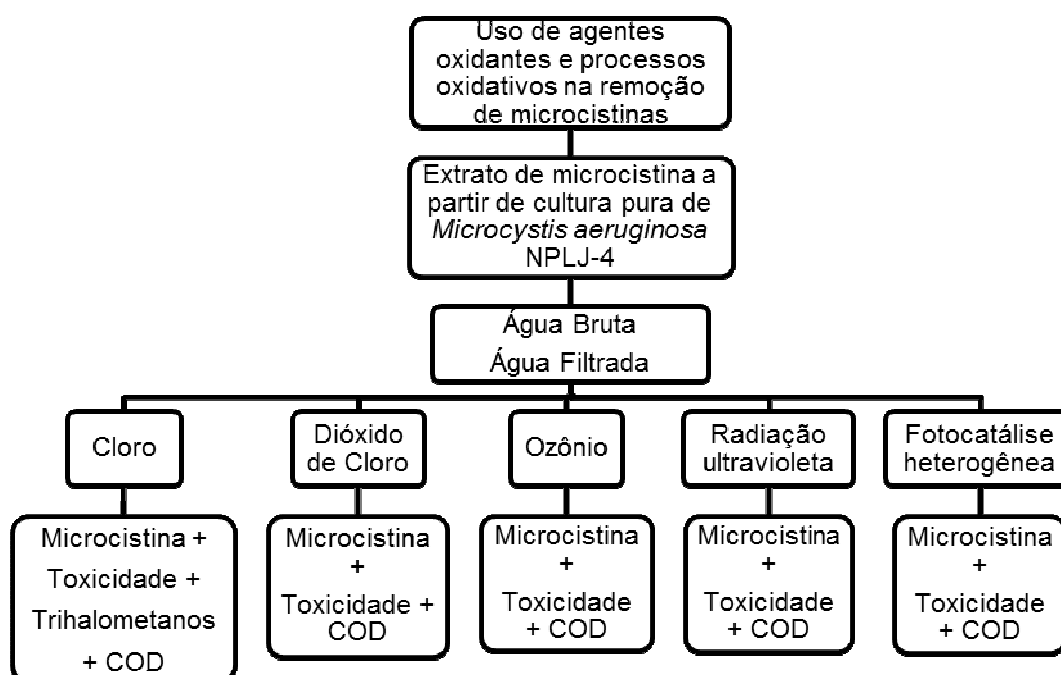


Figura IV.1 – Diagrama dos experimentos com oxidantes e processos oxidativos.

### Obtenção/preparo de extratos tóxicos de microcistinas

Amostras da cultura pura de *M. aeruginosa*, cultivadas conforme descrito no capítulo I, foram congeladas e descongeladas três vezes para rompimento das células e liberação da toxina. Depois desse choque térmico, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro AP-40 (Millipore) ou similar e, então, extraído em cartuchos de fase sólida (Strata C18-E, Phenomenex, São Paulo), conforme metodologia descrita por Azevedo e

Magalhães (2006). Após a extração e eluição com ácido trifluoroacético 0,1% em metanol 100%, o eluato (agora chamado extrato) foi evaporado sob fluxo de nitrogênio e ressuspendido em água deionizada para o volume inicial (após a eluição). O extrato de microcistina assim obtido foi utilizado para a realização dos experimentos em dois tipos de águas, água bruta do Ribeirão São Bartolomeu e água filtrada da ETA/UFV.

Foi analisada a concentração do extrato e o mesmo foi adicionado à água bruta e à água filtrada, para obter a concentração de microcistina desejada em cada experimento, baseadas em trabalho de Acero et al. (2005), que trabalharam com concentrações de microcistina-LR de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo a concentração inicialmente desejada de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , valores mais próximos aos observados nos capítulos 2 e 3. Para análise da concentração de microcistina do extrato o mesmo teve um fator de diluição de  $10^{-5}$  em água deionizada. Cabe ressaltar que devido à grande diluição utilizada houve dificuldade em se obter um valor idêntico em todos os testes, sendo que nem sempre a diluição baseado no valor obtido da concentração do extrato implicou nos valores desejados de microcistina. Apenas nos testes preliminares para avaliação dos diferentes oxidantes houve o uso de duas concentrações, com uma diferença de concentração aproximada de 10 vezes.

As águas contendo microcistina foram tratadas pelos diferentes processos oxidativos, detalhados em itens subsequentes, para avaliação do potencial de remoção de microcistina e da formação de subprodutos tóxicos.

A qualidade das águas utilizadas foi determinada pela quantificação de pH, turbidez, alcalinidade e cor aparente de acordo com os procedimentos da APHA (1998).

As análises de microcistinas foram feitas através de ensaio imunoadsorvente ligado à enzima (ELISA) em microplacas marca Beacon® (Saco, Maine, EUA) específicas para a determinação de microcistina. Previamente aos testes, as amostras foram filtradas em filtro de seringa com membrana de polissulfona de  $0,22 \mu\text{m}$  de poro.

## **Ensaio com cloro**

Uma solução estoque com aproximadamente 1000 mg L<sup>-1</sup> de cloro ativo foi preparada a partir do sal hipoclorito de cálcio comercial. A concentração da solução foi analisada pelo método DPD com kit comercial (Hach®, Loveland, Colorado, EUA) e a mesma então diluída até a concentração desejada.

Os testes foram realizados a 23±1 °C e sem ajuste do pH. Após a adição do cloro às águas de diferentes qualidades contendo microcistina, foram retiradas alíquotas nos tempos pré-determinados, sendo feita imediatamente a análise de cloro residual livre e adicionada quantidade estequiométrica de tiosulfato de sódio para eliminá-lo, para posterior análise de microcistina, trihalometanos, carbono orgânico dissolvido e toxicidade. As amostras, após a adição de tiosulfato de sódio, foram congeladas a -18 °C até o momento da análise.

## **Ensaio com dióxido de cloro**

Soluções de dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) foram preparadas a partir do gerador PURATE® (EKA Chemicals do Brasil), por absorção do ClO<sub>2</sub> gasoso gerado em água. Os testes de oxidação foram realizados sem correção do pH, à temperatura de 23±1 °C, em frascos de Erlenmeyer de 500 mL, mantidos sob agitação. O ClO<sub>2</sub> na solução original e seu residual foram quantificados pelo método DPD (método 10126, APHA, 1998) com kit comercial (Hach®, Loveland, Colorado, EUA). O residual de dióxido de cloro foi eliminado através da adição de quantidade estequiométrica de tiosulfato de sódio e as amostras mantidas congeladas a -18 °C para posterior análise de microcistina, toxicidade e subprodutos.

Os subprodutos residuais da desinfecção com dióxido de cloro, clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foram quantificados por cromatografia iônica, em cromatógrafo iônico (Dionex ICS-3000 DP), no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

## **Ensaio com ozônio**

Os testes com ozônio foram realizados à temperatura de 23±1 °C, sem correção do pH, em reatores verticais de vidro com capacidade de um litro,

dotado de um difusor na sua parte inferior (Figura IV.2). Foram utilizados 900 mL da amostra nos testes. O gerador de ozônio utilizado foi o modelo SG01A, Sumitomo Precision Products, Japão. Antes do início da adição de ozônio às amostras, quantificou-se a concentração de ozônio, pelo borbulhamento em solução ácida de iodeto de potássio, sendo o iodo produzido titulado com tiosulfato de sódio para determinação da vazão ( $\text{mg min}^{-1}$ ) do ozônio no gás gerado. Os residuais de ozônio foram quantificados pelo método do reagente índigo (APHA, 1998), com a utilização de conjunto de reagentes específicos (Hach®, Loveland, Colorado, EUA).



Figura IV.2 – (A) Ozonizador; (B) Reator de vidro utilizado nos testes com ozônio.

### **Ensaio com radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea**

Os testes utilizando luz ultravioleta e de fotocatalise heterogênea foram realizados em batelada, em reator anelar de bancada (Figura IV.3). O reator consistia de um recipiente com 8 cm de diâmetro por 20 cm de altura, contendo uma lâmpada ultravioleta (UV) com potência de 125 W protegida por um tubo de quartzo no seu centro. O dióxido de titânio (P25, Degussa) na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  foi mantido em suspensão com o auxílio de um agitador magnético. O reator foi acondicionado em banho de gelo para manter a temperatura em  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  em todos os experimentos. Não houve correção do pH. Inicialmente o tempo de exposição à luz ultravioleta foi de 60 minutos, sendo que foram coletadas alíquotas da amostra para análise nos tempos 0; 5; 15; 30 e 60 minutos, para avaliação do tempo que resultou na degradação mais eficiente de microcistina a cada nível de COD testado.

Posteriormente, foram realizados novos testes com tempo de irradiação de 2; 5 e 15 minutos. Os testes com o uso de luz ultravioleta foram realizados nas mesmas condições de tempo, luminosidade e temperatura descritos anteriormente, sem a adição de dióxido de titânio.

As amostras dos testes de fotocatalise heterogênea foram centrifugadas a 2500 G por 10 minutos previamente aos testes de toxicidade para remoção do dióxido de titânio em suspensão. Para as análises de microcistinas, todas as amostras foram filtradas em filtro de seringa com membrana de polissulfona - tamanho de poro de 0,22 $\mu$ m (TPP – Techno Plastic Products AG, Suíça).

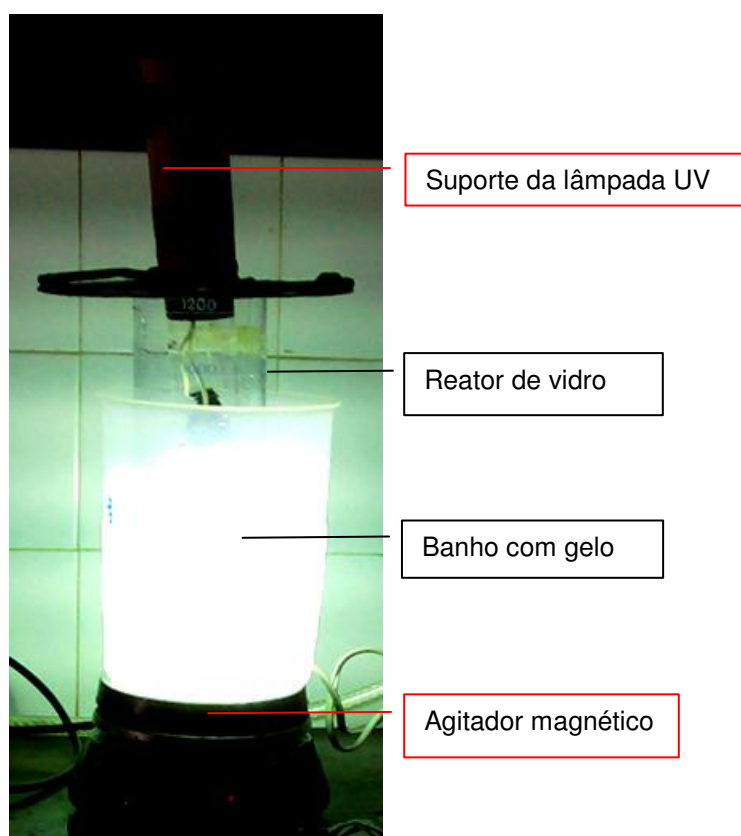


Figura IV.3 – Foto do aparato utilizado nos experimentos de fotocatalise e radiação ultravioleta.

#### **Análise de carbono orgânico dissolvido**

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas utilizando-se conjunto de reagentes específicos Hach® (método número 10129, faixa de detecção de 0,3 a 20 mg L<sup>-1</sup>), de acordo com instruções fornecidas pelo fabricante.

## **Análise de trihalometanos**

As análises de trihalometanos foram realizadas nos testes onde o cloro foi usado como oxidante, utilizando-se conjunto de reagentes específicos Hach® (método número 10132, faixa de detecção de 10 a 600  $\mu\text{g L}^{-1}$  como clorofórmio), de acordo com instruções fornecidas pelo fabricante.

## **Testes de toxicidade**

No presente trabalho, por não se dispor de um equipamento adequado para identificação de subprodutos formados pela degradação parcial da microcistina, do agente oxidante, ou a reação dessa com outras substâncias na água, foi realizada a análise de toxicidade após os tratamentos, para verificar a possível formação de subprodutos tóxicos a organismos aquáticos. Muitas vezes a concentração de agentes tóxicos pode não apresentar efeitos agudos aos organismos utilizados, porém a exposição a doses subletais pode causar distúrbios fisiológicos a longo prazo. Esses efeitos não são detectados em testes de toxicidade aguda, sendo necessário o uso do teste de toxicidade crônica, o qual permite avaliar os efeitos adversos mais sutis aos organismos expostos (Aragão e Araújo, 2006).

### Culturas de organismos teste

As culturas estoque, mantidas no Centro de Qualidade da Água (DAG UFV) da Universidade Federal de Viçosa, foram usadas em testes de toxicidade aguda e crônica. *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera, Crustacea) foram cultivadas em meio de cultura apropriado (CETESB, 1991, 1992) em ambiente com temperatura controlada a  $25\pm 1$  °C e fotoperíodo 12:12h de luz e escuro. Os organismos teste foram alimentados com uma suspensão da alga *Pseudokirchneriella subcapitata* na concentração de  $10^5$  células por mililitro e uma mistura de levedura e alimento para truta fermentado (CETESB, 1992; ABNT, 2003).

### Testes de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda foram realizados com o cladóceros *Daphnia similis*, através da análise de sobrevivência após exposição às

águas tratadas pelos diferentes processos oxidativos, de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2006). Vinte neonatos (de 6 a 24 horas de idade), distribuídos em quatro recipientes contendo cinco organismos cada, foram expostos por 48 horas às águas tratadas sem adição de alimento ou nutrientes, à temperatura de  $25\pm 1^\circ\text{C}$  e com fotoperíodo de 16h com luminosidade (500 e 1000 lux) e 8 horas de escuridão. No início e no fim dos ensaios foram medidos pH e oxigênio dissolvido. O número de organismos imobilizados foi anotado após 48 horas de teste. Amostras que apresentaram imobilidade estatisticamente superior ao controle, determinada pela análise de variância ( $\alpha = 0,05$ ), utilizando as ferramentas do Excel® (Microsoft Office 2010, Microsoft Corporation), foram classificadas como “tóxicas”, conforme descrito na norma brasileira (ABNT, 2004).

