

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

GABRIEL DIBBERN SACCHI

**Remoção de microcistina em sistema constituído de pré-oxidação  
com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, flotação e  
microfiltração seguido por membranas de ultrafiltração e pós-  
cloração**

São Carlos, SP

2010



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM SISTEMA CONSTITUÍDO DE PRÉ-  
OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, COAGULAÇÃO,  
FLOCULAÇÃO, FLOTAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO SEGUIDO POR  
MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO E PÓS-CLORAÇÃO

Aluno: Gabriel Dibbern Sacchi

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali

Monografia apresentada ao curso de  
graduação em Engenharia Ambiental da  
Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP

2010

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

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

S119r                      Sacchi, Gabriel Dibbern  
                                Remoção de microcistina em sistema constituído de  
                                pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação,  
                                floculação, flotação e microfiltração seguido por  
                                ultrafiltração e pós-cloração / Gabriel Dibbern Sacchi  
                                ; orientador Marco Antonio Penalva Reali. -- São Carlos,  
                                2010.

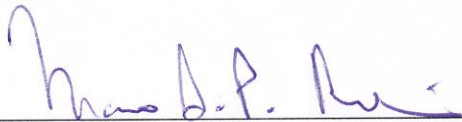
                                Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
                                Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade  
                                de São Paulo, 2010.

                                1. Microcistina. 2. Microfiltração.  
                                3. Ultrafiltração. 4. Flotação. 5. Peróxido de  
                                hidrogênio. 6. Hipoclorito de sódio. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

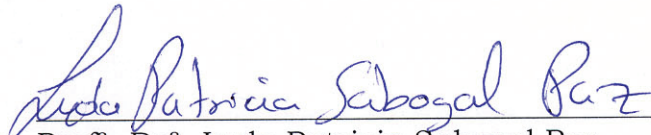
Candidato: Gabriel Dibbern Sacchi

Monografia defendida e aprovada em: 01 de outubro de 2010 pela Comissão Julgadora:



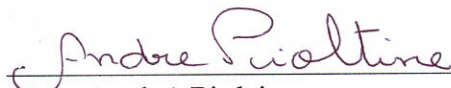
Prof. Dr. Marco Antonio P. Reali

Aprovado



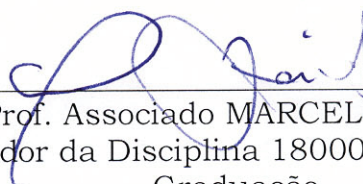
Profª. Drª. Lyda Patricia Sabogal Paz

Aprovado



Msc. André Pioltine

Aprovado



Prof. Associado MARCELO ZAIAT  
Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de  
Graduação



#### Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e avós pelo grande apoio e sustentação nestes 5 longos anos.

## **Agradecimento**

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade a mim dada, e a minha família pelo apoio durante este tempo.

Ao professor Dr. Marco A. P. Reali por estes três anos de orientação e muita paciência comigo, pois bem sei que não sou fácil.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento, à Escola de Engenharia de São Carlos e à Universidade de São Paulo pela infra-estrutura fornecida para a realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida neste último ano.

À Fundação para o Incremento da Pesquisa e do Aperfeiçoamento Industrial pela minha primeira bolsa de iniciação científica.

Aos amigos e colegas do LATAR: Glauce e Jaqueline, em especial, pelos conhecimentos a mim passados, a Juliana e aos Rafaelis pela companhia durante os longos ensaios e aos atuais companheiros André, Cláudio, Teresa, Solange, Aline, Eloá e Lucas presentes principalmente durante o árduo processo de confecção deste trabalho.

Aos vizinhos BIOTACE e Laboratório de Saneamento pelas análises realizadas e esclarecimentos frequentemente necessários.

Aos colegas da Ambiental, em especial Yugo, Fane, Guardia, Fregolente, Chel, Ju, Anne, Vivi e muitos outros aqui não listados.

Finalmente aos palhaços Davi e Simão pela convivência neste último semestre.



“não quero um amigo pra sempre  
sorrir...quero sempre um amigo com o  
qual eu possa sorrir...”

Yugo Matsuda

## Resumo

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

Cianobactérias, quando presentes em quantidades elevadas nos mananciais utilizados para o abastecimento de água, podem provocar problemas operacionais em Estações de Tratamento de Água como a redução da carreira de filtração e o aumento com o gasto de produtos químicos (coagulantes e floculantes). Além disto, algumas cianobactérias como a *Microcystis sp.*, podem produzir toxinas as quais não são removidas facilmente pelos processos convencionais de tratamento sendo muitas vezes necessário a adoção de um tratamento avançado para promover a remoção desta toxina. Buscou-se neste trabalho estudar a eficiência de remoção de microcystis e microcistina em um fluxograma de tratamento envolvendo pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, flotação, microfiltração, ultrafiltração e desinfecção com hipoclorito de sódio. Foram utilizadas instalações em escala de laboratório alimentadas com água preparada através da adição de alíquotas de cultura de *Microcystis sp.* em água bruta de um poço profundo. Os resultados mostraram que, no sistema investigado, a etapa de tratamento que apresentou a maior eficiência de remoção de microcistina dissolvida foi a ultrafiltração, sendo que a etapa de clarificação por coagulação/flotação por ar dissolvido apresentou alta eficiência de remoção das células de *Microcystis sp.* e, conjuntamente, de remoção de microcistina intra-celular. Nas melhores condições de pré-oxidação, coagulação/flotação, filtração e pós-cloração foi promovida redução de até 99,9% na concentração de microcistina dissolvida. Também verificou-se que nas dosagens investigadas (até 2mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L) o peróxido de hidrogênio apresentou baixa efetividade na remoção de microcistina.

Palavras chave: Microcistina; microfiltração; ultrafiltração; flotação; peróxido de hidrogênio; hipoclorito de sódio

## Abstract

SACCHI, G. D. **Microcystin removal in system constituted of pre-oxidation with hydrogen peroxide, coagulation, flocculation, flotation and microfiltration followed by ultrafiltration and post-chlorination.** 2010. 121p. Undergraduation Conclusion Essay (Environmental Engineering) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, 2010.

Cyanobacteria, when present in high concentrations in the raw water used for water supply, can cause operational problems in the Water Treatment Plants as the reduction of filtration period and increased consumption of chemicals for disinfection. In addition, some cyanobacterias such as *Microcystis* sp., can produce toxins which are not easily removed by conventional treatment and, is often necessary to adopt an advanced treatment to promote toxin removal. In this study the removal efficiency of *Microcystis* sp. and microcystins was assessed in a treatment prototype involving pre-treatment with oxidation by hydrogen peroxide, coagulation, flocculation, flotation, microfiltration, ultrafiltration and disinfection with sodium hypochlorite. Laboratory scale facilities were used in this study and were fed with water prepared by adding aliquots of *Microcystis* sp. cultures in the raw water from a deep well. The results showed that the ultrafiltration stage presented the highest removal efficiency of dissolved microcystin was ultrafiltration, and the stage of clarification by coagulation / dissolved air flotation showed high removal efficiency of *Microcystis* sp. cells together with removal of intracellular microcystin. In the optimal conditions of pre-oxidation, coagulation/flotation, filtration and post-chlorination were able to promote reduction of up to 99.9% in dissolved microcystins concentration. Moreover, the results suggest that the investigated dosages of hydrogen peroxide (up to 2mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /L) presented low effectiveness in microcystins removal.

**Keywords:** Microcystins; microfiltration; ultrafiltration; flotation; hydrogen peroxide; sodium hypochlorite

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto (SCHNEIDER et al., 2001) .....	41
Tabela 4.1 – Composição do meio ASM-1 .....	47
Tabela 4.2 - Velocidade de flotação com o respectivo tempo de coleta para o coletor há 30cm da base .....	64
Tabela 5.1 - Parâmetros fixados para o Ensaio I de Tratabilidade .....	72
Tabela 5.2 - Residual de Cor aparente, de Turbidez e pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas .....	73
Tabela 5.3 - Gradientes de Floculação investigados, assim como a rotação imposta para tal gradiente no flotatesto empregado no ensaio .....	74
Tabela 5.4 - Residual de Cor aparente e Turbidez para os gradientes investigados e suas respectivas velocidades analisadas .....	75
Tabela 5.5 - Residual de Cor aparente e Turbidez .....	76
Tabela 5.6 - Parâmetros fixados para o Ensaio II de Tratabilidade .....	78
Tabela 5.7 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante .....	78
Tabela 5.8 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de ..	79
Tabela 5.9 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas .....	80
Tabela 5.10 - Residual de Cor aparente, de Turbidez, Absorbância 254nm e Microcistina o efluente da microfiltração do Ensaio II de Tratabilidade .....	81
Tabela 5.11 - Absorbância 254nm e residual de microcistina para o efluente da ultrafiltração do Ensaio II de Tratabilidade .....	81
Tabela 5.12 - Residual de Cloro Total, Livre e Microcistina para o efluente final do Ensaio II de Tratabilidade .....	82
Tabela 5.13 - Parâmetros fixados para o Ensaio III de Tratabilidade .....	86
Tabela 5.14 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante .....	87
Tabela 5.15 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de	87
Tabela 5.16 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas .....	88

Tabela 5.17 - Residual de peróxido de hidrogênio após 5 minutos de reação, porcentagem de oxidante consumida e pH após paralisação da reação .....	89
Tabela 5.18 - Residual de Cor aparente, Microcistina, Turbidez e Temperatura para o efluente da microfiltração do Ensaio III de Tratabilidade .....	90
Tabela 5.19 - Residual de Cor aparente, Microcistina, Turbidez, pH e Temperatura para o efluente da ultrafiltração do Ensaio III de Tratabilidade .....	91
Tabela 5.20 - Alcalinidade parcial e total, Condutividade, pH, Temperatura, Microcistina e Cloro livre e total do efluente final do Ensaio III de Tratabilidade .....	91
Tabela 5.21 - Parâmetros fixados para o Ensaio IV de Tratabilidade .....	95
Tabela 5.22 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante .....	96
Tabela 5.23 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de 96	
Tabela 5.24 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas .....	97
Tabela 5.25 - Residual de peróxido de hidrogênio após 5 minutos de reação, porcentagem de oxidante consumida e pH após paralisação da reação .....	98
Tabela 5.26 – Absorbância 254nn, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico e Carbono Orgânico Total para o efluente da microfiltração com prévia oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade .....	99
Tabela 5.27 - Absorbância 254nn, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico e Carbono Orgânico Total para o efluente da ultrafiltração com prévia oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade .....	100
Tabela 5.28 – Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da ultrafiltração com prévia e pós-oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade .....	101
Tabela 5.29 - Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da microfiltração com prévia e pós-oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade (amostra sem ultrafiltração) .....	101
Tabela 5.30 - Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da ultrafiltração com pós-oxidação por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, do Ensaio IV de Tratabilidade .....	106
Tabela 5.31 – Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da microfiltração	

com pós-oxidação por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, do Ensaio IV de Tratabilidade (amostra sem ultrafiltração) .....	106
---	-----

## Lista de Figuras

Figura 4-1- Capela onde é realizado o repique.....	47
Figura 4-2 - A) Termômetro para verificação da temperatura; B) Climatizador de Ar; C) Temporizador para controle da luminosidade; D) Insuflamento de Ar; E) Sala de Cultivo ....	48
Figura 4-3 - Fluorímetro para leitura de placas .....	52
Figura 4-4 – Reatores com agitação utilizados nos ensaios de oxidação e para a etapa de Mistura Rápida .....	56
Figura 4-5 - Flotatestes empregado no ensaio .....	57
Figura 4-6 - Foto da unidade de ultrafiltração utilizado com seus elementos respectivamente numerados .....	60
Figura 4-7 – Foto da unidade de ultrafiltração utilizada .....	62
Figura 4-8– Fluxograma do Ensaio I de Tratabilidade .....	66
Figura 4-9- Fluxograma do Ensaio II de Tratabilidade.....	68
Figura 4-10- Fluxograma do Ensaio III de Tratabilidade .....	69
Figura 4-11- Fluxograma do Ensaio IV de Tratabilidade .....	71
Figura 5-1 - Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio I de Tratabilidade	76
Figura 5-2- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante.....	83
Figura 5-3- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante.....	83
Figura 5-4- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante.....	83
Figura 5-5- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante.....	84
Figura 5-6 – Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante.....	92
Figura 5-7- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante.....	93
Figura 5-8- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante.....	93

Figura 5-9- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante.....	93
Figura 5-10- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 3,0 mg/L de pré-oxidante.....	94
Figura 5-11- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 4,0 mg/L de pré-oxidante.....	94
Figura 5-12- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação.....	102
Figura 5-13- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação.....	103
Figura 5-14- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação.....	103
Figura 5-15- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação.....	103
Figura 5-16- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação .....	104
Figura 5-17- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação .....	104
Figura 5-18- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação .....	104
Figura 5-19- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação .....	105
Figura 5-20- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 0,5mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L e NaOCl .....	107
Figura 5-21- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 1,0mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L e NaOCl .....	108
Figura 5-22- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 2,0mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L e NaOCl .....	108
Figura 5-23- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 0,5mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L e NaOCl .....	108
Figura 5-24- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 1,0mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L e NaOCl .....	109



Figura 5-25- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 2,0mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L e NaOCl ..... 109

Figura 5-26- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade I, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45µm)), e da água de estudo..... 110

Figura 5-27- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade II, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45µm)), e da água de estudo..... 111

Figura 5-28- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade III, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45µm)), e da água de estudo..... 111

Figura 5-29- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração e concentração de Carbono Orgânico Residual Dissolvido (COD) para o Ensaio de Tratabilidade IV, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45µm)), e da água de estudo . 112

## Lista de Gráficos

Gráfico 5-1 - Residual de Cor aparente e Turbidez para as diferentes dosagens de coagulante investigadas .....	74
Gráfico 5-2 - Residual de Cor aparente e Turbidez para os diferentes gradientes investigados e suas respectivas velocidades analisadas .....	75
Gráfico 5-3 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente.....	79
Gráfico 5-4 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez .....	79
Gráfico 5-5 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente.....	87
Gráfico 5-6 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez .....	88
Gráfico 5-7 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente.....	97
Gráfico 5-8 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez .....	97

## Sumário

1. Introdução .....	19
2. Objetivos.....	21
3. Revisão da Literatura.....	22
3.1. Cianobactérias .....	22
3.2. Cianotoxinas .....	23
3.2.1. Neurotoxinas .....	24
3.2.2. Hepatotoxinas .....	24
3.2.3. Dermatotoxinas.....	25
3.3. Microcistinas .....	25
3.4. Eutrofização e florações fitoplanctônicas .....	26
3.5. Problemas relacionados com a floração de cianobactérias e presença de cianotoxinas em mananciais.....	27
3.6. Controle de florações de cianobactérias.....	28
3.7. Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas nos Sistemas de Tratamento de Água para Abastecimento.....	30
3.7.1. O emprego de técnicas convencionais de tratamento (Coagulação/ Floculação/ Sedimentação/ Filtração) .....	31
3.7.2. O emprego da flotação por ar dissolvido .....	34
3.7.3. O emprego da oxidação química .....	36
3.7.4. O emprego de membranas filtrantes .....	39
4. Material e Métodos.....	45
4.1. Preparo e manutenção da cultura de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	45
4.2. Parâmetros do monitoramento.....	49
4.2.1. Turbidez .....	49
4.2.2. Cor Aparente .....	49
4.2.3. Absorbância a 254 nm .....	49
4.2.4. Potencial hidrogeniônico (pH) .....	50
4.2.5. Alcalinidade.....	50
4.2.6. Clorofila <i>a</i> .....	50
4.2.7. Carbono Orgânico Total.....	51
4.2.8. Análise de microcistina.....	52
4.2.9. Concentração de cloro.....	53
4.2.10. Concentração de peróxido de hidrogênio .....	53

4.3.	Água de Estudo.....	54
4.4.	Equipamentos Utilizados nos Ensaios em Bancada .....	55
4.4.1.	Reatores com agitadores para Mistura Rápida e Oxidação Química.....	56
4.4.2.	Flotatestes .....	56
4.4.3.	Equipamento de filtração por membranas e membranas .....	58
4.5.	Definição dos ensaios realizados e das etapas a serem seguidas.....	62
4.5.1.	Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação.....	63
4.5.2.	Etapa II – Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação com hipoclorito de sódio 65	65
5.	Resultados e Discussões .....	72
5.1.	Ensaio I de Tratabilidade.....	72
5.1.1.	Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção do Gradiente Ótimo de Floculação .....	72
5.1.2.	Etapa II - Investigação da Influência da coagulação/ floculação/ flotação/ microfiltração e da ultrafiltração. ....	76
5.2.	Ensaio II de Tratabilidade .....	77
5.2.1.	Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação.....	78
5.2.2.	Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação/ microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação .....	80
5.3.	Ensaio III de Tratabilidade .....	85
5.3.1.	Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação.....	86
5.3.2.	Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação .....	89
5.4.	Ensaio IV de Tratabilidade.....	95
5.4.1.	Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação.....	96
5.4.2.	Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação .....	98
5.5.	Considerações com Relação ao Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaios de Tratabilidade .....	110
6.	Conclusões e Recomendações .....	115
7.	Referências Bibliográficas.....	116

## 1. Introdução

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

Dependendo das características físicas e hidrodinâmicas desses mananciais superficiais, a intensa floração de algas pode ser freqüente, e estar associada à inexistência de uma limitação na disponibilidade de nutrientes. A excessiva presença de algas na água bruta captada nos mananciais eutrofizados pode acarretar sérios problemas operacionais nas estações de tratamento, com conseqüente queda da qualidade da água produzida, tornando-a imprópria para o consumo, e/ou ocasionando gastos excessivos relacionados com o consumo de água para lavagem dos filtros, de produtos químicos e outros relacionados com o tratamento e disposição do lodo.

Quando a presença excessiva de algas potencialmente tóxicas é associada especificamente ao grupo das cianobactérias, os problemas são agravados devido à capacidade de determinadas espécies produzirem potentes substâncias tóxicas denominadas cianotoxinas.

A produção e conseqüente liberação das cianotoxinas inibe a predação das cianobactérias por microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, etc. Esses consumidores vão passar a consumir as microalgas não tóxicas, contribuindo assim, para a redução dessas populações. Portanto, muitas vezes restará no meio aquático apenas as cianobactérias tóxicas como organismos fitoplanctônicos dominantes.

Vale ressaltar que nos ambientes aquáticos, parte das cianotoxinas encontram-se confinadas no interior das células, sendo liberadas em quantidades substanciais

predominantemente após a lise (ruptura) celular. Esse fato demonstra a importância da adoção de processos eficientes de remoção de células íntegras de cianobactérias nos sistemas de tratamento de água.

Sobre o tratamento dessas águas, é consenso entre vários pesquisadores que o fluxograma de tratamento, baseado nas etapas de coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração, apresenta melhor desempenho em comparação ao fluxograma convencional, baseado nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Portanto, a técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) constitui alternativa bastante atraente quando se pretende a remoção de algas e cianobactérias em sistemas de tratamento de águas para abastecimento (PEREZ, 2008).

Contudo, a FAD não é capaz de remover a toxina produzida pelas cianobactérias que estão presentes no meio, sendo necessário então utilizar outras formas de tratamento, sejam eles suplementares ou complementares. Atualmente a oxidação química vem sendo utilizada em grande escala, contudo, problemas como a formação de compostos indesejados traz a tona à necessidade de se estudar novas tecnologias. É neste cenário que se inserem as membranas de micro, ultra e nanofiltração, por não necessitarem de grande dosagem de produto químico e não provocarem alteração química significativa no efluente visto que a filtração é um processo simplesmente físico.

Visto a crescente contaminação dos mananciais utilizados para abastecimento, a crescente demanda por água e a ineficiência dos sistemas atuais de tratamento, realizou-se este trabalho objetivando a proposição de um novo fluxograma de tratamento para a remoção de microcistina, através de membranas de ultrafiltração, oxidação por peróxido de hidrogênio e flotação.

## 2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, em escala de bancada, a remoção de microcistina por membranas de ultrafiltração associada à pré-oxidação por peróxido de hidrogênio, coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração como pré-tratamento, e pós-oxidação por hipoclorito de sódio. Ainda, avaliou a importância da ultrafiltração como etapa do fluxograma de clarificação da água, assim como a utilização do peróxido de hidrogênio como pós-oxidante auxiliar à desinfecção com hipoclorito de sódio.

### 3. Revisão da Literatura

#### 3.1. *Cianobactérias*

Segundo a CONAMA 357 (2005), cianobactérias são microorganismos procarióticos autotróficos, também denominados como cianofíceas (algas azuis) capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo), podendo produzir toxinas com efeitos adversos a saúde.

Esses microorganismos fotoautotróficos são membros comuns da comunidade fitoplanctônica de águas de superfície, e de acordo com o sistema de classificação dos seres vivos em cinco reinos, pertencem ao reino Monera, também conhecido como Prokaryotae. Sua origem foi estimada em cerca de 3,5 bilhões de anos, sendo provavelmente os primeiros produtores primários de matéria orgânica a liberarem oxigênio elementar na atmosfera primitiva (CARMICHAEL, 1994).

Segundo ficologistas, as cianobactérias podem ser classificadas como algas devido à presença de pigmentos (especificamente a clorofila *a*) e pela maior semelhança de seus mecanismos fotossintéticos com algas verdadeiras do que com bactérias. Porém, esses microorganismos diferenciam-se das demais algas devido à ausência de núcleo individualizado, com seus pigmentos difundidos na massa citoplasmática, característica de bactérias (PEREZ, 2008; CHOW et al., 1999). As cianobactérias apresentam alta diversidade morfológica, podem ter formato tendendo ao esférico, como *Microcystis sp.*, *Choroococcus sp.*, ou filamentosas, como *Anabaena sp.*, *Oscillatoria sp.* e *Lyngbya sp.*. Elas podem ocorrer individualmente ou agrupadas em colônias.

Segundo Calijuri et al. (2006), as cianobactérias se reproduzem de forma assexuada, como as bactérias, de modo que a divisão ocorre por crescimento e invaginação da parede celular e



a reprodução acontece por fissão binária ou múltipla. Os conteúdos celulares e o nucleóide também são multiplicados, não se dividindo por mitose, como ocorre com protistas e outros organismos eucariontes. Em algumas cianobactérias a reprodução também pode ocorrer por brotamento e fragmentação.

Outra peculiaridade está relacionada ao fato de que algumas espécies dos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Gloeotheca*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Plectonema* e *Nostoc* são capazes de fixar nitrogênio atmosférico, representando uma vantagem para estas espécies, pois a ausência do nitrogênio na água, não é fator limitante para o desenvolvimento dessas (YOO et al., 1995). Esta atividade metabólica normalmente é realizada por células diferenciadas denominadas heterocistos.

### ***3.2. Cianotoxinas***

Como descrito anteriormente, sabe-se que algumas espécies de cianobactérias podem ter a capacidade de produzir toxinas. Estas são denominadas cianotoxinas e conforme será descrito em 3.2.1 – 3.2.3 podem ser classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas.

Segundo Calijuri et al. (2006), as causas para a produção de cianotoxinas ainda não são bem esclarecidas, mas pesquisadores acreditam que essas substâncias desempenham funções protetoras contra espécies zooplânctônicas, seus predadores primários, como fazem algumas plantas vasculares ao produzirem taninos, fenóis, alcalóides ou esteróides.

Estas cianotoxinas podem ser encontradas nas células das cianobactérias ou dissolvidas na água. A toxina presente no material celular pode ser liberada ao meio quando ocorre a lise das células ou, segundo alguns pesquisadores, liberadas em situações de estresse, como mecanismo de defesa ou competição no meio ambiente. Ainda pode ocorrer a liberação de

toxinas devido à aplicação de algicidas (sulfato de cobre e sulfato de cloro), na tentativa de reduzir o número de algas presentes no manancial.

### **3.2.1. Neurotoxinas**

As toxinas que causam problemas neurológicos podem ser divididas em três famílias, anatoxina-a, anatoxina-a (s) e saxitoxinas. São produtoras de anatoxina-a: *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Aphanizomenon*, de anatoxina-a (s): *Anabaena*, e de saxitoxinas: *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*.

### **3.2.2. Hepatotoxinas**

Apesar da letalidade das neurotoxinas ser maior, as hepatotoxinas compõem o mais importante grupo de cianotoxinas, sendo mais frequentemente encontrado no ambiente aquático; há relatos de contaminação por hepatotoxinas no mundo todo.

Segundo Carmichael (1994), essa toxina é formada por peptídeos cíclicos e pode ser produzida pelos gêneros *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Anabaenopsis*, *Hapalosiphon* (gênero terrestre), *Cylindrospermopsis* e *Nodularia*.

### 3.2.3. Dermatotoxinas

As dermatotoxinas são compostos tóxicos do grupo dos lipopolissacarídeos, integrantes da parede celular de todos os gêneros de cianobactérias e de algumas bactérias. A estrutura química dessas substâncias ainda é pouco conhecida.

Essas substâncias irritantes ao contato com a pele são menos tóxicas que as hepatotoxinas e neurotoxinas apresentadas nos itens anteriores. No entanto, o contato direto com a dermatotoxina pode causar vermelhidão e lesões na pele, irritação nos olhos, conjuntivite, urticária, obstrução nasal e asma.

### 3.3. *Microcistinas*

As microcistinas são produzidas por diversas espécies de algas do gênero *microcystis* sendo ainda as principais toxinas estudadas tendo em vista sua grande ocorrência e efeito tóxico, justificando a apresentação de um tópico exclusivo para tal toxina neste trabalho. Vale ressaltar ainda que esta cianotoxina é o principal objeto deste estudo.

Teixeira e Rosa (2006) confirmam que as microcistinas, importantes hepatotoxinas, são compostos hidrofóbicos com uma carga ligeiramente negativa em uma faixa de pH de 6 a 9 e possuem peso molecular variando de 909 a 1115 g.mol<sup>-1</sup>, mais precisamente, 994 g.mol<sup>-1</sup> no caso da microcistina LR. Sua estrutura pode ser apresentada como um heptapeptídeo cíclico contendo 5 aminoácidos, comuns a todas as microcistinas, e leucina “L” e arginina “R” como moléculas diferenciais.

Devido a sua estrutura peptídica cíclica as microcistinas são muito estáveis e resistentes à hidrólise química e oxidação, em pH próximo da neutralidade. Além disso, microcistinas e nodularinas mantêm sua toxicidade mesmo após a fervura (CALIJURI et al.,

2006). Em condições naturais, no escuro, as microcistinas podem persistir por meses ou anos. Em temperatura elevada (40°C) e condições de pH alto ou baixo, foram observadas hidrólises lentas, sendo necessário aproximadamente 10 semanas em pH 1 e mais de 12 semanas em pH 9 para a degradação de cerca de 90% da concentração total das microcistinas (Harada et al., 1996).

Assim como as demais cianotoxinas, as microcistinas podem ser encontradas no interior ou externamente à célula. Segundo Pietsch et al. (2002), a toxina intracelular é gerada durante a fase de crescimento exponencial, sendo uma geração suplementar obtida também na fase estacionária do desenvolvimento. Simultaneamente ao decaimento na produção de toxina intracelular causado pela lise das células, o crescimento rápido da concentração de toxina extracelular indica o decaimento da produção intracelular.

Com o objetivo de prevenir e controlar a presença de cianotoxinas na água distribuída à comunidade, a atual Portaria MS n.º 518 (2004), estabelece como padrões de potabilidade de água o limite de 1,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para microcistinas e recomenda concentrações limites de 3,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para saxitoxina e 15  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para cilindrospermopsinas.

### ***3.4. Eutrofização e florações fitoplanctônicas***

Esteves (1988) define ecologicamente eutrofização como: “[...] aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, nos ecossistemas aquáticos, que têm como consequência o aumento de sua produtividade [...]”.

A eutrofização resulta em aumento da atividade primária dos corpos de água, implicando no crescimento excessivo de espécies fitoplanctônicas, tais como microalgas ou cianobactérias, processo comumente denominado de florações ou “blooms”.

Os fatores que promovem as florações de algas tóxicas são, em linhas gerais, os mesmos que promovem os “blooms” da maioria das outras cianofíceas, sendo que a identificação dos fatores promotores desse fenômeno tem sido o grande desafio dos pesquisadores, pois embora algumas conclusões genéricas possam ser feitas, ainda não existe um fator ambiental que possa ser identificado como o elemento “chave” para uma segura previsão desse fenômeno. Vale ressaltar ainda que os “blooms” de cianofíceas nos corpos de água em geral não são formados exclusivamente por uma única espécie de cianobactéria, mas sim por uma composição de determinados gêneros ou espécies (PEREZ, 2008).