Para determinar a  $CE_{50}$ , a concentração letal a 50% dos organismos expostos, os testes foram realizados conforme já descritos, mas com vinte neonatos expostos a cinco concentrações das soluções-teste. A  $CE_{50}$  foi calculada pelo método *Trimmed Spearman Karber*, utilizando o programa TSK, disponibilizado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 2002). Valores de  $CE_{50}$  foram estimados para o extrato de microcistina e para clorito e clorato, subprodutos da desinfecção com dióxido de cloro. Soluções teste de clorito e clorato foram preparadas a partir dos sais clorito de sódio e clorato de sódio, ambos grau p.a., diluídas em água de cultivo.

#### Testes de toxicidade crônica

A avaliação qualitativa da toxicidade crônica foi realizada em teste semi-estático da avaliação da sobrevivência e reprodução de *Ceriodaphnia dubia*, conforme descrito na norma NBR 13373 (ABNT, 2005). As soluções teste foram as águas tratadas pelos diferentes processos oxidativos, sem diluição, e o controle a água sem microcistina. Cinco repetições contendo um neonato (6 a 24 horas de idade) e as soluções teste foram mantidas a  $25\pm 1^\circ\text{C}$  e com fotoperíodo de 16h luz (500 e 1000 lux) e 8 horas de escuridão. A renovação da solução-teste e adição de alimento foi feita a cada 48 horas. Nesse intervalo, cada organismo adulto foi transferido para nova solução-teste e a ela foi acrescentado o mesmo alimento empregado na manutenção das culturas. As contagens de neonatos ocorreram nos

momentos das trocas da solução-teste e no final dos testes, que tiveram duração de 8 dias.

Os dados foram analisados para normalidade (teste de Shapiro Wilks) e homogeneidade de variância (teste F). Para dados distribuídos normalmente, as taxas de sobrevivência e reprodução foram comparadas pelo teste F e para dados não distribuídos normalmente, as taxas foram comparadas pelo teste *Wilcoxon Rank Sum* com ajuste de Bonferroni, conforme descrito em USEPA (2002). Todas as análises foram feitas com nível de significância de 0,05. As amostras que apresentaram taxas de sobrevivência e, ou reprodução estatisticamente diferentes do controle foram identificadas como “tóxicas”. A maior concentração de efeito não observado (CENO) foi estimada para o extrato de microcistina, pela análise de diferentes concentrações do extrato.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os testes aqui realizados (todos os oxidantes e processos oxidativos) foi efetuada análise de microcistina tanto na água bruta quanto na água filtrada, e sua concentração sempre ficou abaixo do limite de detecção da técnica analítica (ensaio imunoenzimático), de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . O extrato de microcistina adicionado às diferentes águas tinha concentração de 161 a  $173 \text{ mg L}^{-1}$ . A  $CE_{50}$  estimada para a microcistina em *D. similis* foi  $83 \mu\text{g L}^{-1}$  e a CENO para sobrevivência de *C. dubia* foi de  $61 \mu\text{g L}^{-1}$ . Não foi observado efeito tóxico sobre a reprodução da *C. dubia* até a concentração de  $61 \mu\text{g L}^{-1}$ . Chen et al., (2005), em testes de toxicidade crônica utilizando *Daphnia magna*, observaram um efeito tóxico nesse organismo em doses acima de  $640 \mu\text{g L}^{-1}$  de microcistina.

### Testes com cloro

O cloro é o agente desinfetante mais utilizado no Brasil e foi observado que ele foi capaz de degradar parcialmente saxitoxinas e microcistinas (capítulo II). Buscou-se aqui avaliar se as condições que levam à destruição de microcistina produzem subprodutos tóxicos. A Tabela IV.1 apresenta os resultados dos testes preliminares, sendo que o cloro foi

eficiente na remoção de microcistina, promovendo remoções maiores que 94% na água bruta. A maior remoção observada na água bruta que na água filtrada pode ser atribuído à maior dose de cloro aplicada na primeira, com a intenção de garantir um residual, devido à maior demanda de cloro pela água bruta. Segundo Merel et al. (2009), a cloração é eficiente para reduzir a concentração de microcistina-LR, mas a toxina não é eliminada mas transformada em diversos subprodutos cuja toxicidade deve ser avaliada.

Tabela IV.1 – Resultados das análises de toxinas, em diferentes condições de teste com o oxidante

Cl <sub>2</sub> Inicial, mg L <sup>-1</sup>	Tempo contato, min	Cl <sub>2</sub> Residual, mg L <sup>-1</sup>	CT, mg min L <sup>-1</sup>	Microcistina		
				Inicial, µg L <sup>-1</sup>	Final, µg L <sup>-1</sup>	Remoção, %
<b>Água filtrada<sup>1</sup></b>						
0,77	60	0,48	29	0,81	0,19	77
0,77	60	0,40	24	12,7	1,95	85
<b>Água Bruta<sup>2</sup></b>						
1,43	30	0,60	18	1,47	0,05	97
1,43	30	0,49	15	13,3	0,77	94

<sup>1</sup> Turbidez, = 0,28 uT; Cor aparente = ausente; pH = 7,4

<sup>2</sup> Turbidez, = 10,4 uT; Cor aparente = 35 uH; pH = 7,6 - típica do período de estiagem

Nos testes preliminares com cloro, as águas contendo microcistina (0,8 a 13 µg L<sup>-1</sup>) não apresentaram efeito tóxico agudo a *D. similis*, tampouco foi detectada a geração de subprodutos tóxicos nos valores de CT avaliados (15 a 29 mg min L<sup>-1</sup>).

De posse desses resultados, foram realizados novos testes com 25 µg L<sup>-1</sup> de microcistina, na água bruta e filtrada, cujas características das águas estão na Tabela IV.2, sendo a água bruta típica do período de estiagem. Foram avaliados a remoção de microcistina, a toxicidade, a produção de trihalometanos e o carbono orgânico dissolvido após diferentes tempos de contato com o cloro (Figura IV.4 e Tabela A1, em Anexo).

Tabela IV.2 – Valores de turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade da água bruta e água filtrada utilizadas nos testes com cloro.

<b>Característica</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água filtrada</b>
Turbidez(uT)	8,6	0,12
Cor aparente (uH)	30	ausente
pH	6,7	6,6
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	24,0	20,0

A água bruta contendo 25 µg L<sup>-1</sup> microcistina apresentou efeito tóxico sobre *D. similis*, mas a toxicidade foi eliminada após a reação com cloro, e não foram detectados subprodutos tóxicos em qualquer valor CT avaliado.

Notou-se que o aumento do tempo de contato e também do CT foi acompanhado pelo aumento da eficiência de remoção de microcistina. Nos ensaios com água filtrada, o CT máximo utilizado, de 128 mg min L<sup>-1</sup> (tempo de contato de 180 minutos), resultou em remoção superior a 99%, com microcistina residual de cerca de 0,2 µg L<sup>-1</sup>, inferior ao VMP da Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) de 1 µg L<sup>-1</sup>. Os resultados com a água filtrada foram similares aos obtidos por Ding et al., (2010), que conseguiram remoções totais de microcistina-LR em CT acima de 90 mg min L<sup>-1</sup> com o uso do cloro.

No caso da água bruta, utilizou-se a mesma dose inicial de cloro que na água filtrada, porém a demanda de cloro resultou em residuais mais baixos que na água filtrada, o que resultou em CT máximo de 55 mg min L<sup>-1</sup>, valor esse que resultou em remoções limitadas a cerca de 88%, nesse caso para um tempo de contato de 840 minutos. A microcistina residual ainda permaneceu acima do VMP da Portaria 2914 do Ministério da Saúde, de 1 µg L<sup>-1</sup>.

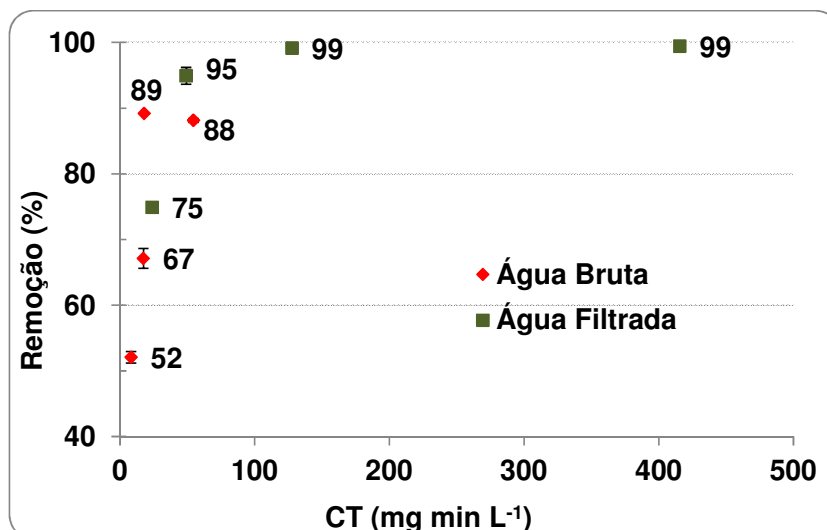


Figura IV.4 – Remoções de microcistina nas águas bruta e filtrada após a adição de cloro em diferentes CT. As barras de erros expressam o erro padrão.

Houve tendência de queda da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), o principal precursor de subprodutos organoclorados (Di Bernardo et al., 2006), à medida que se aumentou o CT (Figura IV.5), indicando a degradação dos compostos orgânicos da água pelo cloro. Observou-se uma grande variação nas medições do COD, visualizado pela amplitude das barras de erros, fato que também foi observado nas análises efetuadas para outros oxidantes e que se deve, provavelmente aos baixos valores encontrados.

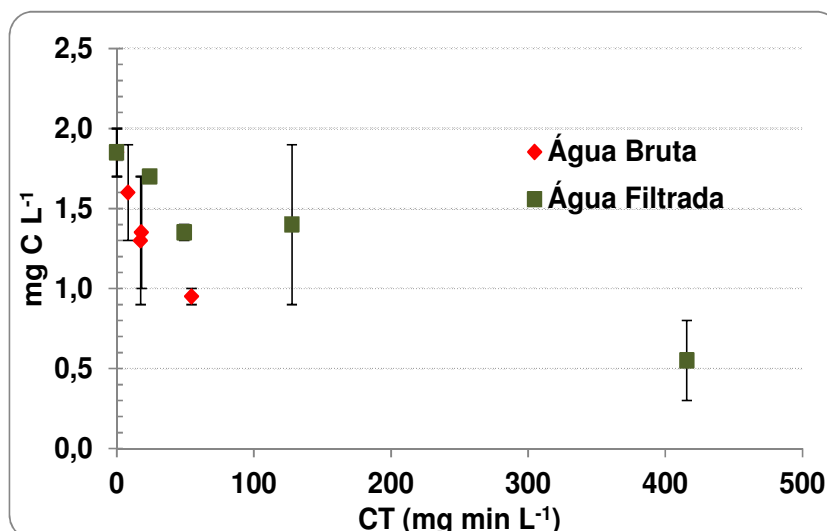


Figura IV.5 – Teores de carbono orgânico dissolvido nos testes realizados com cloro como oxidante. As barras de erros expressam o erro padrão.

Uma das preocupações da utilização do cloro é a formação de compostos organoclorados, como os trihalometanos (THMs), que podem ser formados na reação do cloro com a matéria orgânica natural (Di Bernardo et al., 2006). As concentrações dos THMs são apresentadas na Figura IV.6. De acordo com Di Bernardo et al. (2006), a concentração de THMs aumenta com o tempo de contato, porém esse comportamento foi observado aqui apenas nos testes com a água bruta.

Nos testes com água filtrada, o maior valor de THMs ( $53 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi observado no CT  $24 \text{ mg min L}^{-1}$ , sendo que no CT  $49 \text{ mg min L}^{-1}$  houve redução do valor e após esse CT houve novamente um aumento. Todos os valores estão abaixo do valor máximo permitido (VMP) de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de trihalometanos totais da Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011). Não houve correlação significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre as concentrações de COD (precursores) e trihalometanos.

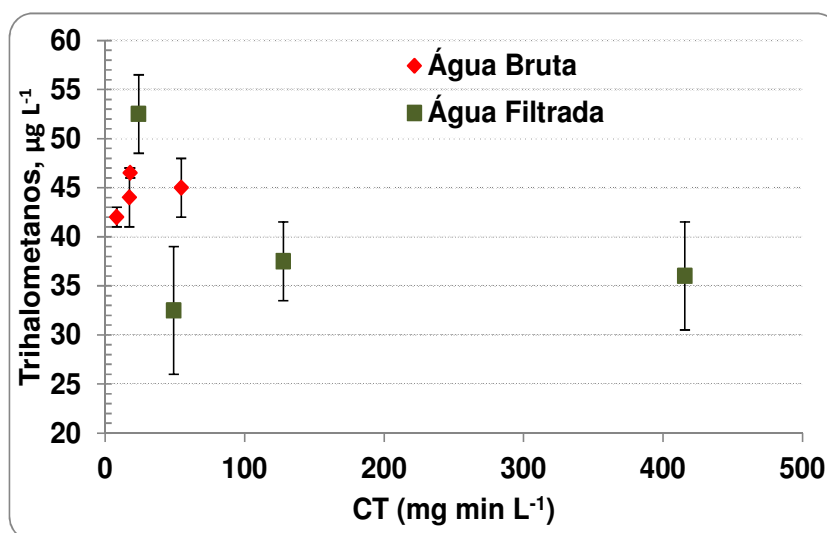


Figura IV.6 – Trihalometanos nas águas bruta e filtrada após a adição de cloro em diferentes CT. As barras de erros expressam o erro padrão.