### ***3.5. Problemas relacionados com a floração de cianobactérias e presença de cianotoxinas em mananciais***

A ocorrência de florações de algas em reservatórios brasileiros explorados para fins de abastecimento público tem sido muito freqüente, sendo que a problemática das florações associadas à cianobactérias tóxicas atingiu grande repercussão nacional em 1996, devido ao fato ocorrido na cidade de Caruaru no estado de Pernambuco, Brasil.

Segundo Dawson (1997) 123 pacientes de uma clínica de hemodiálise tiveram quadro clínico indicativo de síndrome de intoxicação hepática, sendo que deste total, 60 pacientes morreram. A investigação revelou que a intoxicação foi causada pela água utilizada para as seções de hemodiálise, que estava contaminada por cianotoxinas.

Ainda segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1999), são registrados inúmeros casos de envenenamento fatal de animais silvestres e de criação relacionados à cianotoxinas. Não existem registros de casos fatais relacionados a seres humanos decorrentes da ingestão de água contaminada com essas substâncias, mas sim decorrentes de intoxicação por via venosa,

devido ao uso de água contaminada, como descrito anteriormente. Entretanto, intoxicações crônicas, com o desenvolvimento de tumores no fígado, são recorrentes em condições de consumo prolongado ou freqüente de águas contaminadas com cianotoxinas.

Além dos problemas relacionados com a saúde, algumas algas e seus subprodutos podem produzir odores desagradáveis e gerar sabores indesejáveis à água tornando necessário, em algumas situações, introduzir filtros de carvão ativado na seqüência de tratamento, para remoção de odor e sabor, encarecendo o custo do tratamento da água (HAYES et al., 1984). A *Microcystis*, por exemplo, que normalmente apresenta um cheiro de capim ou grama, quando se encontra em estado de decomposição pode apresentar forte cheiro característico de esgoto séptico (BRANCO, 1978).

As toxinas, em especial as microcistinas, são capazes de permanecer por meses no meio líquido, quando da ausência de microrganismos capazes de degradá-las. Mesmo com a presença destes, o processo de decomposição dessas substâncias pode levar semanas devido ao período de adaptação dos decompositores. De acordo com Yoo et al. (1995), a microcistina pode persistir na água tempo suficiente para passar pelos sistemas de captação, tratamento, armazenamento e distribuição, representando assim, enorme risco de intoxicação associada ao abastecimento público de água potável, caso não seja conferido tratamento apropriado para remoção dessa toxina.

### ***3.6. Controle de florações de cianobactérias***

São três as principais origens dos nutrientes que fertilizam a água: escoamento superficial e erosão em áreas de agricultura fertilizada; erosão em consequência de desmatamento; e águas residuárias. Assim, para reduzir a carga de nutrientes que chega a um corpo de água, faz-se necessário o ordenamento territorial e uso do solo na bacia hidrográfica, a adoção de

boas práticas na agricultura (agricultura orgânica, controle de erosão, sistema de irrigação apropriado, período correto para aplicação dos fertilizantes em função da cultura, etc.) e agroindústria, a minimização e tratamento adequado das águas residuárias domésticas e industriais. (FUNASA, 2003).

No Brasil, a Portaria MS nº. 518 (2004), veda o uso de algicidas para o controle do crescimento de cianobactérias em mananciais para abastecimento de água, assim como qualquer intervenção no manancial que provoque a lise das células de cianobactérias, quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/mL (ou 2mm<sup>3</sup>/L de biovolume) (FUNASA, 2003).

Segundo Perez (2008) e Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006), as ações de controle preventivo, que obviamente são as mais racionais, são baseadas em vários procedimentos tais como:

- Gerenciamento da bacia hidrográfica e do próprio manancial com o objetivo de minimizar os aportes de nutrientes essenciais ao desenvolvimento das algas e cianobactérias, em especial o aporte de fósforo;
- Técnicas de alteração das condições químicas e hidrodinâmicas do reservatório como aeração para quebra de estratificação vertical da coluna líquida;
- Controles biológicos como a biomanipulação para alterar a estrutura da comunidade existente no reservatório e, dessa forma, criar condições de competitividade que desfavoreçam o desenvolvimento das algas e cianobactérias;
- Gerenciamento das descargas de água, no caso de reservatórios artificiais, visando criar condições hidrodinâmicas favoráveis para a quebra de estratificações da coluna líquida;
- Operações de remoção física das algas e cianobactérias, como a remoção superficial de escumas.

### ***3.7. Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas nos Sistemas de Tratamento de Água para Abastecimento***

A presença de algas e cianobactérias na água bruta aduzida às estações de tratamento pode causar problemas operacionais em várias etapas do tratamento, tais como: dificuldade de coagulação e floculação, baixa eficiência do processo de sedimentação, colmatção dos filtros precocemente, reduzindo a carreira de filtração, e aumento da necessidade de produtos para a desinfecção (DI BERNARDO, 1995; REALI et al., 1993).

Os processos e seqüências de tratamento de água para abastecimento público devem ser analisados em função da sua capacidade de remover as células viáveis (biomassa algal) e de não promover a lise dessas células, assim como pela capacidade de remover a fração dissolvida das cianotoxinas (toxinas extracelulares). A remoção de células de cianobactérias sem danificá-las pode resultar em uma melhoria das características organolépticas, além da redução da concentração de toxinas presentes na água (CHOW et al., 1999).

A não liberação de cianotoxinas na água é importante, pois estas toxinas, não são facilmente removidas pelos tratamentos convencionais, (CHOW et al., 1998; CHOW et al. 1999).

Com a finalidade de verificar o comportamento das algas durante o processo de tratamento convencional, Chow et al. (1998) realizaram ensaios nos quais pôde-se verificar que as amostras tratadas com cloreto férrico tiveram o valor de pH reduzido. Contudo, nas amostras que continham cianobactérias, o valor do pH, após um rápido decaimento, teve seu valor aumentado com o decorrer do tempo. Segundo o autor, isto pode ser explicado pela atividade celular fotossintética existente na amostra, que resulta na produção de oxigênio e no consumo de dióxido de carbono. Além disso, Chow op. cit. também verificaram o aumento no número de células das amostras tratadas com cloreto férrico, devido a uma possível



complexação do cloreto férrico pelas células, contudo, devido às imprecisões do estudo, os resultados foram inconclusivos.

### **3.7.1. O emprego de técnicas convencionais de tratamento (Coagulação/ Floculação/ Sedimentação/ Filtração)**

Amplamente utilizado no Brasil, o tratamento convencional tem se mostrado suficiente para atender aos padrões de potabilidade exigentes para as águas provenientes de mananciais de qualidade.

Segundo a FUNASA (2003), os processos e operações que são encontrados numa estação de tratamento completo podem ser assim definidos:

- Coagulação: é a desestabilização das cargas superficiais das partículas coloidais e em suspensão (impurezas), incluindo bactérias e vírus, a partir da adição de um coagulante. Os coagulantes mais utilizados são os sais de alumínio e os sais de ferro;
- Floculação: é a etapa de mistura lenta com o objetivo de acelerar a taxa de colisão das partículas previamente desestabilizadas na coagulação;
- Sedimentação: é a separação gravitacional que se baseia na diferença da densidade entre a partícula, ou floco, e a água. Esse processo é influenciado pelo tamanho da partícula. O lodo sedimentado é geralmente acumulado por um período no próprio tanque de sedimentação. Na sequência do tratamento de água conhecido como “convencional” ou “ciclo completo”, esse processo de separação é precedido da coagulação/floculação, e antecede à filtração rápida;
- Filtração Rápida: é o processo físico-químico no qual as partículas, ou flocos, de impureza são retidos nos vazios de um meio granular. O meio granular mais comum é

a areia. As tecnologias de tratamento de água que envolvem a filtração rápida têm a coagulação química como parte integrante e fundamental, da seqüência de tratamento.

De acordo com Benhardt et al. (1991) a remoção de bactérias e microalgas por coagulação, floculação e filtração, é governada pelos mesmos princípios que a remoção de partículas coloidais e em suspensão, independentemente da natureza orgânica ou inorgânica de cada um desses grupos. Em outras palavras, diatomáceas, clorofíceas e cianobactérias podem ser desestabilizadas e floculadas de acordo com os mesmos mecanismos que atuam no caso de partículas inorgânicas. Esses autores relatam que, ao passo que microalgas que são mais ou menos esféricas e com superfícies suaves podem ser desestabilizadas pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, microalgas não esféricas, grandes ou filamentosas, necessitam de grandes dosagens de coagulante, resultando na predominância do mecanismo de varredura.

Hart et al. (1997) afirmam que os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração também podem ser efetivos na remoção de toxinas quando estas estão contidas nas células, indicando, portanto, que o tratamento convencional pode contribuir com a redução de toxinas desde que não ocorra lise celular. Isso porque os coagulantes não são eficazes na desestabilização e precipitação das cianotoxinas, não sendo possível a separação das mesmas, nos processos de separação sólido-líquido que se seguem. Caso ocorra a lise celular, as toxinas são liberadas para o meio líquido, sendo que neste caso apenas com o emprego de dosagens elevadas de oxidante, ou a realização de um tratamento mais avançado, é que será possível a remoção efetiva dessas toxinas.

Chow et al. (1998) estudaram, em escala de laboratório, o efeito da aplicação de cloreto férrico na lise de diversas cianobactérias, segundo dosagens usualmente utilizadas desse coagulante, em estações de tratamento de água convencional (15 a 30 mg.L<sup>-1</sup>). Em

diversas amostras submetidas à dosagem de cloreto férrico e diferentes tempos de contato (0 a 24 horas), foram realizadas a contagem de células e determinadas às concentrações finais de clorofila *a*, ficocianina e microcistina, sendo que os resultados não indicaram sinais de lise celular e conseqüente liberação de microcistina para o meio líquido.

Esses mesmos pesquisadores, em 1999, estudaram o impacto, na integridade das células de *Microcystis aeruginosa*, da energia de mistura da massa líquida usualmente empregada para a coagulação e floculação em sistemas de tratamento de água convencionais de ciclo completo (coagulação/floculação/decantação e filtração). Através da realização de ensaios de bancada em aparelhos de jarreste, não foram verificados sinais de lise celular e conseqüente liberação de microcistina para gradientes de velocidade na faixa de 20 a 550 s<sup>-1</sup> e tempos de contato na faixa de 5 minutos a 4 horas. Adicionalmente, observaram que o emprego de sulfato de alumínio como coagulante (cerca de 5,0 mg.L<sup>-1</sup>) também não causou a lise celular e liberação de microcistina. Para uma análise detalhada do efeito de cada etapa do tratamento, Chow et al. op. cit. ressaltam a importância de analisar cada etapa do processo de tratamento individualmente.

Em contrapartida aos resultados obtidos por Chow et al.(1999), os próprios autores apresentam em sua revisão bibliográfica duas pesquisas, Ando et al.<sup>1</sup> (1992) e Lam et al.<sup>2</sup> (1995), em que os autores afirmam que seja possível verificar a liberação de toxinas durante o processo de tratamento utilizado.

Corroborando com os autores citados por Chow et al. op. cit., Pietsch et al. (2002) observaram em seus estudos, que a floculação seguida de filtração foi responsável pela liberação de toxinas intracelular, fato este que segundo o autor, pode estar relacionado com a fase de crescimento da cianobactéria.

---

<sup>1</sup> ANDO, A.; MIWA, M.; KAJINO, M.; TATSUMI, S.. Removal of musty-odorous compounds in water and retained in algal cells through water purification processes. Water Science Tech, v. 25, n°. 2, p. 299 – 306, 1992.

<sup>2</sup> LAM A. K. Y.; PREPAS, E. E.; SPINK, D.; HRUDEY, S. E.. Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health. Water Research, v. 29, p. 1845 – 1854, 1995.

Assim, como muitos autores, Himberg et al. (1989), concluíram que é necessário a adoção de etapas complementares ao tratamento convencional utilizado (floculação com cloreto férrico, filtração e cloração), para o tratamento de águas contendo cianotoxinas.

### **3.7.2. O emprego da flotação por ar dissolvido**

Buscando uma solução para melhorar a eficiência de remoção de microalgas na ETA de filtração direta de Notmeir-Walen (Antuérpia, Bélgica), Janssens et al.<sup>3</sup> (1988) apud FUNASA (2003), avaliaram a eficácia da adoção de diferentes processos como etapa preliminar de tratamento, a saber: pré-cloração; pré-ozonização; e flotação, utilizando-se uma estação em escala piloto. Todos os pré-tratamentos testados mostraram-se capazes de promover a melhoria da eficiência da filtração, uma vez que permitiam remoções significativas de microalgas nesses processos, reduzindo a carga de sólidos chegando ao filtro. No entanto, a adoção de flotação, não só levou à melhoria da qualidade da água produzida, como também à carreiras de filtração com durações mais longas, além de permitir a utilização de maiores taxas de filtração e a redução do tempo de detenção no floculador.

Segundo Reali (1991), pode-se definir a flotação como um processo de separação de partículas sólidas ou líquidas (por exemplo o óleo) de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, normalmente o ar. Tais bolhas, aderindo à partícula, aumenta seu empuxo, provocando assim a ascensão da mesma em direção à superfície da fase líquida, onde é devidamente coletada após atingir concentração adequada.

---

<sup>3</sup> JANSSENS, J. G.; MUS, I.; DELIRE, C.. Special Subject 11 – Practice of rapid filtration. In: Proceedings of The IWSA Congress. Rio de Janeiro, Brasil. 1988.

De acordo com Hyde et al.<sup>4</sup> (1977) apud Reali (1991), as diversas modalidades de flotação podem ser divididas em três grandes grupos:

- Flotação por Ar Disperso: este grupo engloba as modalidades que utilizam bolhas de gás (normalmente ar) com diâmetros relativamente grandes;
- Flotação Eletrolítica: ou eletro-flotação consiste na geração de microbolhas de oxigênio e hidrogênio no interior da suspensão a ser tratada, através da aplicação de uma corrente elétrica entre pares de eletrodos colocados no fundo do reator, ou seja, as bolhas de gases são provenientes da eletrólise da água;
- Flotação por Ar Dissolvido (FAD): neste grupo, as bolhas são obtidas através da liberação de parcela do gás, previamente dissolvido na massa líquida, devido a um subsequente abaixamento da pressão a que está submetido este líquido. Desta forma, consegue-se a geração de bolhas sem a utilização de agitação violenta.

Vlaski et al. (1997) realizaram ensaios em unidade piloto para a remoção, por sedimentação ou por flotação, de cianofíceas do gênero *Microcystis aeruginosa* presentes em água proveniente de um reservatório. Foi observado que a dosagem de coagulante necessária para remoção satisfatória desses organismos pela técnica de flotação foi de duas a três vezes menor (7 a 12 g de Fe (III) /m<sup>3</sup>) que a dosagem necessária para a sedimentação (20 a 24 g Fe (III) /m<sup>3</sup>).

Patrizzi (2002), por sua vez, apresentou comparações entre a FAD e a filtração direta. A FAD, segundo a autora, tem maior custo que a filtração direta devido, principalmente, à necessidade de bombas para recircular parcela do efluente, e de compressores para saturar o efluente com ar. Mesmo assim, as vantagens de baixos custos na disposição de sólidos, e longas carreiras de filtração, tornam o processo mais atrativo.

---

<sup>4</sup> HYDE R. A.; MILLER, D. G.; PACKHAM, R. F.; RICHARDS, W. N.. Water clarification by flotation. Journal of the American Water Works Association, v. 69, n.º 7, p. 369 – 74, 1997.

Finalmente, pode ser citados os estudos realizados no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos por Ferreira (2004), Bueno (2005) e Silva (2005) mostraram que nem o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) e nem a coagulação/floculação, flotação por ar dissolvido e filtração, foram capazes de remover a parcela extracelular de microcistina presente nas águas de estudo.

### **3.7.3. O emprego da oxidação química**

Oxidação é o processo no qual o estado de oxidação de uma substância é aumentado. Na reação de oxidação, que ocorre de forma simultânea com a de redução, as substâncias orgânicas doam elétrons, ganham oxigênio e perdem hidrogênio. Segundo Daniel (2001), os oxidantes são empregados nos sistemas de tratamento de água com diversos objetivos: controlar o gosto e o odor, manter os filtros limpos, remover o ferro e o manganês, destruir o sulfeto de hidrogênio, diminuir a cor, controlar o crescimento bacteriano, aprimorar a coagulação e controlar algas no pré-tratamento. Nos sistemas de distribuição de água, são empregados como agentes desinfetantes, destruindo ou inativando os microorganismos patogênicos, tendo em vista seu efeito residual, bem como para a limpeza das tubulações e reservatórios.

A efetividade do oxidante esta intimamente relacionada com a espécie e concentração de microorganismo a ser destruído, com a concentração aplicada, com o tempo de contato, com as características físicas e químicas da água e com o seu grau de dispersão. Sendo considerado um bom oxidante, aquele que apresentar boa capacidade de destruição, em tempo razoável, dos organismos patogênicos a serem eliminados; não ser tóxico para o homem e animais domésticos, e nas dosagens usuais, não causar sabor e odor que prejudiquem o consumo; custo razoável de utilização, além de segurança no manuseio, armazenamento,

aplicação e transporte; fácil determinação do residual na água tratada e; garantir residuais na água tratada, que atuem como barreira sanitária.

Os agentes oxidantes mais usados no tratamento de água são o cloro, o dióxido de cloro, o permanganato, o oxigênio, o ozônio e a radiação ultravioleta (HESBY, 1997).

Segundo Rodríguez et al. (2007) a oxidação química é uma opção viável como uma barreira segura contra as cianotoxinas. No estudo realizado pelos autores, ozônio, cloro e radiação ultravioleta combinado com dióxido de titânio foram analisados quanto à formação de subprodutos. De acordo com os autores, os resultados obtidos foram satisfatórios, pois os subprodutos gerados pela oxidação da microcistina extracelular não eram tóxicos sob condições adequadas. Estes mesmos autores, não recomendam a utilização de monoclорamina e dióxido de cloro devido aos possíveis subprodutos formados, como o trihalometano (THM).

Keijola et al. (1988) analisando a cloração dentro dos processos usuais de tratamento (convencional e filtração direta) sugerem que essa etapa não foi eficaz na remoção de toxinas. Nicholson et al. (1994), por sua vez, reportam que microcistinas e nodularinas foram rapidamente destruídas pelo cloro, hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio, sendo que esse último exigiu dosagem superior à dos dois primeiros. O cloro e o hipoclorito de cálcio removeram 95% das toxinas com doses de 1mg/L (cloro ativo) após um tempo de contato de 30 minutos, ao passo que 5mg/L de hipoclorito de sódio foram necessários para cerca de 80% de remoção no mesmo tempo de contato. Fato importante observado pelos autores foi a significativa influência do pH na efetividade das espécies de cloro testadas. A remoção de toxinas foi bastante comprometida quando os valores de pH excediam a 8. Para uma concentração de cloro ativo de 15mg/L, a remoção de toxinas cai de 95% para valores inferiores a 80%, quando valor do pH é superior a 8, sendo que, para o hipoclorito, a remoção chegou a atingir apenas 40%, com pH igual a 10.

Esta influência do pH também foi confirmada por Acero et al (2005), estudando a oxidação de três tipos de microcistina (LR, RR e YR) com a aplicação de cloro em uma ampla faixa de pH (4,8 a 8,8), confirmando que a oxidação da microcistina com cloro é viável desde que o pH seja mantido abaixo de 8,0.

Por sua vez, Rodríguez et al. (2007a) e Rodríguez et al. (2007b) apresentaram a independência da oxidação por permanganato de potássio e ozônio, respectivamente, com a variação do pH próximo a neutralidade.

Testes conduzidos por Mouchet et al. (1998), em uma instalação no sul da França, demonstraram que o tratamento combinando peróxido de hidrogênio com ozônio sinaliza para uma melhoria no desempenho da filtração direta, resultando em remoção de microalgas superior a 99%. Remoção de 93% foi obtida sem aplicação de ozônio e de 95,3% usando apenas ozônio. Os resultados obtidos ao longo desses estudos os levaram a concluir que as carreiras de filtração tornam-se inaceitavelmente curtas quando a densidade de microalgas na água bruta excede a 1.000 UPA/mL<sup>5</sup>, usando areia ou antracito de 0,9mm; ou 2.500UPA/mL, usando antracito de 1,5mm em filtro de dupla camada.

Corroborando com Mouchet et al. op. cit., Barrington et al. (2008), apontam o peróxido de hidrogênio como um reagente ambientalmente correto devido à rápida decomposição em água e oxigênio, e efetivo na degradação da microcistina LR em dosagens superiores a 3mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/μg clorofila *a*, para tempos de contato superiores à uma hora. A efetividade do peróxido de hidrogênio segundo os autores, deve-se ao fato de que o oxidante leva a formação de radicais hidroxilas, os quais inibem a transferência de elétrons fotossintéticos e consequentemente a produção de O<sub>2</sub>.

Segundo Hall (2000), quando agentes oxidantes são aplicados individualmente, somente o ozônio e o permanganato de potássio se mostraram efetivos na remoção de

---

<sup>5</sup> UPA/mL - Número de unidades de organismos por área padronizada (400mm<sup>2</sup>) por mililitro de água.



microcistina LR dissolvida em água bruta. Alguma remoção foi conseguida com dióxido de cloro, mas somente em concentrações elevadas na água tratada. Já o peróxido de hidrogênio, segundo o mesmo autor, se mostrou ineficiente para água bruta. Ainda segundo Hall op. cit., a ação do oxidante pode ser maximizada se o mesmo for aplicado em água tratada, contudo se houverem células, a probabilidade de que ocorra a lise celular é elevada.

Vários estudos relatados por Svrcek et al. (2004) mostram a baixa eficiência do peróxido na remoção de microcistina LR, mas quando combinado com ultravioleta ou ozônio, sua ação foi mais eficaz.

Pyo et al. (2008) também avaliaram a eficiência do peróxido de hidrogênio para oxidar a microcistina LR e obtiveram resultados condizentes com Svrcek et al. (2004), uma degradação muito baixa, 0 – 14% remoção.

#### **3.7.4. O emprego de membranas filtrantes**

De acordo com Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006), hoje em dia, mais e mais plantas de tratamento estão instalando membranas de micro e ultrafiltração como medida de segurança para o tratamento de água, visando principalmente à retenção de patógenos e consequentemente de cianobactérias. Contudo, segundo o autor, para a remoção da cianotoxina presente na forma extracelular, é necessária a instalação de membranas de nanofiltração ou osmose reversa.

O grande salto nesta tecnologia segundo Schneider et al. (2001), ocorreu no início dos anos 90, quando foram lançados os primeiros sistemas confiáveis de grande porte de microfiltração e ultrafiltração que viabilizaram a inserção da tecnologia de membranas filtrantes na área de tratamento de água e esgotos em áreas urbanas. Devido à diminuição

vertiginosa e rápida dos custos de operação, esta tecnologia vem-se difundindo rapidamente nos países industrializados.

Definida como um filme fino que separa duas soluções e atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, as membranas utilizadas no saneamento básico podem ser impulsionadas por diferentes forças externas, a pressão, a sucção (pressão negativa) ou o potencial elétrico. É importante ressaltar que membranas são sistemas de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração. (TSUTIYA et al., 1999; SCHNEIDER et al., 2001; SVRCEK et al., 2004; FARMEIRE)

Além das operações de separação, as membranas oferecem as seguintes vantagens (TSUTIYA et al., 1999; SCHNEIDER et al., 2001):

- operam a temperatura ambiente sem mudança de fase, o que resulta em considerável economia de energia em relação a processos de destilação, por exemplo;
- não há acumulação de produtos dentro da membrana o que viabiliza a operação contínua do sistema sem redução da eficiência de separação;
- não há necessidade de produtos químicos no tratamento de água bruta de boa qualidade (exceto produtos químicos utilizados na lavagem química de membranas, que são consumidos em quantidades muito pequenas comparado ao consumo de produtos químicos nos sistemas convencionais de tratamento);
- plantas compactas e automatizadas;
- qualidade boa e constante da água tratada, independente de variações da qualidade da água de alimentação;
- possibilidade de aumentar a produção das plantas por mais de 50% durante curtos períodos de tempo (de algumas horas a poucos dias) sem afetar a qualidade da água produzida ou a integridade da planta.

Para a produção de água potável, a tecnologia de membranas é utilizada em escala industrial nos seguintes processos (TSUTIYA et al., 1999):

- dessalinização de água do mar ou de águas salobras (osmose reversa, eletrodialise e eletrodialise reversa);
- remoção de dureza (nanofiltração);
- remoção de poluentes químicos orgânicos como pesticidas, THM e precursores de THM, etc. (nanofiltração, osmose reversa);
  - Remoção de poluentes orgânicos e precursores de THM por nanofiltração na ETA Méry-sur-Oise, Paris, França;
  - Redução da alcalinidade de água de poços profundos com o uso de nanofiltração, Flórida, Estados Unidos.
- remoção de partículas (bactérias, vírus, Cryptosporidium, Giárdia etc.: microfiltração e ultrafiltração).
  - Tratamento de água por microfiltração na ETA Saratoga, Estados Unidos.

A classificação das membranas mais utilizadas é apresentada na Tabela 3.1.

<b>Tabela 3.1 - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto (SCHNEIDER et al., 2001)</b>		
Processo	Parâmetro característico	Material retido
Microfiltração	Tamanho dos poros 0,1µm-0,2µm	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas.
Ultrafiltração	Massa molar de corte 1 KDa-100KDa	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus.
Nanofiltração	Massa molar de corte 0,2 KDa-1KDa	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana.
Osmose reversa	Massa molar de corte > 200D	Íons , praticamente toda a matéria orgânica.

Para a escolha do diâmetro do poro a ser utilizado para a filtração, a Millipore® recomenda adotar uma membrana com diâmetro da ordem de 0,2 a 0,3 vezes o

diâmetro médio da partícula que se quer remover. Isto se deve ao fato de que a membrana não apresenta poros com tamanhos uniformes, e seu diâmetro nominal indica uma capacidade de remoção da ordem de 80 a 90% para partículas com o tamanho indicado.

Quanto à filtração, esta pode ocorrer de duas maneiras, dependendo da direção de bombeamento do líquido em relação à membrana. A filtração pode ser tangencial, caso a direção do fluxo seja paralela, ou frontal, caso a direção seja perpendicular à membrana.

Outro diferenciador das membranas está em sua forma, podendo ser apresentada em duas configurações:

- no formato de folhas planas (flat sheets, membranas de osmose reversa e nanofiltração); e no
- formato cilíndrico (principalmente membranas de microfiltração e ultrafiltração):
  - membranas tubulares (diâmetro maior que 3mm);
  - membranas de fibra oca (diâmetro menor que 3mm).

Com o passar dos anos, as membranas foram passando por uma evolução as quais são apresentadas por Schneider et al. (2001), divididas em três gerações:

- Na primeira geração, as membranas orgânicas eram simétricas com poros regulares, quase cilíndricos que atravessavam toda a espessura da membrana;
- Na segunda geração, as membranas passaram a ser fabricadas de forma assimétrica, de modo a possuírem um gradiente interno de porosidade. A membrana na forma de uma fina película filtrante fica situada sobre uma estrutura mais grossa e bem mais porosa e resistente responsável pela estabilidade mecânica do conjunto;
- As mais recentes, de terceira geração, são conhecidas como membranas compostas. Nesses sistemas, a membrana filtrante é depositada na forma de um filme fino sobre a

estrutura suporte, que geralmente é uma membrana assimétrica. O material utilizado na confecção do filme difere do polímero utilizado no suporte.

Segundo Farmerie (2009), o desempenho da membrana pode ser melhorado quando um sistema de pré-tratamento é utilizado para reduzir os contaminantes em potencial que podem obstruir a membrana. A exemplo, temos a flotação por ar dissolvido de alta taxa como um processo de clarificação que fornece um dos melhores pré-tratamentos para a utilização de membranas. Segundo Kwon (2005), a não remoção das algas pode resultar na redução no fluxo de filtração e no aumento da pressão necessária para filtração por membranas.

Pode-se citar como benefícios da utilização da flotação por ar dissolvido como pré-tratamento de um tratamento envolvendo membranas:

- fornecimento de uma barreira múltipla para a etapa seguinte;
- aumento da taxa de filtração da membrana;
- redução da retrolavagem e da lavagem química da membrana;
- prolongamento da vida útil da membrana.

Teixeira e Rosa (2006) avaliaram o desempenho da flotação por ar dissolvido associada à nanofiltração para a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistina (toxina produzida por esta cianobactéria).

Para a flotação por ar dissolvido foram avaliadas duas alternativas de saturação da água de recirculação, a pressurização convencional com ar e o emprego de uma mistura de ar e gás carbônico. Os resultados indicaram melhor desempenho da flotação com a pressurização convencional, com ar, e também foi observado que no caso do emprego da mistura de ar e gás carbônico houve uma sensível lise celular com liberação de microcistina para o meio líquido. A maior solubilidade do gás carbônico na água resultou em maior formação de bolhas quando

introduzida a mistura saturada na câmara de flotação e, conseqüentemente, maior energia de mistura conferida ao meio líquido devido à liberação e flotação das microbolhas, resultando em piores condições de adesão das bolhas aos flocos e maior estresse celular com conseqüente liberação de microcistina intracelular.