### Testes com dióxido de cloro

Na Tabela IV.3 estão expressos os resultados dos testes com  $\text{ClO}_2$ , que mostram que o dióxido de cloro apresenta potencial limitado de remoção de microcistina, de até 63% para um valor CT de  $68 \text{ mg min L}^{-1}$ . Remoções nesse patamar são ainda insuficientes para concentrações iniciais de microcistina utilizadas, entre  $13$  e  $16 \mu\text{g L}^{-1}$ , considerando o disposto na

Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que preconiza um valor máximo permitido (VMP) de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ding et al. (2010) observaram que o dióxido de cloro mostrou-se ineficiente na remoção de microcistina-LR, mesmo após um CT de  $240 \text{ mg min L}^{-1}$ , com remoções inferiores a 5% para uma concentração inicial de microcistina de cerca de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para avaliar se o aumento do tempo de contato aumentaria a eficiência de remoção de microcistina, foram realizados testes com até 24 horas de duração e CT de  $821 \text{ mg min L}^{-1}$  (Tabela IV.3). Após 8 horas de teste a remoção chegou a 87% e após 24 horas chegou a 89%, porém esse tempo de contato é impraticável em uma ETA em escala real. Esses resultados são coerentes com os observados por Kull et al. (2004) e Rodríguez et al. (2007), que relataram que o dióxido de cloro reage com a MC-LR, porém sua baixa constante cinética o torna inapropriado para sua remoção durante o tratamento de água.

Tabela IV.3 – Resultados dos testes com dióxido de cloro.

ClO <sub>2</sub> Inicial, mg L <sup>-1</sup>	Tempo contato, min	ClO <sub>2</sub> Residual, mg L <sup>-1</sup>	CT, mg min L <sup>-1</sup>	Microcistina			ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mg L <sup>-1</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg L <sup>-1</sup>
				Inicial, μg L <sup>-1</sup>	Final, μg L <sup>-1</sup>	Remoção, %		
<b>Água Filtrada<sup>1</sup></b>								
0,90	87	0,20	17	1,38	0,60	56	0,10	1,30
0,90	87	0,37	32	16,3	12,0	26	0,14	1,35
2,00	240	1,57	377	0,94	0,43	55	0,48	1,46
2,00	480	1,41	677	0,94	0,13	87	0,44	1,44
2,00	1440	0,57	821	0,94	0,10	89	0,67	1,45
<b>Água Bruta<sup>2</sup></b>								
2,16	36	1,93	70	1,47	0,75	49	0,25	0,98
2,16	36	1,88	68	13,3	4,94	63	0,65	1,00

<sup>1</sup> Turbidez = 0,28 uT; Cor aparente = ausente; pH = 7,4

<sup>2</sup> Turbidez = 10,4 uT; Cor aparente = 35 uH; pH = 7,6; típica do período de estiagem

Foi observado efeito tóxico a *D. similis* em todos os testes com dióxido de cloro, enquanto que no controle, com a adição de microcistina, sem a adição do oxidante, não houve toxicidade. A toxicidade parece estar relacionada à presença dos subprodutos da oxidação com dióxido de cloro, principalmente o clorito. Valores de CE<sub>50</sub> estimados em *D. similis* foram de  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  para o íon clorito e de  $5,4 \text{ mg L}^{-1}$  para o íon clorato. Uma vez que

os valores do clorito em todos os testes realizados foram superiores a 0,1 mg L<sup>-1</sup> parece coerente atribuir ao clorito o efeito tóxico observado. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a desinfecção com o dióxido de cloro em determinadas condições pode levar à formação de íons clorito e clorato, subprodutos que representam um problema do ponto de vista da saúde pública, por sua ação inibidora da tireóide e pela possibilidade de causar efeitos hematológicos e mutagênicos. A Portaria 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) estabelece limites máximos para o íon clorito de 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

É importante salientar que a presença da toxicidade a *D. similis* não implica necessariamente riscos à saúde humana no consumo dessa água, mas é um fato que deve ser considerado, tendo em vista que os subprodutos da oxidação de microcistina pelo dióxido de cloro ainda são pouco conhecidos e tem-se pouco conhecimento se são tóxicos. A concentração de clorito, subproduto da desinfecção com dióxido de cloro, está presente na Portaria 2914 (Brasil, 2011) como um dos critérios de potabilidade, porém os valores aqui obtidos são inferiores ao Valor Máximo Permitido, que é de 1 mg L<sup>-1</sup>.

### **Testes com ozônio**

Inicialmente, foram realizados testes com duas concentrações de microcistina (aproximadamente 1 e 10 µg L<sup>-1</sup> e um tempo de contato de 10 minutos para avaliação da eficiência do ozônio na remoção da toxina. Na Tabela IV.4 são mostrados os dados de remoção de microcistina. Nesses testes preliminares, não houve geração de subprodutos tóxicos a *D. similis*.

Observou-se que após o tempo de contato de 10 minutos (dose aplicada de 12,2 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) a remoção de microcistina foi bastante elevada (acima de 94%) nas águas de diferentes qualidades e nas duas concentrações de microcistina utilizadas.

Tabela IV.4 – Resultados do teste preliminar realizado com ozônio como oxidante

Vazão O <sub>3</sub> , mg min <sup>-1</sup>	Tempo contato, min	Residual O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	CT <sup>1</sup> , mg min L <sup>-1</sup>	Microcistina		
				Inicial	Final	Remoção, %
<b>Água filtrada<sup>2</sup></b>						
1,22	10	0	13,6	0,58	0,03	94
1,22	10	0	13,6	12,8	0,15	99
<b>Água Bruta<sup>3</sup></b>						
1,22	10	0	13,6	0,73	0,03	96
1,22	10	0	13,6	15,2	0,30	98

<sup>1</sup>refere-se à dose aplicada

<sup>2</sup>Turbidez = 0,37 uT; Cor aparente = ausente; pH = 7,5

<sup>3</sup>Turbidez = 7,3 uT; Cor aparente = 25 uH; pH = 7,5; típica do período de estiagem

De posse desses resultados foram feitas mais duas repetições do teste usando concentrações de microcistina de 23,7 a 25,1 µg L<sup>-1</sup>, simulando uma floração mais intensa em termos de concentração da cianotoxina e utilizando diferentes tempos de contato com o ozônio, de 2; 5 e 10 minutos. Na Tabela IV.5 é mostrada a caracterização da água bruta e da água filtrada utilizadas, sendo a água bruta típica do período de estiagem.

Tabela IV.5 – Valores de turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade da água bruta e água filtrada utilizadas nos testes com ozônio.

Característica	Água bruta	Água filtrada
Turbidez(uT)	8,6	0,12
Cor aparente (uH)	30	ausente
pH	6,7	6,6
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	24,0	20,0

Na Figura IV.7 são mostradas as remoções conseguidas com o uso do ozônio em diferentes tempos de contato. Nesse caso a vazão do ozônio na saída do gerador foi de 1,05 mg min<sup>-1</sup> e não foram detectados residuais nas medições realizadas imediatamente após os testes. Não foi medido o teor de ozônio que porventura não reagiu com a amostra, apenas o seu residual na água testada (A Tabela A2 em Anexo mostra os resultados detalhados).

O ozônio apresentou o maior poder de remoção de microcistina, atingindo elevadas remoções com os menores valores CT para as duas águas estudadas (nesse caso, o valor CT refere-se à dose de ozônio

aplicada), em concordância com Keijola et al. (1988) e Rositano et al. (1998). Com cinco minutos de contato (dose aplicada de 5,25 mg L<sup>-1</sup>) o ozônio mostrou-se muito eficiente, com remoções superiores a 98%, sendo que a toxina residual ficou abaixo do VMP da Portaria 2914 (Brasil, 2011), de 1 µg L<sup>-1</sup>. Nota-se que apenas no tempo de contato de 2 minutos a qualidade da água influenciou na eficiência de remoção, sendo menor na água bruta. Nos demais tempos as remoções foram similares para água bruta e água filtrada.

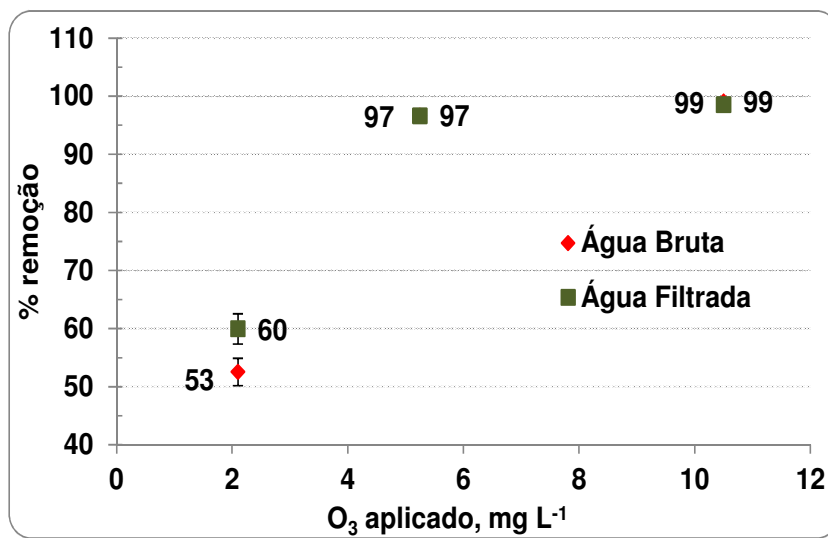


Figura IV.7 – Remoção de microcistina em diferentes doses de ozônio nas águas bruta e filtrada. As barras de erros representam o erro padrão.

Foi observado efeito tóxico a *D. similis* nos testes com água bruta e tempo de contato de 2 minutos e na água filtrada com tempo de contato de 5 e 10 minutos. Como na água a ser tratada não foi observada toxicidade aguda, durante a reação do ozônio com a microcistina ou outros compostos dissolvidos na água, houve a formação de algum subproduto que se mostrou mais tóxico que a amostra sem tratamento.

Na Figura IV.8 são mostrados os resultados de carbono orgânico dissolvido nos testes com ozônio. Os resultados indicam uma tendência diferente, sendo uma tendência de queda na água bruta e na água filtrada uma certa estabilidade. Pelos resultados observados pode-se inferir que o sistema de tratamento de água foi capaz de remover a matéria orgânica mais reativa com o ozônio, e o que permaneceu após o tratamento foi menos reativa com esse oxidante.

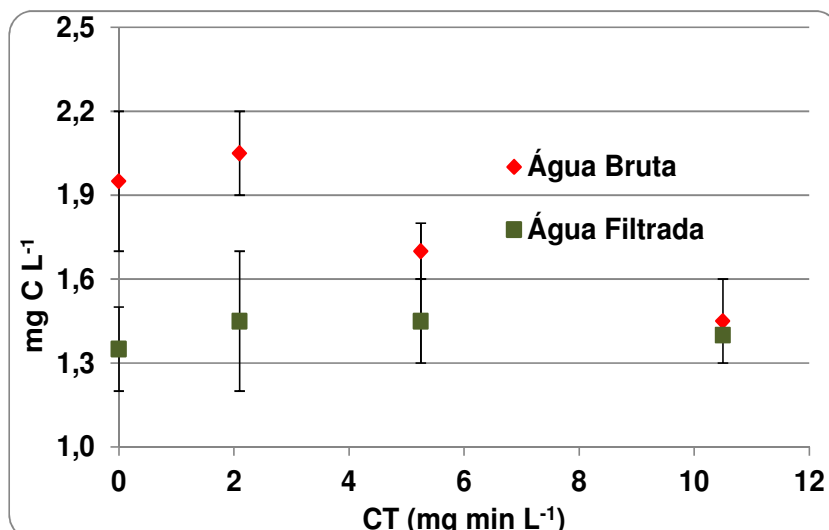


Figura IV.8 – Concentração de carbono orgânico dissolvido em diferentes doses de ozônio nas águas bruta e filtrada. As barras de erros representam o erro padrão.

### Testes com radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea

Foi realizado um teste preliminar no qual as amostras foram coletadas em diferentes tempos de reação (5; 15; 30 e 60 minutos) cujos resultados são mostrados na Tabela IV.6. Nas concentrações de microcistina e tempos de reação utilizados não houve geração de subprodutos agudamente tóxicos a *D. similis*.

Tabela IV.6 – Valores de remoção de microcistina nos tempos de contato em teste preliminar com fotocatalise heterogênea, com 200 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>.

	Microcistina, µg L <sup>-1</sup>			Tempo de contato (minutos)
	Início	Final	Remoção %	
Água Filtrada <sup>1</sup>	13,5	0,25	98,2	5
	13,5	0,1	99,3	15
	13,5	0,1	99,3	30
	13,5	0,1	99,3	60
Água Bruta <sup>2</sup>	9,63	1,11	88,5	5
	9,63	0,10	99,0	15
	9,63	0,25	97,4	30
	9,63	0,1	99,0	60

<sup>1</sup> Turbidez = 0,27 uT; Cor aparente = ausente; pH = 6,5; alcalinidade = 19,2 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

<sup>2</sup> Turbidez = 8,2 uT; Cor aparente = 20 uH; pH = 6,6; alcalinidade = 23 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

Percebe-se que após quinze minutos quase a totalidade da microcistina presente foi degradada, como remoção superior a 99%, valor que atende o VMP da Portaria 2914 (Brasil, 2011). Dessa forma foi realizado outro experimento, utilizando os tempos de contato 2; 5 e 15 minutos.

A Tabela IV.7 mostra alguns parâmetros de caracterização da água bruta e da água filtrada utilizada nos testes de fotocatalise e radiação ultravioleta.

Tabela IV.7 – Caracterização da água bruta e da água filtrada para testes de fotocatalise heterogênea e luz ultravioleta.

<b>Característica</b>	<b>Água bruta</b>	<b>Água filtrada</b>
Turbidez(uT)	5,1	0,11
Cor aparente (uH)	30	ausente
pH	6,4	6,3
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	23,0	19,0

Nos testes com fotocatalise a concentração inicial de toxina utilizada foi de 31,5 µg L<sup>-1</sup> de microcistina. A Figura IV.9 mostra os valores de remoção de microcistina em diferentes tempos durante os testes de fotocatalise (maiores detalhes podem ser encontrados na Tabela A3, em Anexo). Observa-se uma remoção elevada e crescente ao longo do tempo. Com 15 minutos de irradiação é possível observar que são alcançadas remoções elevadas de microcistina, acima de 97%, suficiente para atender o VMP da Portaria 2914 (Brasil, 2011), de 1 µg L<sup>-1</sup>. Em tempos de irradiação de 2 e 5 minutos observa-se uma menor remoção na água bruta que na água filtrada, fato devido provavelmente à maior presença de cor e turbidez em relação à água filtrada, o que reduz a eficiência da fotocatalise nesses tempos, pois há maior consumo dos radicais hidroxila formados. Porém no tempo de 15 minutos observa-se uma eficiência de remoção similar nas duas águas.