Mesmo na pior condição da mistura de ar e gás carbônico, excelente desempenho em termos de remoção das células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistina extracelular foi observado com a associação da flotação por ar dissolvido e a nanofiltração. Foi garantido 100% de remoção celular e das toxinas associadas, além de excelente controle da turbidez e remoção de outros micropoluentes.

Lee et al. (2008), estudaram a remoção de microcistina por ultrafiltração em membranas de acetato de celulose e concluíram que o mecanismo de rejeição dominante de microcistina LR por estas membranas nos primeiros estágios da filtração é a adsorção, provavelmente devido às interações hidrofóbicas ou pontes de hidrogênio. A alta taxa de filtração resulta num aumento do volume de permeado ou na pressão de operação deixando mais rápida a adsorção de microcistina LR e diminuindo a rejeição por tamanho.

Lee et al. op. cit. também avaliaram a influência da matéria orgânica na remoção da microcistina por membranas, e observaram que a adsorção de microcistina LR não é influenciada pela matéria orgânica quando estas ocorrem simultaneamente na água, visto que as moléculas de microcistina são aparentemente capazes de adsorver na membrana antes de quantidades significativas de matéria orgânica. Contudo, quando a matéria orgânica entra primeiro em contato com a membrana, é verificado uma redução na adsorção da microcistina.

## 4. Material e Métodos

### 4.1. Preparo e manutenção da cultura de *Microcystis aeruginosa*

A cultura de cianobactéria usada para o preparo da água de estudo foi produzida em condições controladas nas dependências do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR), em uma sala construída para o cultivo da cepa de *Microcystis aeruginosa*. O cultivo adotado baseou-se no método Estático ou Batch (repique), que consiste na transferência de uma parcela das células, antes destas atingirem a fase de crescimento estacionária, para volumes maiores de culturas enriquecidas com nutrientes.

Esta sala possui uma ante-sala aumentando as condições de isolamento para as demais dependências do laboratório, além de filtro de ar na ventilação, e climatizador para manutenção da temperatura.

O inóculo utilizado – BB05 foi fornecido pelo Prof. Dr. Armando Augusto H. Vieira, do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos, a partir do isolamento de células coletadas no Reservatório do Rio Tietê, em Barra Bonita/SP.

Antes da inoculação, toda vidraria utilizada no cultivo é tratada com solução de hipoclorito de sódio 1% por pelo menos 12 horas, e por uma solução de ácido clorídrico 5 % por pelo menos mais 12 horas, enxaguada 3 vezes com água de torneira e 3 vezes com água destilada.

Depois de lavados, os erlenmeyers que recebem o meio de cultivo são fechados com tampões de algodão e gaze, e submetidos à autoclave até que a pressão atinja 1 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 120 °C. Após a estabilização de ambos, temperatura e pressão, os erlenmeyers são mantidos durante 20 minutos para esterilização. Após a esterilização na autoclave, os erlenmeyers com o meio de cultura, são mantidos na sala de cultura para que ocorra o

resfriamento num ambiente mais estéril possível. Antes do repique, os erlenmeyers e as demais vidrarias que são utilizadas para efetuar a inoculação do meio de cultura são colocados em uma câmara de radiação ultravioleta com medidas de 50x50x50 cm. Em seu interior existem duas lâmpadas de ultravioleta com potência de 30 W cada. Os erlenmeyers e as demais vidrarias utilizadas ficam expostos durante 20 minutos para sofrerem uma esterilização adicional.

Esta esterilização ocorre quando os microorganismos são expostos à radiação UV, e esta penetra em sua parede celular chegando até o núcleo onde se encontra a informação genética. Esta absorção provoca um rearranjo codificando a cadeia de DNA, interferindo na sua capacidade de reprodução. Os microorganismos atingidos pela irradiação UV tornam-se estéreis e inativos, como resultado de um dano fotoquímico do seu ácido nucléico.

O meio de cultivo (ASM-1) para o desenvolvimento da *Microcystis aeruginosa* foi preparado com 13 sais orgânicos e inorgânicos que fornecem os nutrientes necessários para o crescimento microbiano. A Tabela 4.1 a seguir, apresenta a composição do meio ASM-1 e o volume necessário para a produção de dois litros do meio de cultivo.

Após preparar o meio de cultura, o pH dessa solução é ajustado para  $8,0 \pm 0,1$  com adição de solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Realizada a esterilização do meio de cultura em autoclave e radiação ultravioleta, como descrito anteriormente, o repique na razão em volume de 10 % de cultura maturada para 90% de meio de cultura, é realizado em presença de chama no interior de uma capela para diminuição da probabilidade de contaminação (Figura 4-1).

Na sala de cultivo, os recipientes que contém o meio de cultura inoculado são transparentes e recebem luz branca artificial durante 12 horas por dia. Além da radiação artificial, permanecem em temperatura controlada através de um climatizador ajustado para



20 °C. Para homogeneização dos nutrientes, a cepa é submetida à mistura por borbulhamento de ar durante todo o dia com auxílio de bombas de aquário e pipetas Pasteur (Figura 4-2).

**Tabela 4.1 – Composição do meio ASM-1**

Solução Estoque	Nutriente	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )	Volume necessário (mL) para produção de 2L de meio ASM -1
A	NaNO <sub>3</sub>	8,50	40,0
	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,45 ou	
	MgCl <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,05	
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ou CaCl <sub>2</sub> anidro	1,45 ou 1,095	
B	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ou	8,70 ou	4,0
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	11,40	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	17,80	
C	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	24,80	0,2
	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	13,90	
	FeCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10,80	
	ZnCl <sub>2</sub>	3,35	
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,19	
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,014	
D	EDTA Na <sub>2</sub>	18,6	0,8



**Figura 4-1- Capela onde é realizado o repique**



**Figura 4-2 - A) Termômetro para verificação da temperatura; B) Climatizador de Ar; C) Temporizador para controle da luminosidade; D) Insuflamento de Ar; E) Sala de Cultivo**

Para preparação do extrato de cultura, uma parte da cultura era congelada e descongelada quatro vezes para liberação da toxina intracelular. Tal ciclo foi adotado com base na pesquisa desenvolvida por Perez (2008) que observou que após do 4º ciclo de congelamento/descongelamento um valor superior a 99,9% das células eram rompidas.

## ***4.2. Parâmetros do monitoramento***

### **4.2.1. Turbidez**

A turbidez foi determinada usando turbidímetro da marca HACH, modelo 2100N, segundo a metodologia 2130 B definida no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20ª Edição. A turbidez da água foi acompanhada durante todo o tratamento e também serviu de base para a obtenção da curva de flotação.

### **4.2.2. Cor Aparente**

O parâmetro cor foi acompanhado em todas as etapas do tratamento, sendo também utilizado para a obtenção da curva de flotação. A cor aparente foi medida em um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR/2000U. O comprimento de onda usado foi de 455 nm segundo a metodologia 2120 C definida no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20ª Edição.

### **4.2.3. Absorbância a 254 nm**

A absorbância foi medida em espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR/4000U. As medições foram feitas segundo a metodologia 5910 B definida no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20ª Edição.

#### **4.2.4. Potencial hidrogeniônico (pH)**

Este parâmetro foi determinado com auxílio de pHmêtro de marca ORION, modelo 410<sup>a</sup> segundo a metodologia 4500 B definida no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20<sup>a</sup> Edição.

#### **4.2.5. Alcalinidade**

As determinações de alcalinidade foram efetuadas segundo a metodologia 23-20 definida na 20<sup>a</sup> edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

#### **4.2.6. Clorofila *a***

Este parâmetro é determinado através do método espectrofotométrico, o qual determina pigmentos fotossintetizantes (clorofila *a*, *b* e *c*). Por possuir uma metodologia relativamente simples e eficiente, determinações espectrofotométricas de pigmentos têm sido amplamente usadas, especialmente no caso de clorofila *a*, que por representar cerca de 1 a 2 % do peso seco do material orgânico das algas planctônicas, tem sido um indicador da massa algal. Este parâmetro foi efetuado segundo a metodologia descrita por Nush (1980) e modificada segundo a Norma Holandesa (NEDERLANDSE NORM NEN 6520, 1981).

De acordo com esta metodologia, as amostras deveriam ser filtradas em membrana de fibra de vidro com 0,8 a 8 $\mu$ m de porosidade, e conservadas no freezer até o momento da extração. Na presente pesquisa foi adotada uma membrana com 1,2  $\mu$ m e filtrado 100 mL de amostra.

Para proceder à extração, a membrana foi colocada em um tubo de DQO e acrescentado 10 mL de etanol 80%. Em seguida, o choque térmico das amostras foi realizado, 5 minutos em banho Maria a 75°C e 5 minutos no gelo. Após o choque térmico, as amostras foram armazenadas na geladeira por 12 horas. Ao término deste período, as amostras foram colocadas em um ambiente escuro até atingirem a temperatura ambiente para então proceder às leituras.

As leituras foram realizadas em dois comprimentos de onda, 665nm e 750nm, e também repetidas após a acidificação das amostras. A determinação da concentração de clorofila foi baseada na seguinte equação:

$$\text{Clorofila } a \text{ } (\mu\text{g/L}) = 29,6 \times ((Eu_{665} - Eu_{750}) - (Ea_{665} - Ea_{750}) \times (10/0,1))$$

Onde Eu é o valor da absorbância da amostra não acidificada, e Ea o valor da absorbância da amostra acidificada com ácido clorídrico.

#### **4.2.7. Carbono Orgânico Total**

As determinações de carbono orgânico total (COT) foram feitas em um Analisador de Carbono TOC 5000A – Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal. Este equipamento mede a quantidade de carbono total e carbono inorgânico. O COT foi dado pela subtração do carbono inorgânico do carbono total. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica a CO<sub>2</sub>. Essas determinações foram efetuadas segundo a metodologia 5310 – B definida na 20ª edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

#### 4.2.8. Análise de microcistina

No trabalho de pesquisa em questão foi o método de ensaios imunológicos ELISA (Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay), para a medição de microcistina, sendo que a rapidez e simplicidade de determinação, bem como a possibilidade de trabalho com pequenos volumes de amostra (50  $\mu$ L), efetivamente viabilizou os ensaios realizados. Para tais análises foram utilizados kits de placa da Beacon®.

Nesse método a microcistina presente na amostra compete com o conjugado Microcistina-Enzima (peroxidase) por um número limitado de anticorpos ligados à superfície interna das cavidades das placas. O resultado desse teste competitivo pode ser visualizado com o desenvolvimento de cor, sendo que a leitura de intensidade de cor indica, de forma inversamente proporcional, a concentração da toxina analisada. A leitura de cor é feita através de fluorímetro no comprimento de onda de 450nm (Figura 4-3).



Figura 4-3 - Fluorímetro para leitura de placas

#### **4.2.9. Concentração de cloro**

A determinação da concentração de cloro residual, na forma livre e total, foi realizada com kits da marca Hach® permitindo a leitura direta do valor de cloro residual nas amostras com auxílio de um espectrofotômetro.

#### **4.2.10. Concentração de peróxido de hidrogênio**

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio, foi adotado o procedimento descrito a seguir:

Inicialmente foi transferido, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da amostra para um Erlenmeyer de 250 mL, contendo 90 mL de água destilada, e uma gota de ácido sulfúrico.

Em seguida, foi adicionado 5 mL da solução de iodeto de potássio e 15 mL da solução ácida de molibdato, usando pipetas graduadas (o preparo das soluções é apresentado mais adiante).

A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso, no escuro por dez minutos.

Em seguida, titulou-se com a solução de tiossulfato de sódio 0,1N, adicionando aproximadamente 2 mL da solução de amido, próximo ao ponto final de viragem, para melhor detectá-lo.

É necessário efetuar uma prova em branco, nas mesmas condições, utilizando 100 mL de água destilada, em vez de 10 mL da amostra + 90 mL de água destilada.

### Reagentes

Solução ácida de molibdato - dissolver 0,18 g de molibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  em 600 ml de água destilada; adicionar 300 mL de ácido sulfúrico concentrado com resfriamento e completar para 1000 mL com água destilada.

Solução de iodeto de potássio - dissolver 166 g de iodeto de potássio (KI) em 1000 mL de água destilada

Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N - dissolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  em 1000 mL de água destilada, recém-fervida. Deixar descansar 2 semanas antes de padronizar. A padronização foi realizada segundo a 20ª edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

Solução de amido – Adicionar em 1 L de água fervendo 2 g de amido e 0,2 g de ácido salicílico (20ª edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater).

A concentração de peróxido de hidrogênio na amostra, em g/L é:

$$\text{H}_2\text{O}_2, \text{ g/L} = ((A-B) \cdot N \cdot 17) / 10\text{ml}, \text{ onde}$$

A = mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastos para titular solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mL),

B = mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastos para a prova em branco (mL)

N = normalidade do tiosulfato (0,1 N)

17 = peso equivalente do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g/eq.)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

### ***4.3. Água de Estudo***

O preparo da água de estudo consistiu na adição de cultura e extrato de microcistina preparados no laboratório numa razão em volume de aproximadamente 2:1 (2 volumes de cultura para 1 volume de extrato), em uma quantidade de água de poço artesiano. Esta água é proveniente do poço artesiano da Área 1 do campus de São



Carlos da Universidade de São Paulo, sendo bombeada para o laboratório através de um desvio logo após a captação. Assim, esta água está ausente de compostos de cloro que poderiam interferir no estudo.

A quantidade exata de água, assim como a de cultura e extratos utilizados é determinada em função da concentração de microcistina presente em ambos, assim como, da concentração desejada no estudo. Sendo assim, o volume utilizado variou em cada ensaio realizado, visto que a concentração tanto da cultura, como do extrato, apresentaram variações.

Vale ressaltar também, que devido ao custo elevado dos ensaios para a determinação de microcistina, a determinação prévia da água de estudo não foi realizada, sendo utilizado o bom senso baseado em medições de ensaios anteriores, para a determinação dos volumes em uma tentativa de manter o mais semelhante possível a concentração de microcistina em todos os ensaios.

#### ***4.4. Equipamentos Utilizados nos Ensaios em Bancada***

O estudo de flotação foi feito com equipamentos denominados Agitadores mecânicos e Flotateste. O agitador mecânico foi empregado para a etapa de mistura rápida e o Flotateste para as demais etapas do tratamento: floculação e flotação. Para os ensaios de filtração, foram utilizados vários equipamentos de bancada, um equipamento de filtração à vácuo para a microfiltração, e quatro diferentes possibilidades para a ultrafiltração (foi avaliado uma possibilidade diferente a cada ensaio, com a intenção de aproximar mais o experimento às condições reais de operação), todas acopladas a um suporte para membranas de folha plana com 9 cm de diâmetro resistente a alta pressão.

#### 4.4.1. Reatores com agitadores para Mistura Rápida e Oxidação Química

A etapa de mistura rápida e oxidação foi realizada em sistemas de agitação anexo ao flotateste. Este sistema, possui 6 jarros para ensaio construídos em acrílico transparente com capacidade de 2,3 L cada, com lados de 11,5 cm e altura útil de 15,1 cm. Possui um controlador de rotações que permite regular a agitação equivalente ao gradiente médio de velocidade desejado (Figura 4-4).

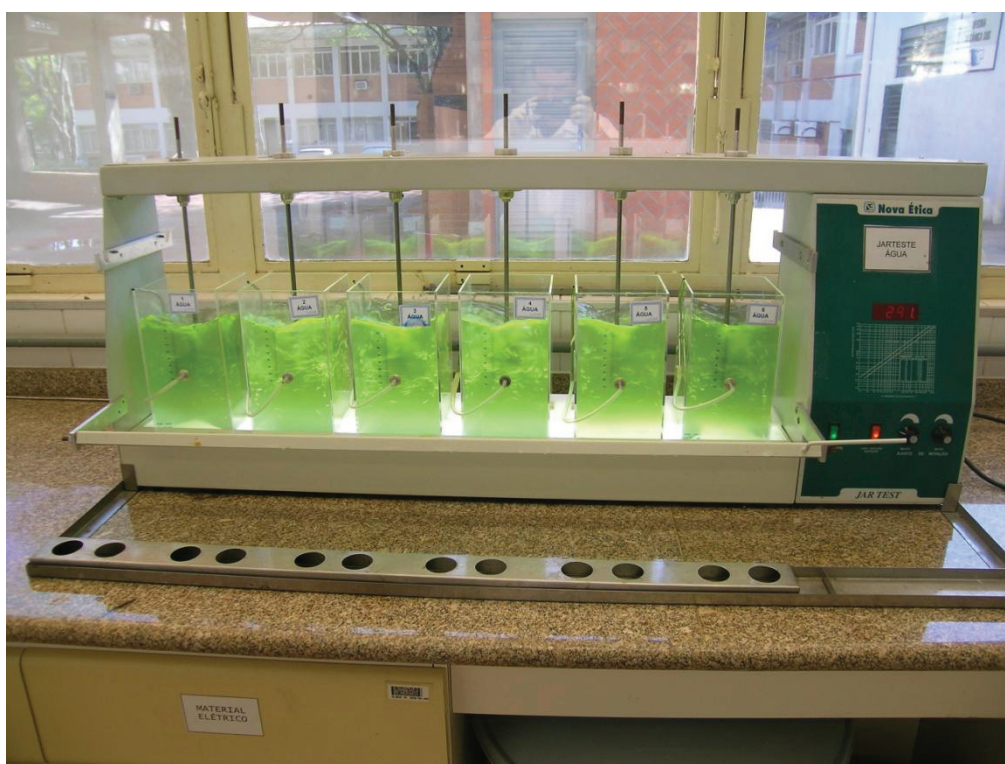


Figura 4-4 – Reatores com agitação utilizados nos ensaios de oxidação e para a etapa de Mistura Rápida

#### 4.4.2. Flotateste

As etapas de floculação e flotação por ar dissolvido em escala de bancada foram realizadas em um equipamento desenvolvido por REALI (1991), “flotateste” (Figura 4-5). Este equipamento é formado por quatro câmaras de floculação/flotação independentes,

interligadas a uma única câmara de saturação e opera em regime de fluxo descontínuo (batelada).

Cada câmara de floculação/flotação possui agitador próprio, que está conectado a um regulador de tensão para controle de rotação das pás giratórias, possibilitando o controle da energia fornecida à água, ou seja, o valor do gradiente médio de velocidade nas operações de floculação.

Durante o período da floculação, paralelamente promove-se a aeração pressurizada do volume de água armazenada no interior da câmara de saturação. Terminado o período de floculação, as hastes utilizadas para a agitação são removidas, abrem-se as válvulas de agulha que controlam a entrada da vazão de recirculação pressurizada proveniente da câmara de saturação, promovendo-se a flotação dos flocos em suspensão na água presente na câmara de flotação. A coleta de amostra de água flotada foi através da drenagem da câmara de flotação em ponto pré-determinado para se obter a velocidade de flotação desejada, obtido através das curvas de flotação. (BUENO, 2005).



**Figura 4-5 - Flotatestes empregado no ensaio**

#### **4.4.3. Equipamento de filtração por membranas e membranas**

Para a filtração em membrana de microfiltração, foi utilizado uma bomba a vácuo com suporte para membranas em forma de folhas planas com 47 mm de diâmetro. A membrana utilizada era de fibra de vidro com porosidade de  $0,45\mu\text{m}$ , não reagindo com cloreto férrico e peróxido de hidrogênio.

As membranas de ultrafiltração utilizadas nos ensaios são de celulose regenerada, com pressão de trabalho limite de 4,7 atm e temperatura máxima de  $50^{\circ}\text{C}$  (recomendação do fabricante, Millipore®). Uma vez que a membrana possui uma película protetora para evitar que adquira umidade, a mesma deve ser submergida, de face para baixo, em água destilada por pelo menos 1 hora, trocando a água três vezes neste processo. Durante o ensaio, para realizar a lavagem química da membrana, foi utilizado uma solução de NaOH 0,1M. Nesta lavagem, a membrana é submergida na solução por 30 minutos e depois lavada com água destilada para remover o excesso da base que pode estar aderida à membrana.

A membrana de ultrafiltração possui 90mm de diâmetro, tecnologia ULTRACEL, e é hidrofílica, o que garante uma regularidade no efluente quanto à liberação de ar, maior resistência em pressão no sentido oposto ao fluxo comum e baixa ligação com proteínas o que lhe confere baixa incrustação e facilidade na limpeza. Ressalta-se ainda que a membrana não interage quimicamente com os produtos químicos cloreto férrico e peróxido de hidrogênio.

##### **4.4.3.1. Bomba para filtração tipo pulso**

Para o primeiro ensaio foi adotado um sistema em escala de bancada composto por uma bomba de diafragma para filtração (Wallace & Tiernan®) acoplada ao sistema para a colocação da membrana.

Neste sistema, a água a ser tratada era succionada pela bomba e transmitida diretamente para o sistema de filtração. Para controlar a energia fornecida pela bomba, foi acoplado um manômetro o qual fornece a pressão de operação do sistema, permitindo ao operador aumentar ou reduzir a frequência dos pulsos. O monitoramento da pressão faz-se necessário visto que a membrana utilizada apresenta pressão limite de trabalho de aproximadamente 4,75 atm.

Para iniciar a operação, a bomba é ligada a válvula de escape do sistema de filtração é mantida aberta até que a água saia, indicando assim que a água ocupou todo o sistema, e este está apto a iniciar a operação de filtração. A válvula então é fechada e a operação iniciada.

Após obter o volume de amostra necessário, a bomba é desligada, a válvula de escape aberta, e o sistema é despressurizado permitindo retirar a membrana para lavagem química.

Para este sistema, a pressão de trabalho foi de 3,5 atm.

#### 4.4.3.2. Bomba dosadora com amortecedor de pulso

Em uma tentativa de reduzir os pulsos que atingiam a membrana, optou-se por substituir a bomba então utilizada, por outra em que fosse possível colocar um amortecedor de pulso, assim, para o segundo ensaio foi adotado um sistema em escala de bancada (Figura 4-6) composto por um sistema para a colocação da membrana (8), além de um conjunto de uma bomba dosadora (Prominet®) (2) e um amortecedor de pulso (3), que permite que a pressão não oscile durante cada “pulso” da bomba.

A água a ser tratada (1) é succionada pela bomba dosadora (2) e conduzida para o amortecedor de pulso (3). A partir deste ponto, com auxílio de uma mangueira (5), ela é direcionada para o sistema onde está situada a membrana (8). Para evitar que a pressão exceda o limite suportado pela membrana, 4,75 atm aproximadamente, um manômetro é acoplado ao

sistema de modo que o operador possa controlar a pressão do sistema, seja abrindo a válvula de descarte da bomba, a válvula de descarte do amortecedor de pulso, ou reduzindo o regime de trabalho da bomba.

No início do processo, para evitar que o ar contido no sistema prejudique a qualidade da membrana, a válvula de escape (6) do sistema de filtração é aberta até que a água saia. Assim que a água sai pela válvula de escape, esta é fechada e o sistema é pressurizado para dar início ao processo de filtração. Finalmente, o efluente é coletado (7), as análises necessárias são realizadas, e se prossegue com o ensaio de tratabilidade. Vale lembrar que, para remover a membrana do interior do sistema, a pressão deve ser semelhante à do ambiente, isto pode ser feito abrindo a válvula de escape (6).

A utilização deste sistema forneceu uma pressão de 0,5 atm e ausência visível de pulsos na saída do efluente.



**Figura 4-6 - Foto da unidade de ultrafiltração utilizado com seus elementos respectivamente numerados**



#### 4.4.3.3. Bomba dosadora sem amortecedor de pulso

No terceiro ensaio, o sistema utilizado era semelhante ao do ensaio anterior, sendo suprimido apenas o amortecedor de pulso. Isto devido ao fato de que a bomba dosadora não era capaz de fornecer energia suficiente para gerar um pulso, que eventualmente poderia romper a membrana.

Neste ensaio foi alcançada uma pressão semelhante ao ensaio anterior, 0,5 atm.

#### 4.4.3.4. Câmara de filtração pressurizada a ar comprimido

Visto a impossibilidade de reduzir o efeito do pulso gerado pela primeira bomba, e a baixa pressão fornecida pela segunda, optou-se por um novo sistema de filtração, este agora composto por uma câmara de acrílico, onde a amostra era pressurizada por ar comprimido Figura 4 -7.

A utilização deste sistema permitiu um maior controle da pressão, visto que esta é mantida pela adição de ar comprimido, e a ausência de pulsos, que poderiam comprometer a integridade estrutural da membrana.

O controle da pressão foi realizado com auxílio de uma válvula redutora de pressão colocada antes da alimentação de ar na câmara e de um manômetro instalado diretamente na câmara de filtração. O afluente é colocado no interior da câmara e desta vai para o suporte de filtração (semelhante ao utilizado nos ensaios anteriores). Após o preenchimento do sistema de filtração, a válvula de escape é fechada, e o sistema de injeção de ar aberto, iniciando a operação.

Ao término da filtração, o sistema de injeção de ar é fechado e a válvula de escape aberta, permitindo remover a membrana para a lavagem química.

Neste ensaio, a pressão de trabalho escolhida foi de 3,5 atm, pressão considerada satisfatória, e que permite comparação com o primeiro ensaio.



Figura 4-7 – Foto da unidade de ultrafiltração utilizada

#### ***4.5. Definição dos ensaios realizados e das etapas a serem seguidas***

Esta pesquisa foi realizada em quatro ensaios de tratabilidade, os quais foram realizados em condições de temperatura e luminosidade controladas com auxílio de climatizadores e iluminação artificial. A temperatura foi mantida a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , e as lâmpadas do laboratório sempre acesas. Vale ressaltar que as amostras que não estavam sendo analisadas eram mantidas na câmara fria com temperatura em  $5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  com ausência de luminosidade. Este controle, e manutenção das mesmas condições para os ensaios é muito importante, pois, segundo Chow et al. (1999), as condições de luminosidade e temperatura podem contribuir para a produção de novas células e liberação de toxinas para o meio.



Além disso, todos os ensaios realizados seguiram, ao menos parcialmente, as etapas, segundo o objetivo para o qual foram realizados. A seguir são enunciadas as duas etapas adotadas.

#### **4.5.1. Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e**

##### **Obtenção da Curva de Flotação**

O coagulante utilizado em todos os ensaios foi o Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Uma solução de 20 g/L desse sal foi preparada com intuito de que a cada 1mL dosado em 2 litros, resultasse numa dosagem de 10 mg de coagulante por litro.

Os parâmetros fixados para todos os ensaios foram: tempo de mistura rápida ( $T_{mr}$ ), gradiente médio de velocidade de mistura rápida ( $G_{mr}$ ), tempo de floculação ( $T_f$ ), gradiente médio de velocidade de floculação ( $G_f$ ) (este parâmetro foi variado no primeiro ensaio com a finalidade de obter o melhor gradiente médio de floculação que seria adotado nos demais ensaios), pressão relativa no interior da câmara de saturação ( $P_{sat}$ ), tempo de saturação ( $T_{sat}$ ) e taxa de recirculação de água saturada ( $R$ ). Os parâmetros analisados nesta etapa foram cor aparente residual, turbidez residual e pH de coagulação.

Com auxílio de curvas fornecidas pelos fabricantes do agitador mecânico e do flotatestes, foi possível obter a rotação que deveria ser imposta para fornecer o gradiente médio de velocidade desejado.

A curva de flotação, necessária para a escolha da melhor dosagem de coagulante, foi obtida variando a dosagem de coagulante utilizado, assim como a velocidade de flotação. Além do coagulante, nos ensaios em que foram avaliados a influência do peróxido de hidrogênio como oxidante, 2mg/L de peróxido de hidrogênio foram adicionados (maior dosagem do oxidante utilizada no segundo ensaio). Nos ensaios realizados, com exceção do

primeiro, quatro velocidades de flotação ( $V_{\text{flot}}$ ) foram adotadas, permitindo assim determinar os tempos para a realização da coleta das amostras. A coleta foi realizada a uma altura de 30 cm da base do flotador, visto que para a próxima etapa é necessário a coleta de um volume maior, que inviabiliza a coleta no ponto mais alto (50 cm da base do flotador). Na Tabela 4.2 é possível verificar as velocidades adotadas assim como os respectivos tempos de coleta para o primeiro coletor.

**Tabela 4.2 - Velocidade de flotação com o respectivo tempo de coleta para o coletor há 30cm da base**

Velocidade (cm/min)	Tempo
20 *	1'30''
16	1'52''
12	2'30''
8	3'45''

\* Não realizado no primeiro ensaio

A escolha da melhor dosagem de coagulante foi baseada na mescla dos seguintes critérios:

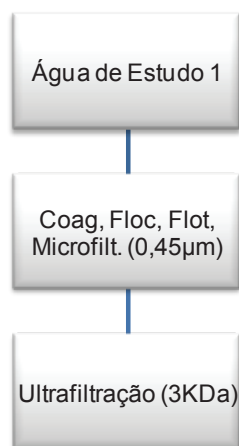
- Cor aparente residual inferior a 15 uC;
- Turbidez residual inferior a 1 uT;
- Menor dosagem de coagulante possível para reduzir custos;
- Maior velocidade de flotação.