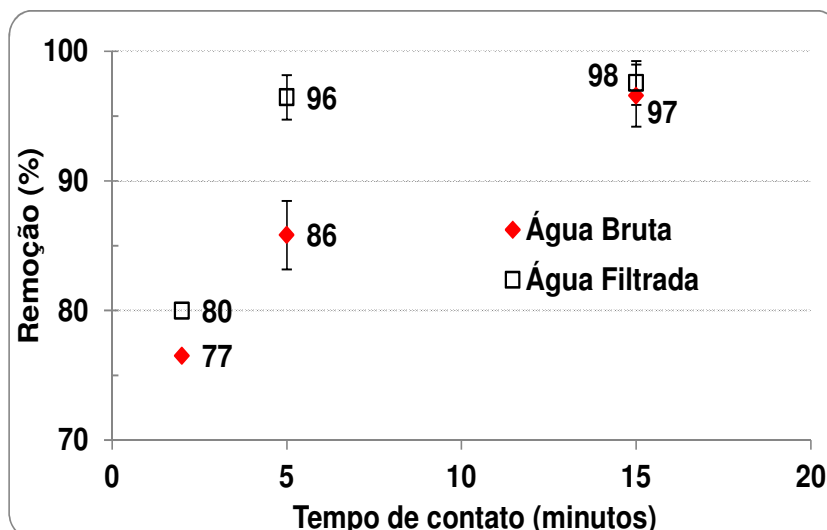


Figura IV.9 – Remoção de microcistina em diferentes tempos de contato nos testes com fotocatalise heterogênea ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ). As barras de erros expressam o erro padrão.

Na Figura IV.10 são mostrados os resultados da análise de carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento de fotocatalise heterogênea. Percebe-se claramente a tendência de queda dos valores à medida que se aumenta o tempo de contato, indicando a degradação da matéria orgânica pelos radicais hidroxila formados.

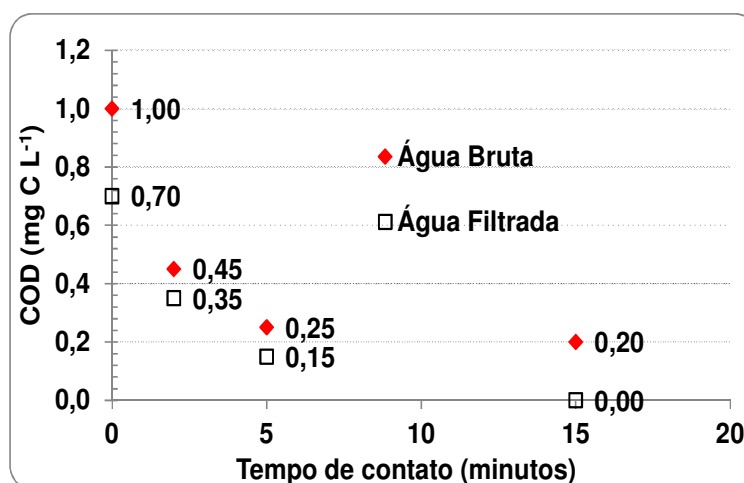


Figura IV.10 – Comportamento do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento com fotocatalise heterogênea.

Os testes com luz ultravioleta foram efetuados nos mesmos tempos de contato utilizados nos testes com fotocatalise (2; 5 e 15 minutos), com o objetivo de avaliar a influência somente da luz ultravioleta sobre a remoção de microcistina (Figura IV.11 e na Tabela A4, em Anexo). Nesses

experimentos as remoções foram similares na água bruta e na água filtrada, sendo que com um tempo de contato de 5 minutos já foram alcançadas remoções suficientes para atender ao VMP da Portaria 2914 (Brasil, 2011), de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para microcistina. Tsuji et al. (1995) também relataram eficiências elevadas de remoção de microcistina-LR, até valores não detectáveis, após 10 minutos de irradiação, utilizando radiação ultravioleta.

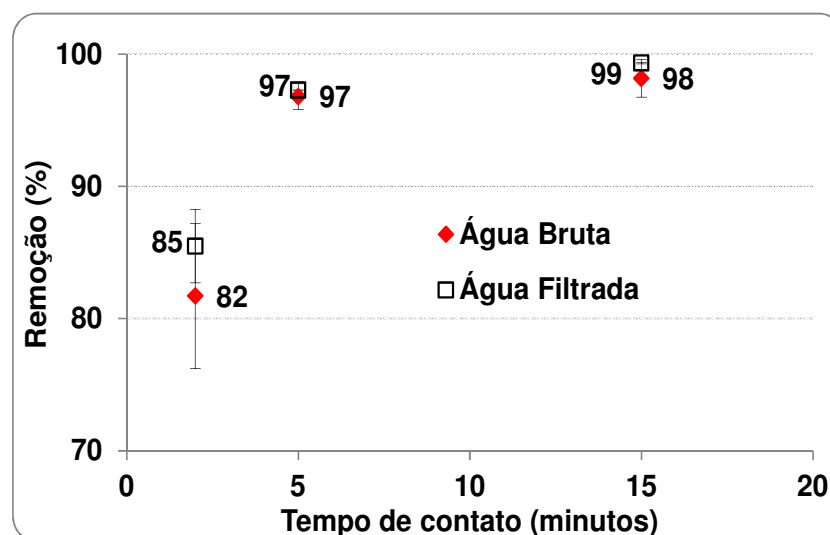


Figura IV.11 – Remoção de microcistina em diferentes tempos de contato nos testes com radiação ultravioleta. As barras de erros expressam o erro padrão.

Na Figura IV.12 são mostrados os resultados do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento com luz ultravioleta. A radiação ultravioleta apresentou remoções de COD superiores à fotocatalise heterogênea nos tempos de contato de 2 e 5 minutos, sendo que no tempo de contato de 15 minutos as remoções foram similares. Além disso, em escala real o uso da fotocatalise heterogênea deve ser feito com o dióxido de titânio imobilizado, para evitar o aumento da turbidez da água e comprometer sua qualidade, nesse caso, estética. Liu et al. (2009) estudaram a influência de diferentes formas de dióxido de titânio na degradação de microcistina-LR e observaram que a forma não influenciou a eficiência de degradação. Lawton et al. (1999) utilizaram  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 na proporção 1% massa/volume e observaram uma redução na concentração de microcistina-LR, associada também à redução na toxicidade.

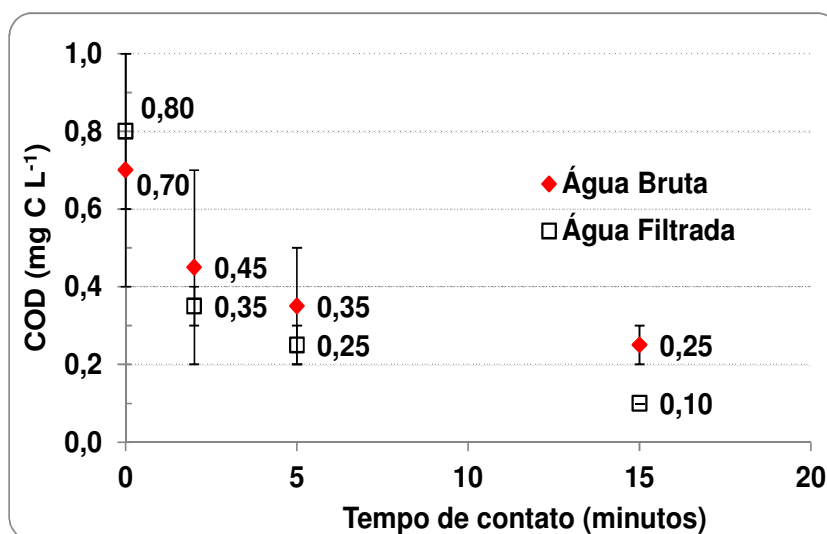


Figura IV.12 – Comportamento do carbono orgânico dissolvido ao longo do experimento com luz ultravioleta. As barras de erros expressam o erro padrão.

A água bruta contendo microcistina na concentração de  $31,5 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentou efeito agudo a *D. similis*. Nos testes com luz ultravioleta não foi observado efeito tóxico agudo, mas foi observado efeito crônico, tanto na água bruta como na filtrada após 15 minutos de contato. Nos testes com a fotocatalise, foi observado efeito crônico sobre a reprodução de *C. dubia* apenas na água bruta após 15 minutos de contato. Dado que nos tempos de reação menores não foi detectado efeito tóxico, é provável que houve formação de subprodutos tóxicos da degradação de microcistina, refletido na estabilização do COD, após 5 minutos de reação (Figura IV.12).

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os oxidantes e processos oxidativos aqui utilizados se mostraram eficientes na remoção de microcistina nas condições aqui testadas, com exceção do dióxido de cloro, que apresentou eficiência limitada, atingindo remoções elevadas somente em CT elevados. O ozônio foi mais eficiente que o cloro, ou seja, maiores remoções em menores CT. Além de ser o menos eficiente, o dióxido de cloro apresentou a maior toxicidade após o tratamento. Os tratamentos com fotocatalise e ozônio também apresentaram

toxicidade, sugerindo a formação de subprodutos tóxicos durante a oxidação.

Radiação ultravioleta, em tempos de contato menores foi mais eficiente que a fotocatalise heterogênea, porém no maior tempo de contato testado, de 15 minutos, ambos os processos tiveram eficiências de remoção parecidas.

É importante salientar que em condições de florações deve-se ter um cuidado maior na dosagem desses oxidantes na água bruta, pois as condições são completamente diferentes, principalmente o pH, a alcalinidade e a concentração de matéria orgânica. Isso pode resultar em outros dados no que diz respeito à formação de subprodutos.

Recomenda-se que testes sejam feitas com outras cianotoxinas, inclusive com a presença simultânea de mais de uma cianotoxina, fato que pode acontecer em uma floração.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram observadas diferenças entre os ensaios em escala de bancada e escala piloto, notadamente em relação à remoção de filamentos de *Cylindrospermopsis raciborskii*, que foi removida de forma mais eficiente em escala piloto, sendo que não foram encontradas células desse organismo na água filtrada, em todos os testes realizados. Nos ensaios em escala de bancada as remoções de *C. raciborskii* foram mais elevadas em maiores doses de coagulante e pH que os utilizados em escala piloto, lembrando que em escala piloto não houve correção do pH. A etapa de sedimentação removeu no máximo 2 log, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto.

Quanto a *Microcystis aeruginosa*, a eficiência de remoção foi similar tanto nos ensaios em escala de bancada quanto em escala piloto, com remoções máximas de cerca de 3 unidades logarítmicas, sendo que as etapas de sedimentação e filtração apresentaram remoções similares, de cerca de 1,5 log cada uma. Em escala de bancada, foram observadas remoções superiores a 4 unidades logarítmicas, porém em doses de coagulante e pH mais elevados que os utilizados em escala piloto. Como em escala piloto as concentrações iniciais de células foram da ordem de  $10^4$  a  $10^5$  células por mililitro e em escala de bancada foram da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  células por mililitro, essa eficiência de remoção ainda implica em um número de células na água filtrada, na maioria dos ensaios, em torno de  $10^2$  a  $10^3$  células por mililitro.

Em relação ao potencial de liberação de microcistina no lodo do decantador e na água de lavagem de filtros, os resultados indicam a necessidade de remoção contínua do lodo do decantador para minimizar o problema, transferindo-o para uma unidade onde possa permanecer por pelo menos dez dias, período após o qual ocorre a redução total da concentração de microcistina.

Quanto ao uso dos processos oxidativos, cloro, ozônio, fotocatalise heterogênea e radiação ultravioleta apresentaram elevadas remoções, superiores a 99%. O dióxido de cloro apresentou eficiência limitada de remoção de microcistina, além de ser o que apresentou maior toxicidade, provavelmente devido ao íon clorito, subproduto do processo. O ozônio foi mais efetivo que o cloro, com remoção similar (99%) em um CT 12 vezes inferior, 10,5 e 128 mg min L<sup>-1</sup>, respectivamente. Radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea tiveram eficiência de remoção similar, não havendo melhoria com a adição do dióxido de titânio.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6023*: Informação e documentação: Referências: Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12713*: Ecotoxicologia Aquática: Toxicidade Aguda: Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13373*: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2005.

ACERO, J.L.; RODRÍGUEZ, E.; MERILUOTO, J. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins. *Water Research*, v. 39, p. 1628-1638, 2005.

AMIRTHARAJAH, A., MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal AWWA*, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: APHA/WEF/AWWA, 1998.

ARAGÃO, M.A.; ARAÚJO, R.P.A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In: Zagatto, P.A.; Bertolotti, E. (Ed.) *Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações*. São Carlos:Rima, 2006. cap. 6.

AZEVEDO, S.M.F.O.; BRANDÃO, C.C.S. *Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano*. Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003.

AZEVEDO, S.M.F.O.; CARMICHAEL, E.E.; JOCHIMSEN, E.M.; RINEHART, K.L; LAU, S.; SHAW, G.R.; EAGLESHAM, G.K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru-Brazil. *Toxicology*, v.181-182, p.441-446, 2002.

AZEVEDO, S.M.F.O.; MAGALHÃES, V.F. Metodologia para quantificação de cianotoxinas. In: PÁDUA, V.L. (Coordenador). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 11.

AZEVEDO, S.M.F.O.; VASCONCELOS, V.M. Toxinas de Cianobactérias: Causas e Conseqüências para a Saúde Pública. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações*. São Carlos:RiMa, 2006. cap. 18.

BARTRAM, J.; BURCH, M.; FALCONER, I.R.; JONES, G; KUIPER-GOODMAN, T. Situation assessment, planning and management. In: CHORUS, I; BARTRAM, J. (Editores). *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 6.

BASTOS, R.K.X.; BEVILÁCQUA, P.D.; HELLER, L.; VIEIRA, M.B.C.M.; BRITO, L.L.A. Abordagem sanitário-epidemiológica do tratamento e da qualidade parasitológica da água: entre o desejável e o possível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21. 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. (CD-ROM).

BERNHARDT, H.; CLASEN, J. Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells. *Aqua - Journal of Water Supply: Research and Technology*. vol. 43, n. 5, p. 222-232, 1994.

BICUDO, C.E.M.; MENEZES, M. (Editores). *Gêneros de algas de águas continentais do Brasil (chave para identificação e descrições)*. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2006.

BOUVY, M.; MOLICA, R.; OLIVEIRA, S.; MARINHO, M.; BEKER, B. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in semi-arid region of northeast Brazil. *Aquatic Microbial Ecology*, v. 20, p. 285-297, 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 14 de dezembro de 2011.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3208-3222, 1998.

CARMICHAEL, W.W. Cyanobacteria secondary metabolites – The cyanotoxins. *Journal of Applied Bacteriology*, v. 72, p. 445-449, 1992.

CARMICHAEL, W.W. The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*, n. 270, p. 78-86, 1994.

CARVALHO, R. P. M.; CEZAR, M. C. M. ; BRANDÃO, C. C. S. Aplicabilidade da pré-filtração ascendente em pedregulho com coagulação química, como pré-tratamento para a filtração lenta de águas com presença de algas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. (CD-ROM).

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2), p. 244-253, 2007.

CEBALLOS, B.S.O.; AZEVEDO, S.M.F.O, BENDATE, M.M.A. Fundamentos Biológicos e Ecológicos Relacionados às Cianobactérias. In: PÁDUA, V.L.(Coordenador). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES (Projeto PROSAB), 2006. cap. 2.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Desenvolvimento e implantação de testes de toxicidade com organismos aquáticos: Testes crônicos com Ceriodaphnia*. v.1. São Paulo, 1991.

CHEN, J.J.; YEH, H.H.; TSENG, I.C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. *Chemosphere*, v. 74, p. 840-486, 2009.

CHEN, W.; SONG, L; OU, D.; GAN, N. Chronic toxicity and responses of several important enzymes in *Daphnia magna* on exposures to sublethal microcystin-LR. *Environmental Toxicology*, v.20, p.323-330, 2005

CHEN, W.; SONG, L.; PENG, L.; WAN, N.; ZHANG, X.; GAN, N. Reduction in microcystin concentrations in large and shallow lakes: water and sediment-interface contributions. *Water Research*, 42, p. 763–773, 2008.

CHEN, X.; YANG, X.; YANG, L.; XIAO, B.; WU, X.; WANG, J.; WAN, H. An effective pathway for the removal of microcystin LR via anoxic biodegradation in lake sediments. *Water Research*, v. 44, p. 1884 – 1892, 2010.

CHORUS, I. Water Safety Plans – A better regulatory approach to prevent human exposure to harmful cyanobacteria. In: HUISMAN, J.; MATTHIJS, H.C.P.; VISSER, P.M. (Editores). *Harmful Cyanobacteria*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005. cap. 9.

CHORUS, I; BARTRAM, J. (Editores). *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999.

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

CODD, G.A.; LINDSAY, J.; YOUNG, F.M.; MORRISON, L.F.; METCALF, J.S. Harmful cyanobacteria: from mass mortalities to management measures. In: HUISMAN, J.; MATTHIJS, H.C.P.; VISSER, P.M. (Editores). *Harmful Cyanobacteria*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005. cap. 1.

COUSINS, I.T.; BEALING, D.J.; JAMES, J.A.; SUTTON, A. *Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial population*. *Water Research*. v.30, p. 481-485, 1996.

DANIEL, L.A. (Coord.). *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Projeto PROSAB, São Carlos: RiMa, 2001.

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

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D.A.; DE JULIO, T.S.; OROSKI, F.I.; GRAHAM, N.J.D. A methodology for optimizing the removal of cyanobacteria cells from a Brazilian eutrophic water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.27, n.1, p.113-126, 2010.

DeMOTT, W.R. Effects of toxic cyanobacteria and purified toxins on the survival and feeding of copepod and three species of *Daphnia*. *Limnology and Oceanography*, v. 36, p. 1346-1357, 1991.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos:RiMa, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: RiMa, 2002.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A.D.B. *Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento*. São Carlos: LDiBe, 2010.

DI BERNARDO, L.; DE LUCA, S.J.; KURODA, E.K.; PEGORER, M.G.L. Oxidação. In: PÁDUA, V.L. (Coordenador). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 9.

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

EDZWALD, J.K.; WINGLER, B.J. Chemical and Physical Aspects of Dissolved-Air Flotation for the Removal of Algae. *Journal Water SRT-Aqua*. v. 39, n. 1, p 24-35, 1990.

ERMEL, A. V. B. *Análise da lise de células de Microcystis aeruginosa e de Cylindrospermopsis raciborskii e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores*. 2010. 118p Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2010.

ESTEVES, F.A. Eutrofização Artificial. In: Esteves F.A. (Ed.) *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1988. p. 489-513.

FALCONER, I.R.; BERESFORD, A.M.; RUNNEGAR, T.C. Evidence of liver damage by toxin from a bloom of blue-green algae, *Microcystis aeruginosa*. *The Medical Journal of Australia*, v.1, p. 511-514, 1983.

FERNANDES, S.S. *Biodisponibilidade de Cianotoxinas em Bivalves*. 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (Portugal), 2008.

FERRÃO-FILHO, A.S.; KOZLOWSKY-SUZUKI, B.; AZEVEDO, S.M.F.O. Accumulation of microcystins by a tropical zooplankton community. *Aquatic Toxicology*, v. 59, p. 201-208, 2002.

FERREIRA, I.V.L.; DANIEL, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 4, n. 4, p. 335-342, 2004.

FREITAS, A.G. *Recirculação de água de lavagem de filtros em escala piloto: uma contribuição para avaliação de perigos associados à presença de protozoários*. 2007, 105 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A.J.; SCHMIDT, W.; CHORUS, I. HEIJMAN, S.G.J. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*. v. 276, n. 1-2, p. 252–259, 2006.

GORHAM, P. R.; MCLACHLAN, J.; HARMER, U.T.; KIM, W. H. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lingb.). *Verh. Internat. Verein Limnol.* (15), p.769-780, 1964.

GUILLARD, R.R.L.; SIERACKI, M.S. Counting Cells in Cultures with the Light Microscope. In: ANDERSEN, R.A. (Editor) *Algal Culturing Techniques*. London: Elsevier Academic Press, 2005. cap. 16.

HALL, T.; CROLL B. Particle size as tools for managing *Cryptosporidium* risk in water treatment. *Water Science and Technology*, v. 36, n. 4, p. 143-149, 1997.

HART, J.; FAWELL, J.K.; CROLL, B. The fate of both intra- and extracellular toxins during drinking water treatment. *Water Supply*, v. 16, n.1-2, p. 611-616. 1998.

HENDERSON, R.K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, v.44, p. 3617-3624, 2010.

HITZFELD, B.C.; HOEGER, S.J.; DIETRICH, D.R. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment and human risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, v.108, n.1, p. 113-122, 2000.

HOEGER, S.J.; DIETRICH, D.R.; HITZFELD, B.C. Effect of Ozonation on the Removal of Cyanobacterial Toxins during Drinking Water Treatment. *Environmental Health Perspectives*. v. 110, n.11, p.1127-1132, 2002.

HUANG, W.J.; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p.115–122, 2007.

HUSZAR, V.L.M.; SILVA, L.H.S.; MARINHO, M.; DOMINGOS, P.; SANT'ANNA, C.L. Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. *Hydrobiologia*, v. 424, p. 67-77, 2000.

JARDIM, F.A.; CAVALIEREI, S.O.; GALLINARI, P.C.; VIANNA, L.N.L. Metodologia para a contagem de cianobactérias em células/ml. Um novo desafio para o analista de laboratório. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, n. 3-4, p. 109-111, 2002.

JARDIM, F.A.; FONSECA, Y.M.F.; AZEVEDO, S.M.F.O. A ocorrência de *Microcystis viridis* e *Cylindrospermopsis raciborskii* tóxicas em um manancial da COPASA – MG. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FICOLOGIA, 8., 1999, Ipojuca. *Anais...* Ipojuca: SBFic, 1999.

JIANG, Y.; JI, B.; WONG, R.N.S.; WONG., M.H. Statistical study on the effects of environmental factors on the growth and microcystins production of bloom-forming cyanobacterium – *Microcystis aeruginosa*. *Harmful Algae*, v.7, p. 127-136, 2008.

KAEBERNICK, M.; NEILAN, B.A. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 35, p. 1-9, 2001.

KEIJOLA, A.M.; HIMBERG, K.; ESALA, A.L.; SIVONEN, K.; HIISVIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot scale experiments. *Toxicity Assessment*, v.3, n.5, p. 643-656, 1988.

KEIL, C.; FORCHERT, A.; FASTNER, J.; SZEWZYK, U.; ROTARD, W.; CHORUS, I.; KRÄTKE, R. Toxicity and microcystin content of extracts from a *Planktothrix* bloom and two laboratory strains. *Water Research*, v. 36, n. 8, p. 2133–2139, 2002.

KUIPER-GOODMAN, T.; FALCONER, I.; FITZGERALD, J. Human health aspects. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Editores), *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londres: E & FN Spon, 1999. cap. 4.

KULL, T.P.; BACKLUND, P.H.; KARLSSON, K.; MERILUOTO, J.A.O. Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: reaction kinetics, characterization and toxicity of reaction products. *Environmental Science Technology*, v. 38, n. 22, p.6025-6031, 2004.

KURODA, E.K. *Remoção de células e subprodutos de Microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção*. 2006, 232 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

KURODA, E. K., Di BERNARDO, L. Determinação das condições de coagulação química para filtração direta com águas contendo células e subprodutos de cianobactérias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2005 (CD-ROM).

KURODA, E.K.; NAGASHIMA, A.I.; KURIAMA, F.; TSUJI, K.; GARCIA, S.; NOBREGA, G. M. A.; HARADA, K. I.; HIROOKA, E. Y. Uso de microrganismos para biocontrole de cianobactérias toxigênicas e biodegradação de microcistinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25, 2009, Recife. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2009 (CD-ROM).

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

LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J.; CORNISH, B.J.A.; JASPARS, M. Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxinas) using TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation. *Environmental Science and Technology*, v.33, p.771-775, 1999.

LEAL, A.C.; SOARES, M.C.P. Hepatotoxicidade da cianotoxina microcistina. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, 37 (Suplemento II), p. 84-89, 2004.

LIANG, H.; NAN, J.; HE, W.J.; LI, G.B. Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation. *Desalination*, v.239, p. 191-197, 2009.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. 2. ed. Campinas,SP: Ed. Átomo, 2008.

LIU, I.; LAWTON, L.A.; BAHNEMANN, D.W.; LIU, L.; PROFT, B.; ROBERTSON, P.K.J. The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials. *Chemosphere*, v.76, 549-553, 2009.

LONG, B.M.; JONES, G.J.; ORR, P.T. Cellular microcystin content in N-limited *Microcystis aeruginosa* can be predicted from growth rate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, p. 278-283, 2001.

LOPES, G.J.R. *Avaliação da turbidez e do tamanho de partículas como parâmetros indicadores da remoção de oocistos de Cryptosporidium spp. nas etapas de clarificação no tratamento da água em ciclo completo*. 2008, 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2008.

MARTEL, A.B. Coagulación. In: Vargas, L. *Tratamiento de agua para consumo humano – Plantas de filtración rápida – Manual I: Teoría, Tomo I*. CEPIS: Lima, Peru, 2004. cap.4.

McELHINEY, J.; LAWTON, L.A. Detection of the cyanobacterial hepatotoxins microcystins. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v. 203, p. 219–230, 2005.

MEREL, S.; CLÉMENT, M.; THOMAS, O. State of the art on cyanotoxins in water and their behavior towards chlorine. *Toxicon*, v. 55, p. 677-691, 2010.

MEREL, S.; LEBOT, B.; CLÉMENT, M.; SEUX, R.; THOMAS, O. MS identification of microcystin-LR chlorination by-products. *Chemosphere*, 74, p. 832–839, 2009.

METCALF, J.S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, K.A.; BIRMINGHAM, S; SAKER, M.L.; TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, G.A. Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. *Toxicon*. v. 40, n. 8, p. 1115-1120, 2002.

MUR, L.R.; SKULBERG, O.M.; UTKILEN, H. Cyanobacteria in the environment. In: CHORUS, I; BARTRAM, J. (Editores). *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 2.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Water treatment options for dissolved cyanotoxins. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, v.63, n.4, p.227-239, 2004.

NICHOLSON, B.C.; ROSITANO, J.; BURCH, M.D. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1297-1303, 1994.

OLIVEIRA, J.M.B. *Remoção de Cylindrospermopsis raciborskii por meio de sedimentação e de flotação: avaliação em escala de bancada*. 2005, 122 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 122p, 2005.

OZAWA, K.; YOKOYAMA, A.; ISHIKAWA, K.; KUMAGAI M.; WATANABE, M. F.; PARK, H.D. Accumulation and depuration of microcystin produced by the cyanobacterium *Microcystis* in a freshwater snail. *Limnology*, v. 4, n. 3, p. 131-138, 2003.

PERRON, M.C.; QIU, B.; BOUCHER, N.; BELLEMARE, F.; JUNEAU, P. Use of chlorophyll a fluorescence to detect the effect of microcystins on photosynthesis and photosystem II energy fluxes of Green algae. *Toxicon*. In Press. 2012.

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. *Tratamento de água – tecnologia atualizada*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1991.

RODRÍGUEZ, E.M.; ACERO, J.L.; SPOOF, L.; MERILUOTO, J. Oxidation of MC-LR and –RR with chlorine and potassium permanganate: toxicity of the reaction products. *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1744-1752, 2008.

RODRÍGUEZ, E.; ONSTAD, G.D.; KULL, T.P.J.; METCALF, J.S.; ACERO, J.L.; VON GUNTEN, U.; Oxidative elimination of cyanotoxins: comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate. *Water Research*, v.41, n.15, p.3381-3393, 2007.

ROSITANO, J.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; SZTAJNBOK, P. Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Research*, v. 35, n. 1, p.23-32, 2001.

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B.C.; PIERONNE, P. Destruction of Cyanobacterial Toxins by Ozone. *Ozone Science & Engineering*. v. 20, p. 223-238, 1998.

SÁ, J. C., OLIVEIRA, A. C. P.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, C. C. S. *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina com a utilização de filtro lento sanduíche*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22, 2003, Joinville-SC. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 2003. (CD-ROM).

SAKAI, H.; OGUMA, K.; KATAYAMA, H.; OHGAKI, S. Effects of low- or medium pressure ultraviolet lamp irradiation on *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena variabilis*. *Water Research*, v.41, p. 11-18, 2007.