#### **4.5.2. Etapa II – Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação com hipoclorito de sódio**

##### **4.5.2.1. Ensaio I de Tratabilidade**

O primeiro ensaio realizado, teve o objetivo de analisar a remoção de microcistina pela membrana de ultrafiltração de 3 KDa utilizando como pré-tratamento a coagulação, floculação, flotação e microfiltração, sem a adição de oxidantes. Assim, tendo em mãos os parâmetros de flotação, deu-se continuidade ao ensaio, repetindo a coagulação, floculação e flotação para a melhor condição obtida, a fim de obter volume suficiente de amostra para as etapas seguintes. A amostra coletada foi então submetida à microfiltração, removendo parte do material que poderia colmatar a membrana de ultrafiltração, assim como as células que não haviam sido removidas na etapa anterior, restando somente microcistina dissolvida, e materiais permeáveis à membrana. Após a microfiltração, uma parcela da amostra foi reservada para análise e a outra parcela submetida ao processo de ultrafiltração. Na Figura 4-8 é possível observar o fluxograma do ensaio realizado.

Neste ensaio, as amostras foram analisadas quanto à cor aparente, turbidez, absorbância 254nm e concentração de microcistina. Uma amostra da água de estudo também foi analisada para permitir a comparação dos resultados, e verificar a eficiência das etapas adotadas.



**Figura 4-8– Fluxograma do Ensaio I de Tratabilidade**

#### **4.5.2.2. Ensaio II de Tratabilidade**

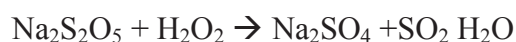
No segundo ensaio de tratabilidade realizado, procurou-se analisar a influência da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio na eficiência de remoção de microcistina pela membrana de ultrafiltração de 5 KDa, assim como nas demais etapas do tratamento. Além disso, foi efetuada a pós-cloração, objetivando melhorar as características do efluente do processo de tratamento e atender a legislação que obriga a aplicação de cloro antes da distribuição de água para a rede.

Neste ensaio, foi utilizada apenas uma membrana de ultrafiltração, com as amostras sendo filtradas da amostra com maior dosagem de oxidante para a amostra sem peróxido de hidrogênio.

Para o ensaio de oxidação com peróxido de hidrogênio, foi adotado um tempo de reação de 5 minutos, ao término do qual, uma amostra era recolhida para a determinação do residual de peróxido de hidrogênio. Após a coleta da amostra, metabissulfito foi adicionado para que a reação do oxidante parasse. Isto é muito importante pois permite afirmar qual a ação do oxidante para uma determinada dosagem de aplicação num intervalo de tempo

determinado. Deve ser ressaltado que a dosagem de metabissulfito não deve ser muito elevada, visto que ele também reage com o cloro, utilizado para a pós-oxidação.

A determinação da dosagem de metabissulfito a ser utilizada para paralisar a dosagem do peróxido de hidrogênio foi obtida com auxílio da equação abaixo descrita:



Uma vez que a dosagem de peróxido de hidrogênio era conhecida, determinou-se a massa necessária de metabissulfito aplicada, com base na maior concentração de peróxido de hidrogênio. A massa foi de 22,35mg, contudo, como o volume em que o metabissulfito foi aplicado era muito elevado (2 litros), optou-se por dosar 45mg a partir de uma solução mãe de 10g/L, que representou um volume de 4,5mL.

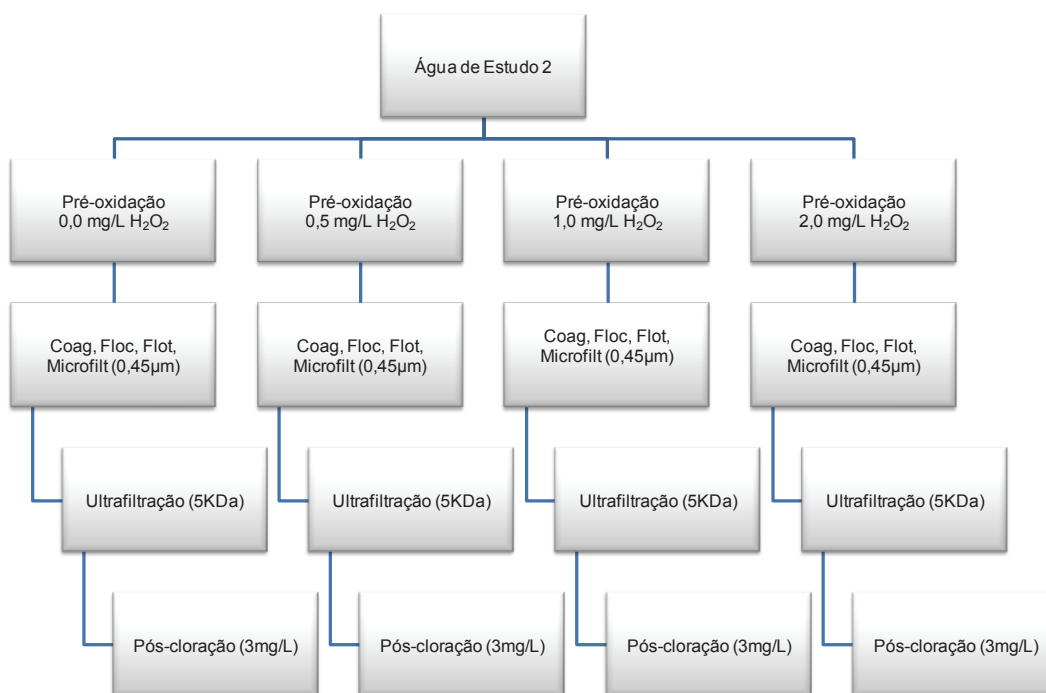
Do mesmo modo, o metabissulfito foi adicionado após os 30 minutos de reação com o hipoclorito de sódio. Como o objetivo da aplicação deste era melhorar a qualidade da água tratada, uma dosagem de 3 mg/L foi adotada, não importando a dosagem de pré-oxidante aplicada. A dosagem de metabissulfito aplicada foi calculada com auxílio da equação abaixo:



A massa de metabissulfito aplicada foi de 0,9mg para os 150mL de amostra submetidos a pós-oxidação, a partir de uma solução mãe de 0,6g/L.

Na Figura 4-9 é possível observar o fluxograma resumido do ensaio realizado.

Neste ensaio, as amostras e a água de estudo foram analisadas quanto à cor aparente residual, turbidez residual, COT, absorvância 254nm, residual de peróxido de hidrogênio, e residual de cloro livre e total. É importante ressaltar que por motivos operacionais, foi realizado a filtração da água de estudo para a determinação do valor de COT.



**Figura 4-9- Fluxograma do Ensaio II de Tratabilidade**

#### **4.5.2.3. Ensaio III de Tratabilidade**

No terceiro ensaio de tratabilidade, com a intenção de verificar qual a concentração de toxinas dissolvidas na água bruta, foi realizada a filtração da água de estudo em membrana de 0,45µm de porosidade, porosidade esta, inferior ao diâmetro médio das células de *microcystis sp.* (4µm). Esta filtração tem como objetivo remover todas as células da cianobactéria, permitindo que a determinação apresente somente o valor de microcistina dissolvida, valor este, obtido nos ensaios anteriores após a etapa de microfiltração.

Neste ensaio, assim como no anterior, foi utilizada apenas uma membrana de ultrafiltração, com ordem de filtração inversa a do ensaio anterior, menor dosagem de pré-oxidante, para a maior dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

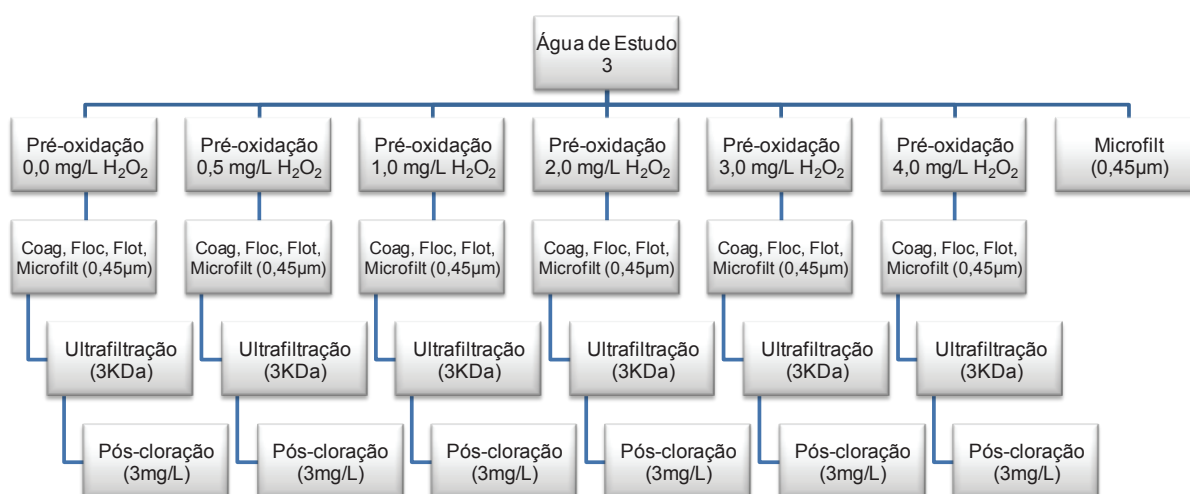
Além disso, também procurou-se analisar a influência da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio na eficiência de remoção de microcistina pela membrana de ultrafiltração de 3

KDa, assim como nas demais etapas do tratamento. Pelos mesmos motivos do ensaio anterior, foi efetuada a pós-cloração, e a adição de metabissulfito após as etapas de oxidação.

Ressalta-se ainda que neste ensaio, a quantidade de dosagens de pré-oxidante analisadas foi aumentada, como poderá ser visto em Resultados e Discussões. Assim sendo, dobrou-se a massa aplicada, de modo que a massa de metabissulfito adicionada foi de 90mg, a partir de uma solução mãe de 20g/L. A solução de metabissulfito utilizada para paralisar a reação do cloro foi semelhante à utilizada no ensaio anterior, 0,6mg para cada 100mL de amostra oxidada. Na Figura 4-10 é possível observar o fluxograma deste ensaio.

Neste ensaio, as amostras, e a água de estudo foram analisadas quanto à cor aparente residual, turbidez residual, COT, absorvância 254nm, residual de peróxido de hidrogênio, residual de cloro livre e total, e um acompanhamento do pH e temperatura após cada etapa. É importante ressaltar que por motivos operacionais, foi realizado a filtração da água de estudo para a determinação do valor de COT.

Ainda foram realizadas determinações de alcalinidade parcial e total, e condutividade, da água de estudo e do efluente, para as diferentes dosagens de pré-oxidantes aplicados, além da concentração de clorofila *a* na água de estudo.



**Figura 4-10- Fluxograma do Ensaio III de Tratabilidade**

#### 4.5.2.4. Ensaio IV de Tratabilidade

No quarto ensaio de tratabilidade, assim como no anterior, foi realizada a filtração da água de estudo em membrana de 0,45µm com a intenção de verificar qual a concentração de toxinas dissolvidas na água bruta. Esta filtração teve como objetivo remover todas as células de *microcystis sp.*, permitindo que a determinação apresente-se somente o valor de microcistina dissolvida.

Ainda neste ensaio, como nos anteriores, foi utilizada apenas uma membrana de ultrafiltração, e mesma ordem de filtração que a utilizada no ensaio anterior, em que a amostra sem pré-oxidante é filtrada primeiro, seguido pelas amostras em ordem crescente de dosagem.

Além disso, também procurou-se analisar a influência do peróxido de hidrogênio como pré e pós-oxidante na eficiência de remoção de microcistina pela membrana de ultrafiltração de 5 KDa, assim como nas demais etapas do tratamento. É importante ressaltar que a utilização do peróxido de hidrogênio como pós-oxidante ocorreu somente em amostras sem pré-oxidação.

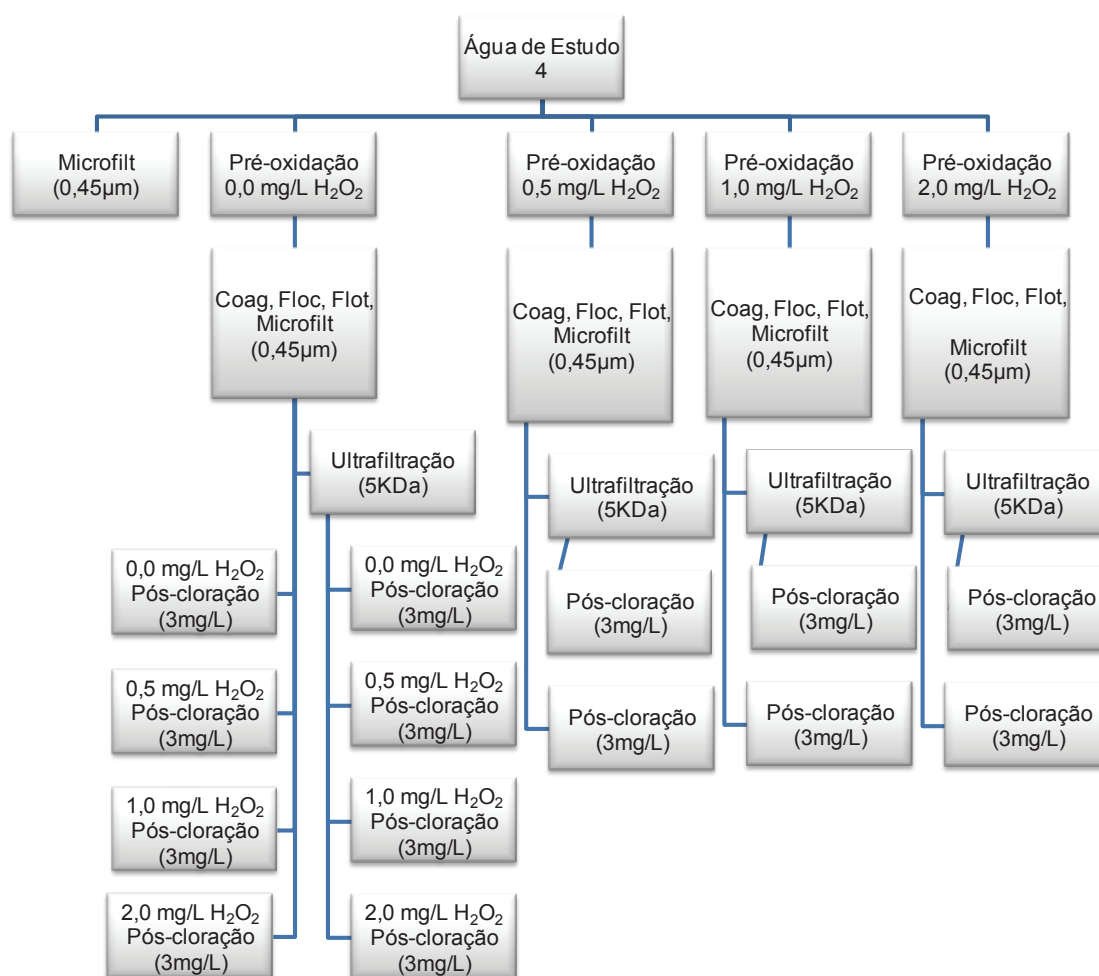
Ainda pelos mesmos motivos dos ensaios anteriores, foi efetuada a pós-cloração, e a adição de metabissulfito após as etapas de oxidação. As massas de metabissulfito utilizadas foram semelhantes às utilizadas no Ensaio de Tratabilidade II, 22,5mg/L nas amostras oxidadas por peróxido de hidrogênio e 6mg/L para as amostras somente oxidadas por cloro. Acrescenta-se ainda, neste ensaio, a avaliação da influência da membrana de ultrafiltração no tratamento da água ensaiada. Para facilitar a compreensão do que foi realizado, é apresentado na Figura 4-11 o fluxograma resumido do ensaio.