SANT'ANNA, C.L.; AZEVEDO, M.T.P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. *Nova Hedwigia*, v.71, p. 359-385, 2000.

SANT'ANNA, C.L.; AZEVEDO, M.T.P.; WERNER, V.R.; DOGO, C.R.; RIOS, F.R.; CARVALHO, L.R. Review of toxic species of cyanobacteria in Brazil. *Algological Studies*, v. 126, p. 251-265, 2008.

SANTOS, H.R.; PRADO, G.S.; VIDAL, C.M.S.; MORUZZI, R.B.; CAMPOS, J.R. Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.9, n.4, p. 291-300, 2004.

SENOGLES, P.J.; SCOTT, J.A.; SHAW, G.; STRATTON, H. Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin using titanium dioxide and UV irradiation. *Water Research*, v. 35, n. 5, p.1245-1255, 2001.

SENS, M.L.; DALSSASSO, R.L.; MONDARDO, R.I.; MELO FILHO, L.C. Filtração em margem. In: PÁDUA, V.L. *Contribuição ao estudo de remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 5.

SHEN, Q.; ZHU, J.; CHENG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation. *Desalination*, v.271, p. 236-240, 2011.

SHEPHARD, G.S.; STOCKENSTRÖM, S.; DE VILLIERS, D.; ENGELBRECHT, W.J.; WESSELS, G.F.S. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v. 36, n. 1, p.140-146, 2002.

SIVONEN, K.; JONES, G.J. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I; BARTRAM, J. (Editores). *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 3.

SOARES, R.M.; MAGALHÃES, V.F.; AZEVEDO S.M.F.O. Accumulation and depuration of microcystins (cyanobacteria hepatotoxins) in *Tilapia rendalli* (Cichlidae) under laboratory conditions. *Aquatic Toxicology*, v. 70, n. 1, p. 1-10, 2004.

SOARES, R.M.; YUAN, M.; SERVAITES, J.C.; DELGADO, A.; MAGALHÃES, V.F.; HILBORN, E.D.; CARMICHAEL, W.W.; AZEVEDO, S.M.F.O. Sublethal exposure from microcystins to renal insufficiency patients in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Toxicology*, v.21, n.2, p.95-103, 2006

SOTERO-SANTOS, R.B.; SILVA, C.R.S; VERANI, N.F.; NONAKA, K.O.; ROCHA, O. Toxicity of a cyanobacteria bloom in Barra Bonita Reservoir (Middle Tietê River, São Paulo, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 64, n. 2, p. 163-170, 2006.

TAKAARA, T.; SANO, D.; KONNO, H. OMURA, T. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. *Water Research*, v.41, p. 1653-1658, 2007.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part I: The key operation conditions. *Separation and Purification Technology*, v.52, p.84-94, 2006.

TSUJI, K.; MASUI, H.; UEMURA, H.; MORI, Y.; HARADA, K. Analysis of microcystins in sediments using MMPB method. *Toxicon*, 39, p. 687–692, 2001.

TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M.F.; NAKAZAWA, H.; SUZUKI, M.; UCHIDA, H.; HARADA, K.I.L. Stability of microcystins from cyanobacteria – IV. Effect of chlorination on decomposition. *Toxicon*, v. 35, n.7, p. 1033-1041, 1998.

TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M.F.; SUZUKI, M.; NAKAZAWA, H. Stability of microcystins from cyanobacteria – II. Effect of UV light on decomposition and isomerization. *Toxicon*, v. 33, n.2, p. 1619-1631, 1995.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*. 5 ed. Washington, DC: Office of Water (4303T). 2002.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms*. 4 ed., 2002.

VIANNA, M. R. *Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água*. Belo Horizonte:Imprimatur, 4 ed., 576 p., 2002.

VIEIRA, J.M.S.; AZEVEDO, M.T.P.; AZEVEDO, S.M.F.O.; HONDA, R.Y.; CORRÊA, B. Microcystin production by *Radiocystis fernandoi* (Chroococcales, Cyanobacteria) isolated from a drinking water reservoir in the city of Belém, PA, Brazilian Amazonia region. *Toxicon*, v.42, p. 709-713, 2003.

VLASKI, A.; VAN BREEMEN, A.N.; ALAERTS, G.J. Optimization of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation. *Journal Water Supply: Research Technology – Aqua*, v.45, n.5, p.253-261, 1996.

WALPOLE, R. E.; MYERS, R.H.; MYERS, S.L.; YE, K. *Probabilidade e estatística para engenharia e ciências*. 8.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

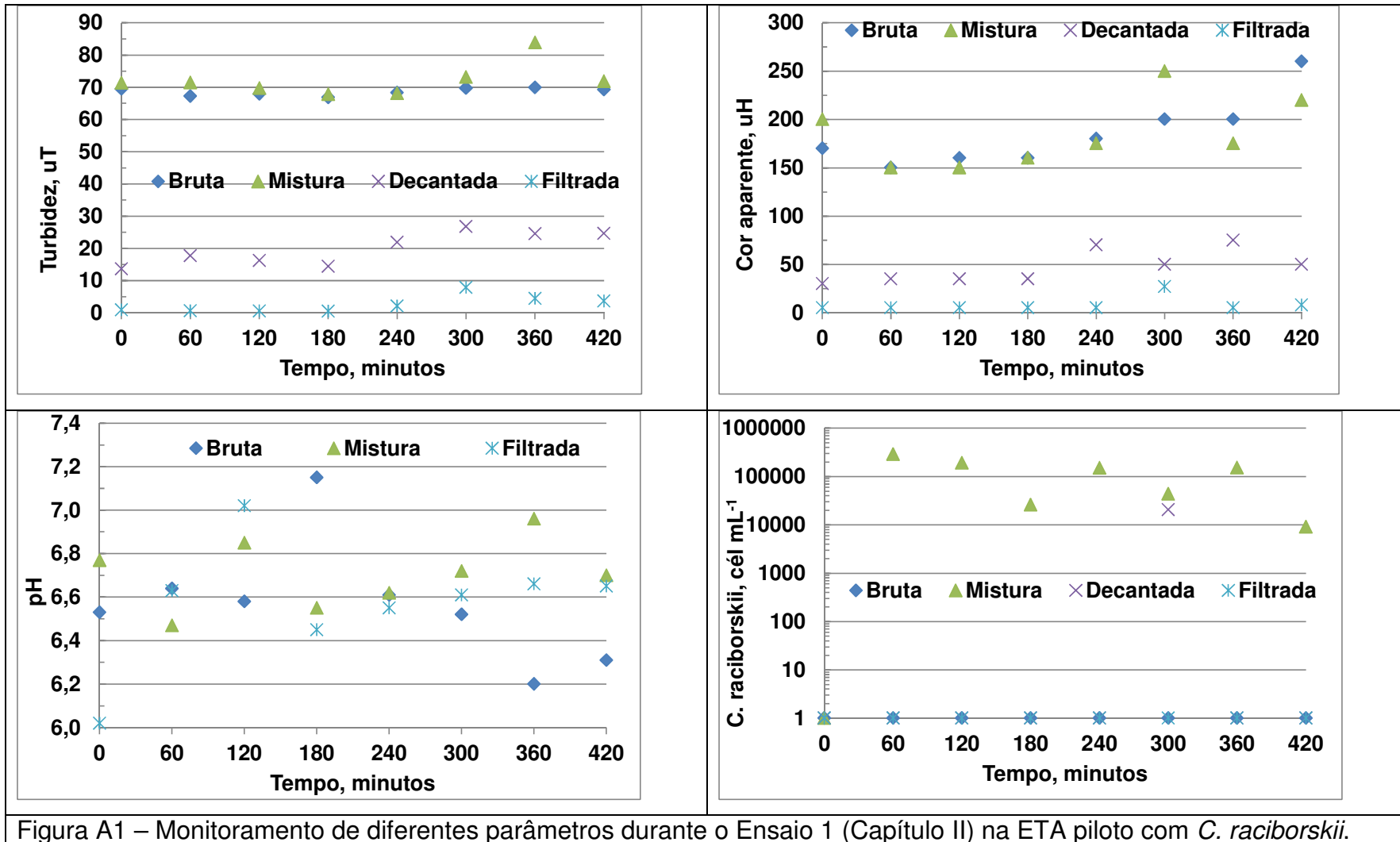
WELKER, M.; STEINBERG, C. Indirect photolysis of cyanotoxins: one possible mechanism for their low persistence. *Water Research*, v. 33, n. 5, p.1159-1164, 1999.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater: Volume 1 – Policy and regulatory aspects*. 2006.

WIEGAND, C.; PFLUGMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 203, n. 3, p. 201– 218, 2005.

YACTAYO, V.M. Filtración. In: Vargas, L. *Tratamiento de agua para consumo humano – Plantas de filtración rápida – Manual I: Teoría, Tomo I*. Lima, Peru: CEPIS, 2004. cap. 4.

## ANEXOS



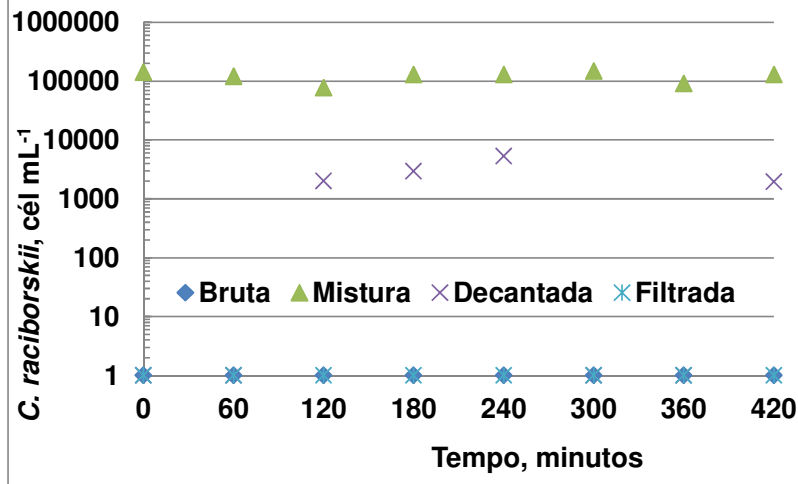
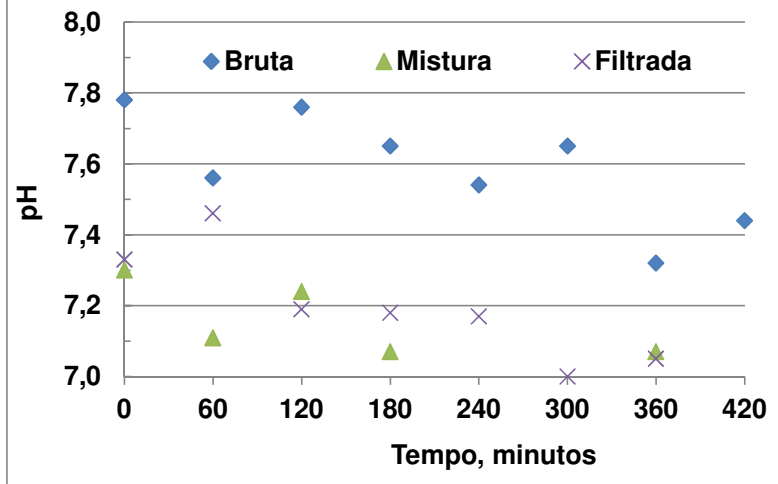
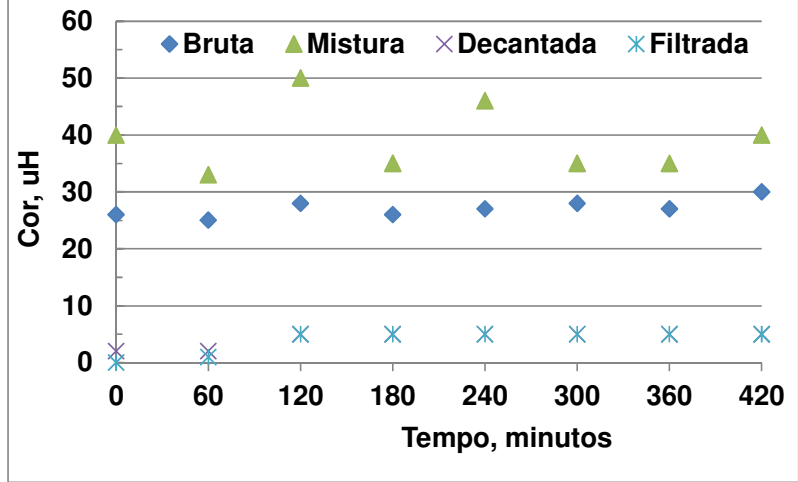
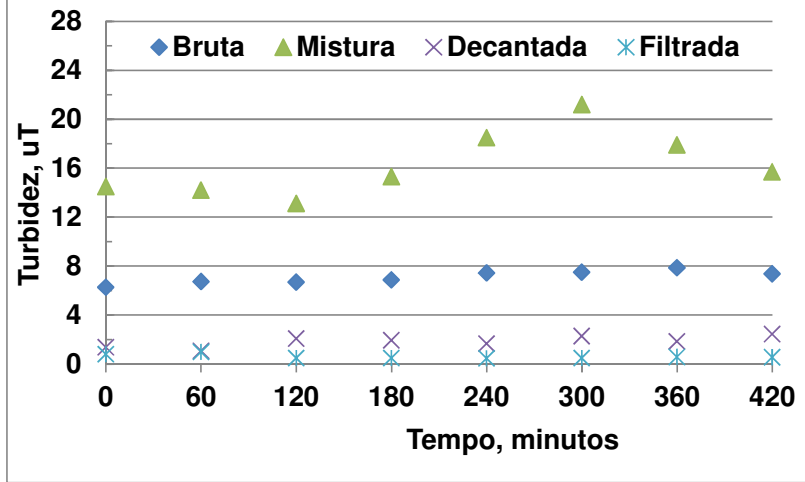


Figura A2 – Monitoramento a cada hora da ETA piloto durante Ensaio 7 (Capítulo II).

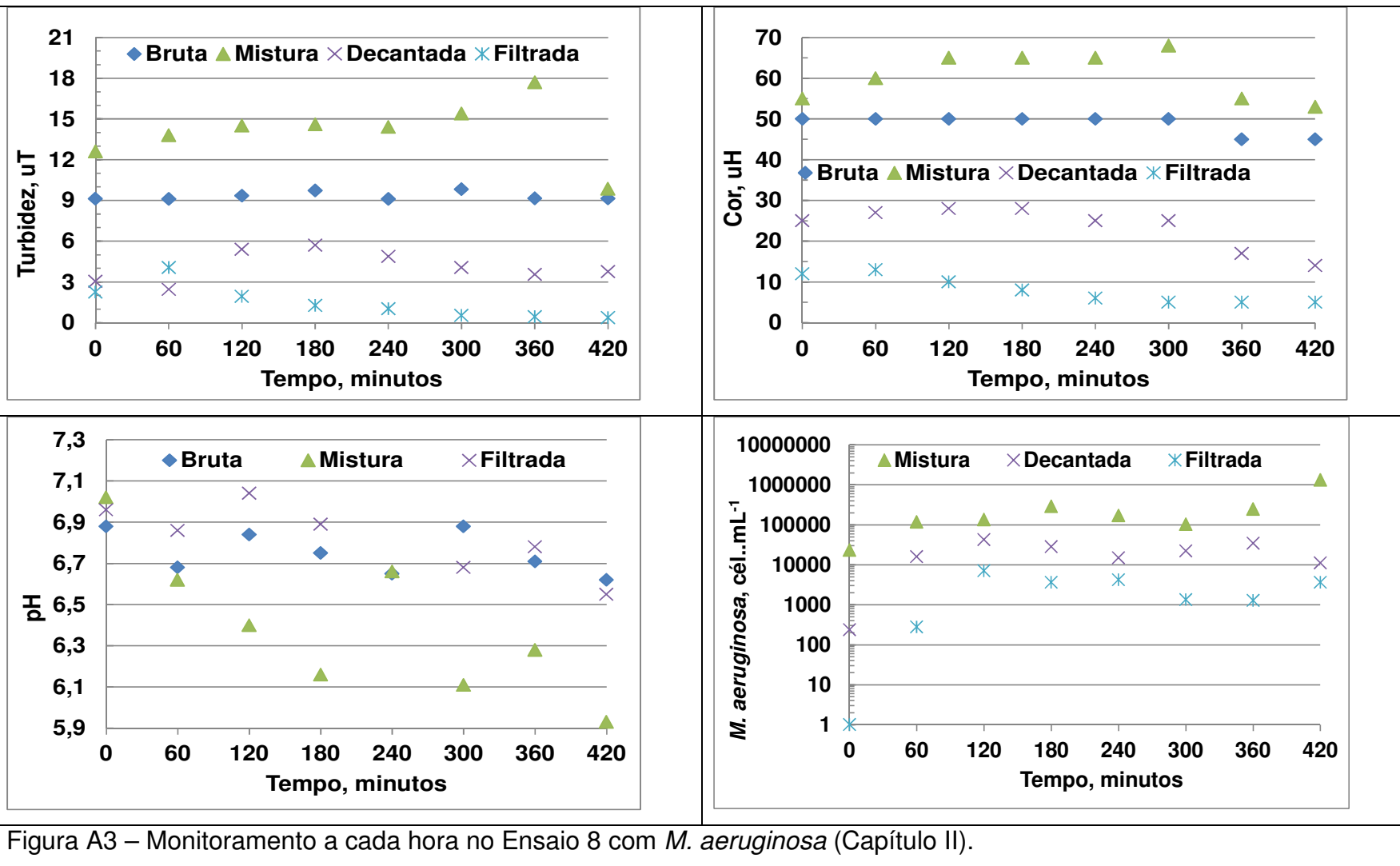


Figura A3 – Monitoramento a cada hora no Ensaio 8 com *M. aeruginosa* (Capítulo II).

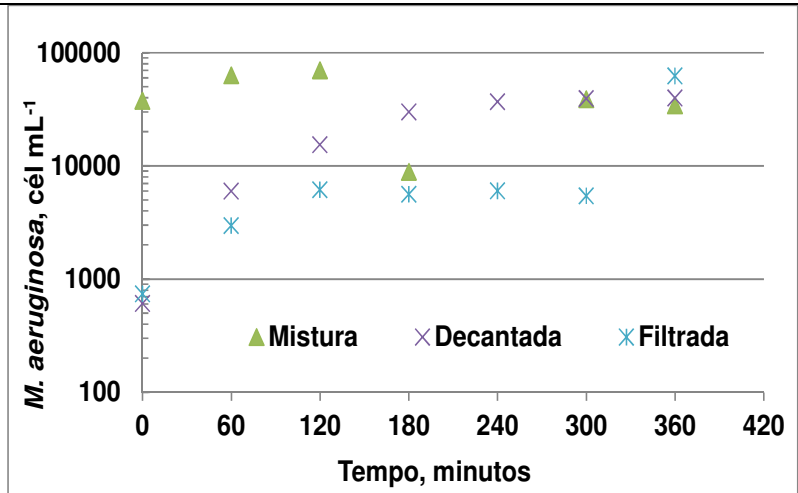
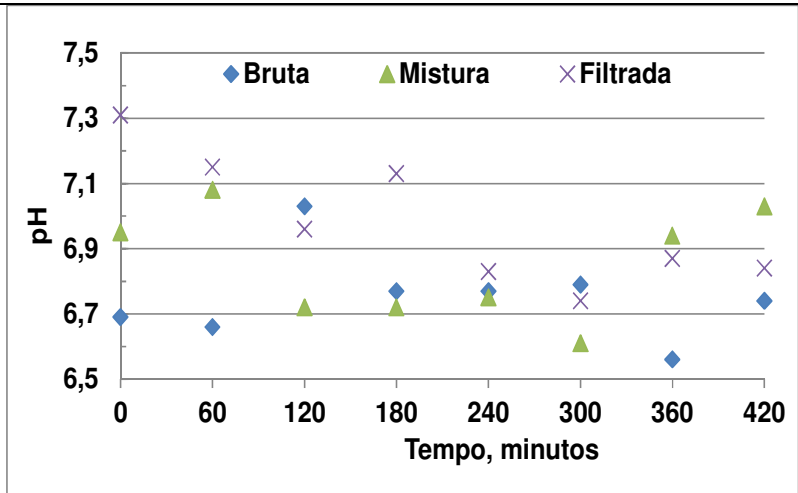
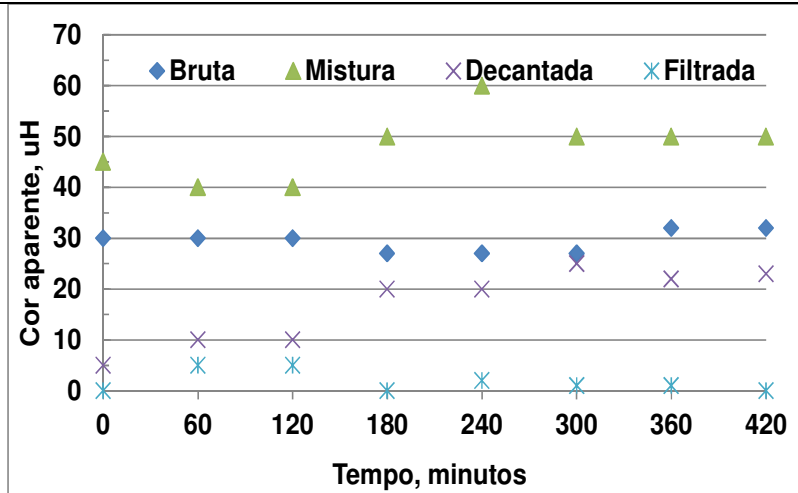
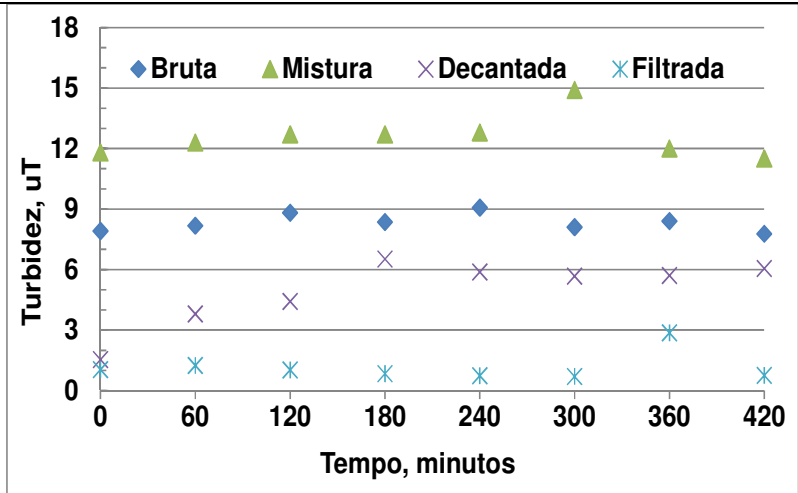


Figura A4 – Monitoramento a cada hora Ensaio 9 com *M. aeruginosa* (Capítulo II).

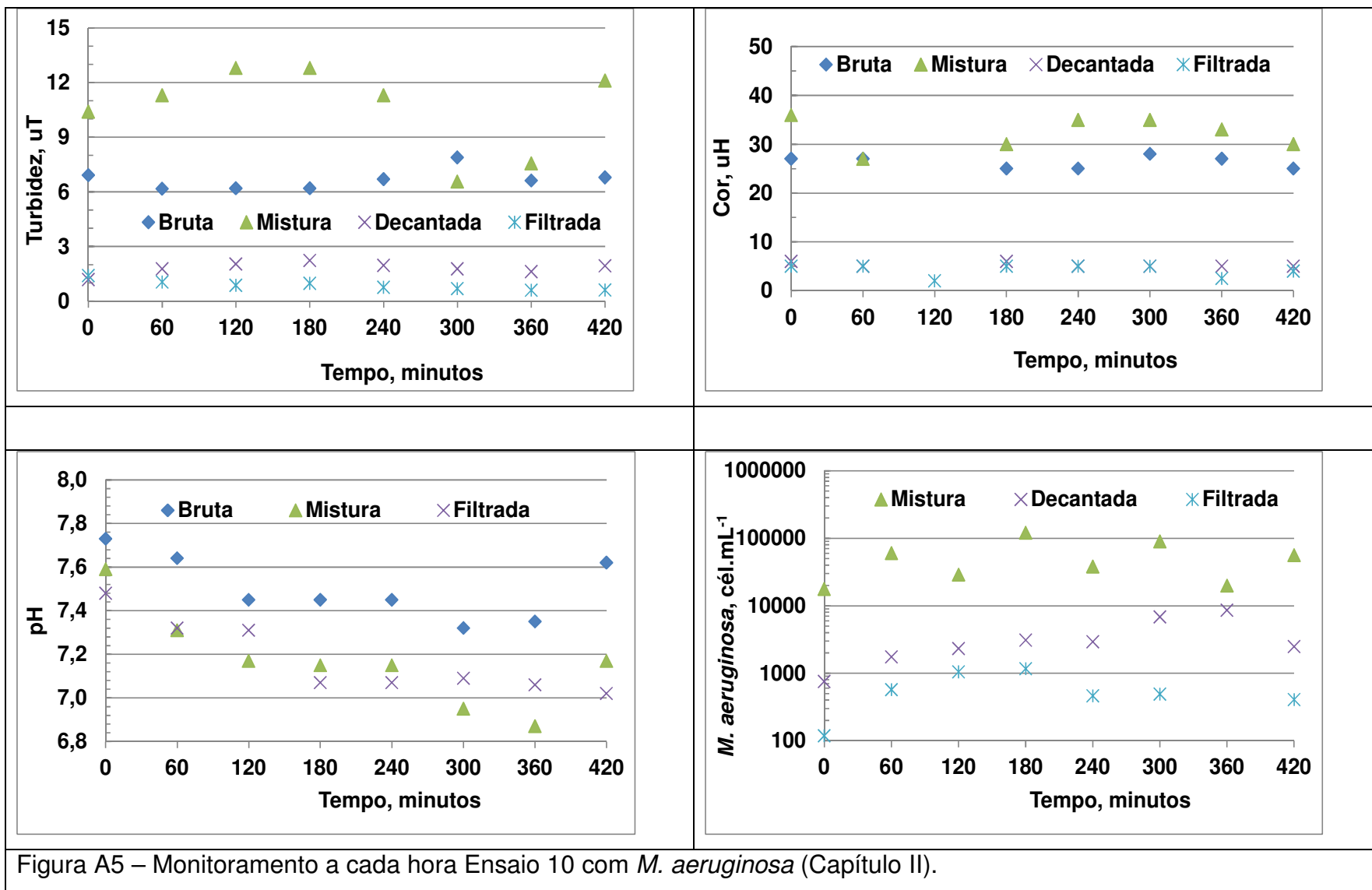


Figura A5 – Monitoramento a cada hora Ensaio 10 com *M. aeruginosa* (Capítulo II).

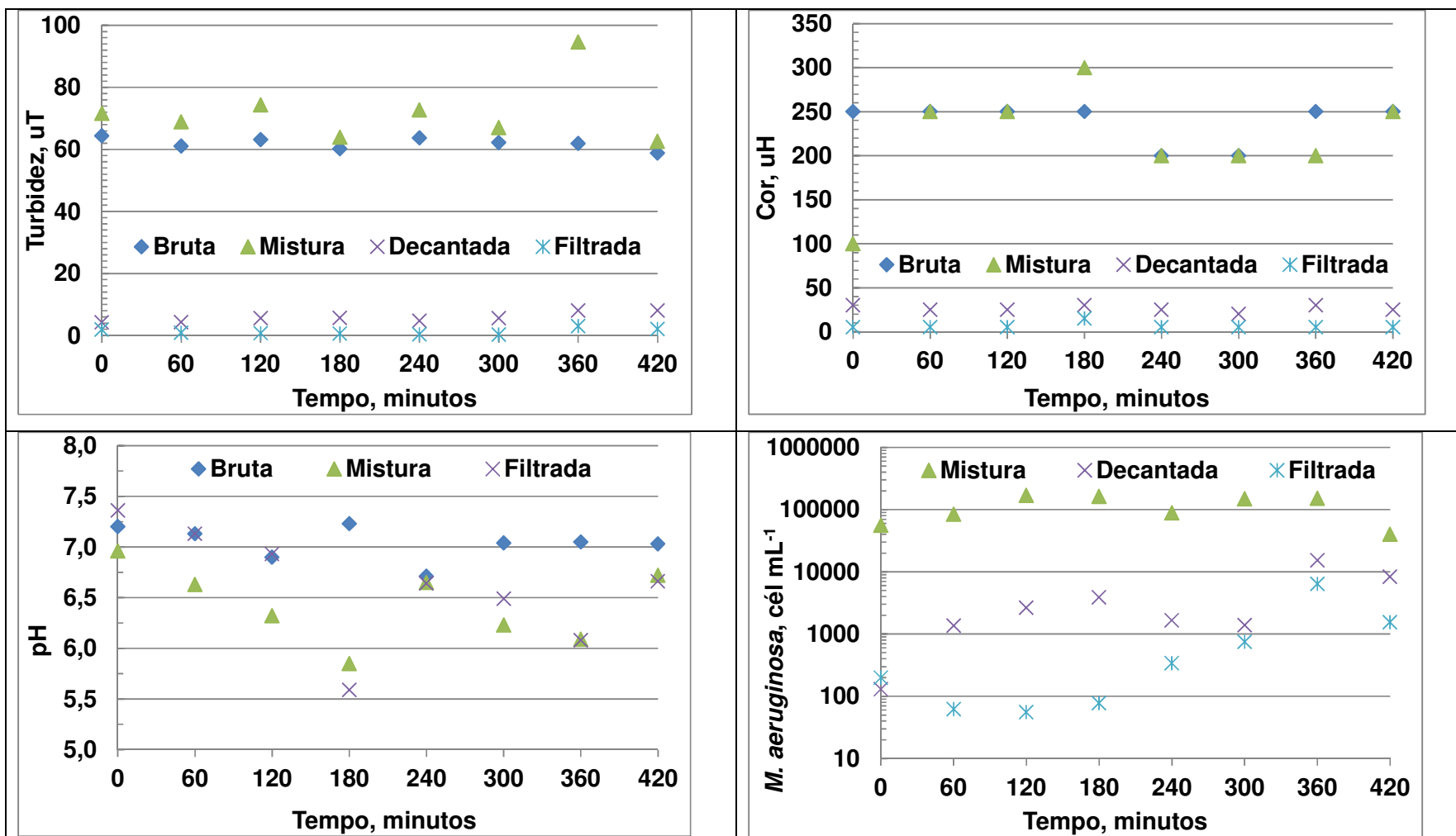


Figura A6 – Monitoramento a cada hora ao longo do Ensaio11 com *M. aeruginosa* (Capítulo II).

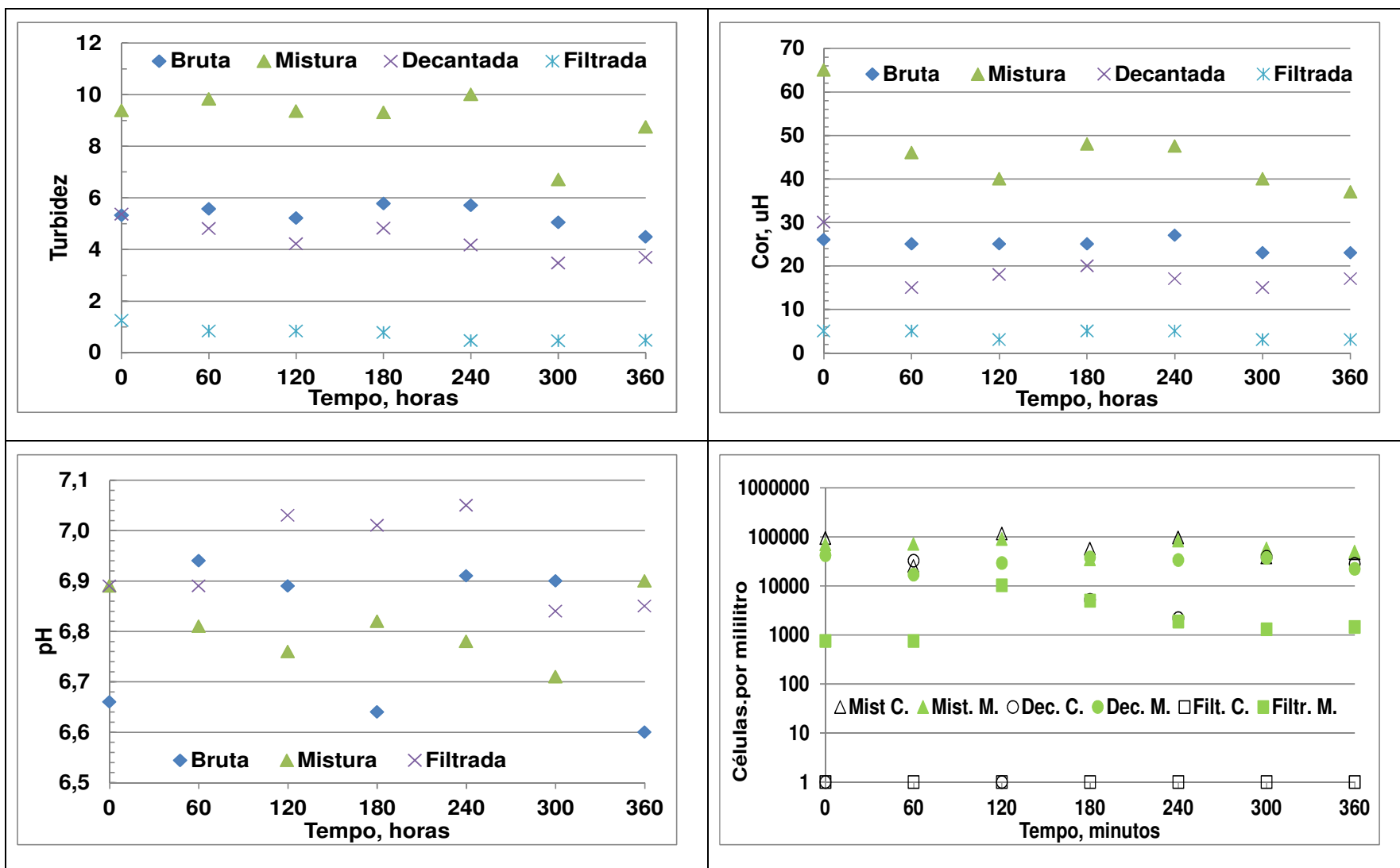


Figura A7 – Monitoramento ETA piloto Ensaio 12 com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* (Capítulo II).

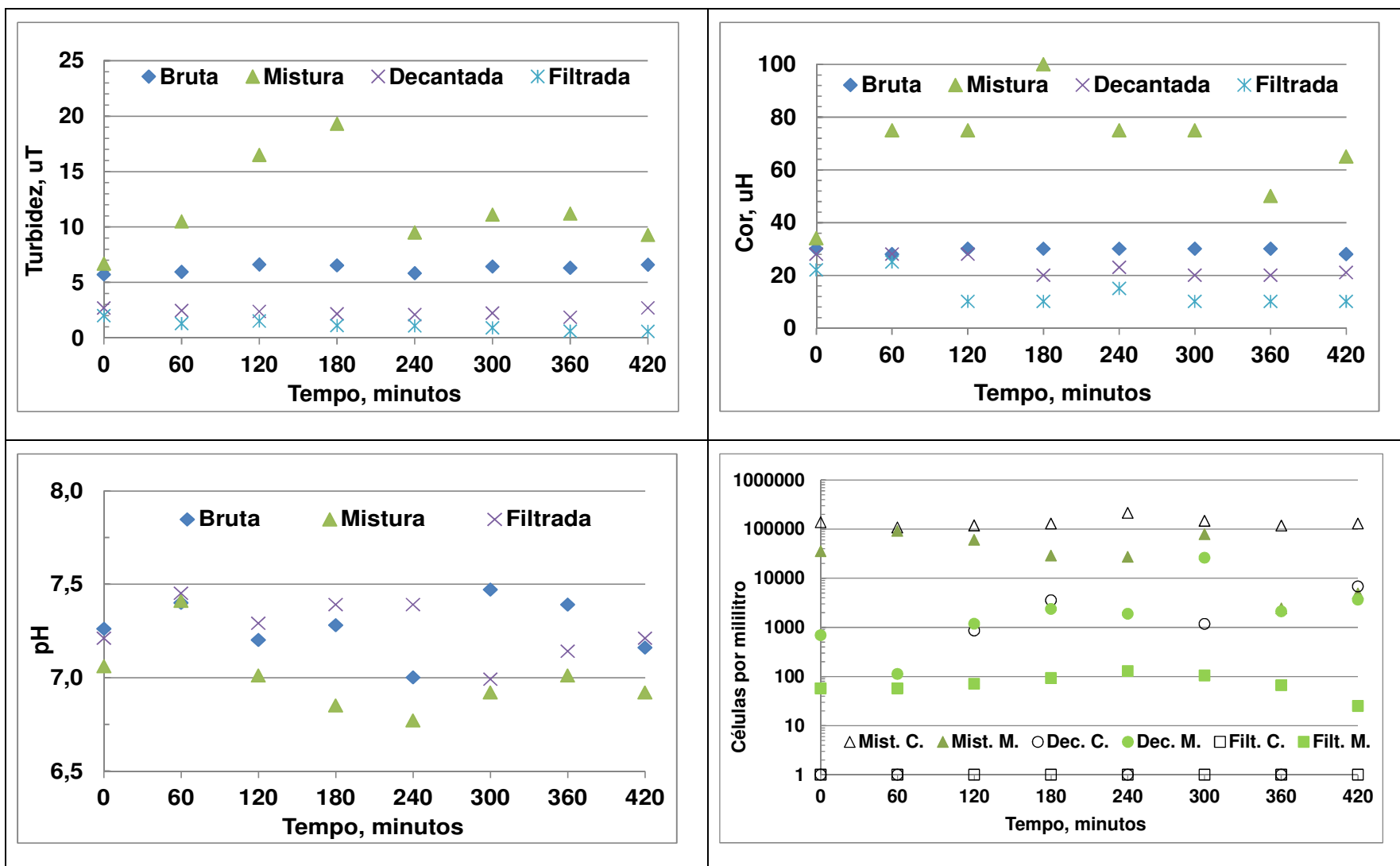


Figura A8 – Monitoramento ETA piloto no Ensaio 13 com *C. raciborskii* + *M. aeruginosa* (Capítulo II).

Tabela A1 – Resultados dos testes realizados com cloro como oxidante (Capítulo IV).

Microcistina, µg/L							
	Início	Final	Remoção %	Dose inicial, mg L <sup>-1</sup>	Tempo	CT (mg min L <sup>-1</sup> )	Residual, mg L <sup>-1</sup>
<b>Água Bruta</b>	25,31	11,900	53,0	1,10	30	9,0	0,3
	25,31	7,94	68,6	1,10	60	17	0,28
	25,31	2,76	89,1	1,10	180	18	0,1
	25,31	2,93	88,4	1,10	840	50	0,06
	25,31	12,35	51,2	1,10	30	7,5	0,25
	25,31	8,710	65,6	1,10	60	18	0,3
	25,31	2,72	89,3	1,10	180	18	0,1
	25,31	3,08	87,8	1,10	840	59	0,07
<b>Água Filtrada</b>	25,0	6,1	75,5	1,10	30	26	0,86
	25,0	0,95	96,2	1,10	60	46	0,77
	25,0	0,15	99,4	1,10	180	130	0,72
	25,0	0,15	99,4	1,10	840	370	0,44
	24,7	6,35	74,3	1,10	30	22	0,74
	24,7	1,6	93,6	1,10	60	52	0,87
	24,7	0,3	98,8	1,10	180	126	0,7
	24,7	0,1	99,5	1,10	840	462	0,55

Tabela A2 – Resultados dos testes realizados com ozônio como oxidante (Capítulo IV).

Microcistina, ug/L							
	Início	Final	Remoção (%)	Conc. O <sub>3</sub> no Gás	Tempo de contato, minutos	Dose aplicada, mg L <sup>-1</sup>	Residual, mg L <sup>-1</sup>
<b>Água Bruta</b>	25,1	11,33	54,9	1,05	2	2,1	0
	25,1	0,86	96,6	1,05	5	5,25	0
	25,1	0,31	98,8	1,05	10	10,5	0
	24,53	24,53	0,0	1,05	0	0	0
	24,53	12,22	50,2	1,05	2	2,1	0
	24,53	0,8	96,7	1,05	5	5,25	0
	24,53	0,15	99,4	1,05	10	10,5	0
	<b>Água Filtrada</b>	24,8	9,3	62,5	1,05	2	2,1
24,8		0,7	97,2	1,05	5	5,25	0
24,8		0,38	98,5	1,05	10	10,5	0
23,7		10,1	57,3	1,05	2	2,1	0
23,7		0,9	96,0	1,05	5	5,25	0
23,7		0,3	98,6	1,05	10	10,5	0

Tabela A3 – Resultados dos testes realizados com fotocatalise heterogênea (Capítulo IV).

		Microcistina, ug/L			TiO <sub>2</sub> , mg/L	Tempo de contato, minutos
	Inicial	Final	Remoção, %			
<b>Água Bruta</b>	31,5	7,40	76,5	200	2	
	31,5	5,30	83,2	200	5	
	31,5	1,83	94,2	200	15	
	9,63	1,11	88,5	200	5	
	9,63	0,10	99,0	200	15	
	13,5	0,25	98,2	200	5	
	13,5	0,1	99,3	200	15	
<b>Água Filtrada</b>	31,5	31,5	0,0	200	0	
	31,5	6,3	80,0	200	2	
	31,5	1,66	94,7	200	5	
	31,5	1,3	95,9	200	15	

Tabela A4 – Resultados dos testes realizados com radiação ultravioleta (Capítulo IV).

	Inicial	Final	Remoção, %	Tempo de contato, minutos
<b>Água Bruta</b>	31,5	7,49	76,2	2
	31,5	0,70	97,8	5
	31,5	0,13	99,6	15
	21,3	2,73	87,2	2
	21,3	0,89	95,8	5
	21,3	0,69	96,8	15
<b>Água Filtrada</b>	31,5	7,7	75,6	2
	31,5	0,85	97,3	5
	31,5	0,13	99,6	15
	40,9	4,8	88,3	2
	40,9	1,11	97,3	5
	40,9	0,3	99,3	15