Neste ensaio, as amostras, e a água de estudo foram analisadas quanto à cor aparente residual, turbidez residual, COT, absorvância 254nm, residual de peróxido de hidrogênio, residual de cloro livre e total, e um acompanhamento do pH e temperatura após



cada etapa do ensaio. É importante ressaltar que por motivos operacionais, foi realizado a filtração da água de estudo para a determinação do valor de COT.

Ainda foram realizadas determinações de alcalinidade parcial e total e condutividade da água de estudo e do efluente, para as diferentes dosagens de pré e pós-oxidantes aplicados, além da concentração de clorofila *a* para a água de estudo.



**Figura 4-11- Fluxograma do Ensaio IV de Tratabilidade**

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1. Ensaio I de Tratabilidade

Na Tabela 5.1 são apresentados os parâmetros que foram fixados para a realização do Ensaio I de Tratabilidade. É importante ressaltar que os valores de microcistina residual apresentados, são valores médios, sendo as variações apresentadas em 5.5- Considerações com Relação ao Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaio de Tratabilidade.

**Tabela 5.1 - Parâmetros fixados para o Ensaio I de Tratabilidade**

Parâmetros de Ensaio						
$T_{mr}$ (s)	$G_{mr}$ ( $s^{-1}$ )	$T_f$ (min)	$G_f$ ( $s^{-1}$ )	$P_{sat}$ ( $Kgf.cm^{-2}$ )	$T_{sat}$ (min)	R (%)
20	800	15	Determinado	5	12	10

#### 5.1.1. Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e

##### Obtenção do Gradiente Ótimo de Floculação

Com o objetivo de determinar a melhor dosagem de coagulante para a água de estudo, fixou-se um gradiente de Floculação ( $G_f$ ) de  $90s^{-1}$ , e uma velocidade de flotação de 12 cm/min, com o intuito de reduzir o número de análises, reduzindo o tempo necessário para a otimização do processo.

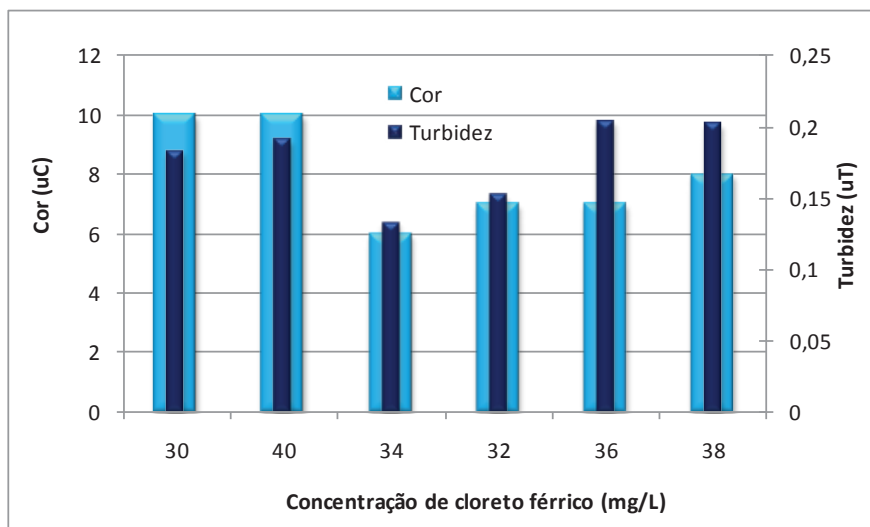
Neste ensaio, a água de estudo foi preparada adicionando 4 litros de cultura e 2,5 litros de extrato em 70 litros de água do poço da Área 1 do campus da USP São Carlos, resultando em uma cor de 258 uC e 13,90 uT de turbidez.

Inicialmente testaram-se as dosagens de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, e 80 mg/L de Cloreto Férrico. Uma análise preliminar dos resultados sugeriu que uma concentração ótima de coagulante estaria entre as concentrações de 30 e 40 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ . Para confirmar os indícios, novas concentrações foram testadas, 32, 34, 36 e 38 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ . Os resultados verificados para cor aparente e turbidez residual e pH, em ambas as investigações, podem ser verificados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2 - Residual de Cor aparente, de Turbidez e pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas**

Concentração de Coagulante (mg/L)	Cor aparente (uC)	Turbidez (uT)	pH
10	200	9,64	6,56
20	55	2,75	6,50
30	10	0,18	6,45
32	7	0,15	5,93
34	6	0,13	5,99
36	7	0,20	5,90
38	8	0,20	5,90
40	10	0,19	6,02
50	23	0,40	5,50
60	137	7,12	5,04
70	203	14,40	4,13
80	272	12,90	3,79

Para facilitar a escolha da dosagem de coagulante, e facilitar a visualização, os resultados de cor aparente e turbidez, para as dosagens de 30 a 38 mg/L são apresentados no Gráfico 5.1.



**Gráfico 5-1 - Residual de Cor aparente e Turbidez para as diferentes dosagens de coagulante investigadas**

Analisando os resultados obtidos, e baseado nos critérios já apresentados, foi escolhida a concentração de 34 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ , para prosseguir com a otimização, e obter a melhor velocidade de flotação, e melhor gradiente de floculação. Na Tabela 5.3 é possível verificar os Gradientes de Floculação investigados, assim como a rotação para obter tal gradiente, que foi imposta ao flotatestes utilizado.

**Tabela 5.3 - Gradientes de Floculação investigados, assim como a rotação imposta para tal gradiente no flotatestes empregado no ensaio**

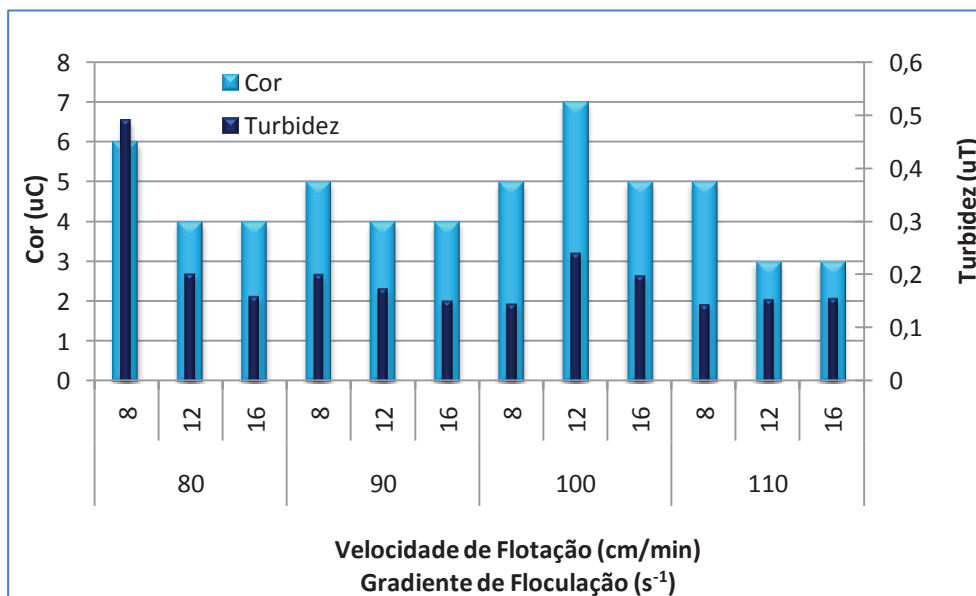
Gradiente de Floculação ( $\text{s}^{-1}$ )	Rotação no Flotatestes (rpm)
80	62
90	68
100	74
110	78

Escolhido os gradientes que seriam investigados, deu-se prosseguimento ao ensaio. Nesta parte, não foi analisado o pH uma vez que a dosagem de coagulante era a mesma. Na Tabela 5.4 é possível verificar os resultados de cor aparente e turbidez para as diferentes

velocidades de flotação e seus respectivos gradientes investigados. Os mesmos resultados podem ser verificados no Gráfico 5-2, facilitando a escolha da condição ótima de operação.

**Tabela 5.4 - Residual de Cor aparente e Turbidez para os gradientes investigados e suas respectivas velocidades analisadas**

Gradiente ( $s^{-1}$ )	Velocidade (cm/min)	Cor aparente (uC)	Turbidez (uT)
80	8	4	0,16
	12	4	0,20
	16	6	0,49
90	8	4	0,15
	12	4	0,18
	16	5	0,20
100	8	5	0,20
	12	7	0,24
	16	5	0,17
110	8	3	0,16
	12	3	0,16
	16	5	0,15



**Gráfico 5-2 - Residual de Cor aparente e Turbidez para os diferentes gradientes investigados e suas respectivas velocidades analisadas**

A partir da análise dos resultados, foi adotado a concentração de 34 mg/L de  $FeCl_3$ , um gradiente de  $90 s^{-1}$  e uma velocidade de flotação de 12 cm/min, para a realização da próxima etapa.

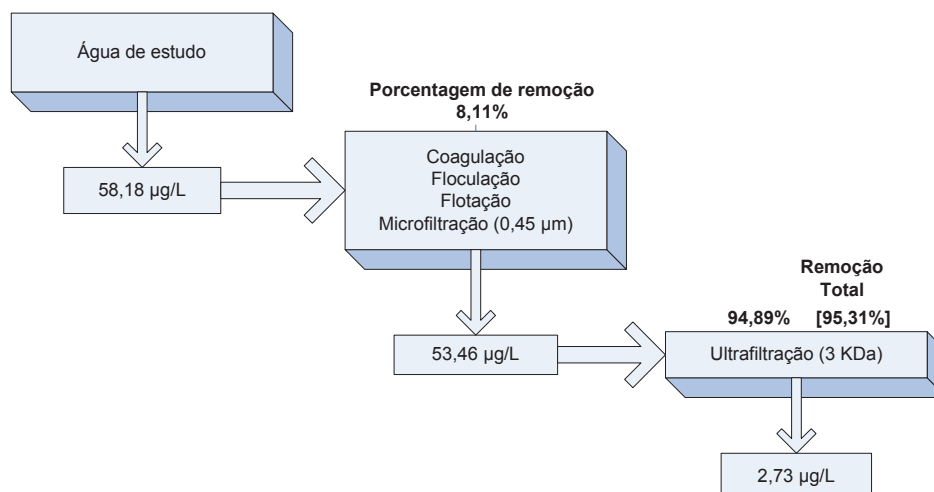
### 5.1.2. Etapa II - Investigação da Influência da coagulação/ floculação/ flotação/ microfiltração e da ultrafiltração.

Após ter otimizado o processo de coagulação, floculação e flotação, foi realizado uma nova batelada de flotatestes para obter um volume que permitisse prosseguir com o ensaio. Tendo obtido as amostras microfiltrada e ultrafiltrada, como explicado em 4.5.2.1, foram realizadas as análises necessárias, e os resultados obtidos para cor aparente, turbidez apresentados na Tabela 5.5, os resultados de Absorbância 254nm foram descartados por problemas operacionais. Na Figura 5-1 são apresentados os valores de microcistina residual e percentagem de remoção ao longo do Ensaio de Tratabilidade I.

**Tabela 5.5 - Residual de Cor aparente e Turbidez**

	Cor aparente (uC)	Turbidez (uT)
Água de Estudo	258	13,90
Coag, Floc, Flot, Microfiltração (# 0,45µm)	n.d.*	0,15
Ultrafiltração (# 3KDa)	n.d.*	n.d.*

\*n.d. = não detectado



**Figura 5-1 - Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio I de Tratabilidade**

A partir da análise dos resultados deste ensaio, foi possível verificar a eficiência do tratamento preliminar quanto à sua capacidade clarificadora (remoção de cor aparente e turbidez superior a 99%) e baixa remoção de microcistina 8,11%. Quanto à importância da utilização da membrana de ultrafiltração, foi evidente sua eficácia reduzindo a concentração de microcistina de 53,46µg/L para 2,73µg/L, remoção de 94,89%. Valor este muito significativo ao analisarmos a eficiência global do ensaio, 95,31% de remoção de microcistina.

## ***5.2. Ensaio II de Tratabilidade***

Na Tabela 5.6 são apresentados os parâmetros que foram fixados para a realização do Ensaio II de Tratabilidade. Uma vez que o objetivo do estudo foi comparar os resultados dos diversos ensaios, foram utilizados os mesmos parâmetros do Ensaio I de Tratabilidade. Embora, neste ensaio, a água de estudo foi preparada adicionando 10 litros de cultura e 5 litros de extrato em 60 litros de água do poço, proporção diferente do ensaio interior, porque as concentrações obtidas no extrato e nas culturas já não eram elevadas como naquele ensaio. Esta variação nas concentrações pode estar relacionada com a variação nas condições de manutenção da cultura, assim como pelo fato da mesma ser mantida em meio artificial. Esta nova água apresentou cor de 508 uC e 24,90 uT de turbidez.

Neste ensaio procurou-se avaliar a influência de 4 diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio, incluindo sua não aplicação (0; 0,5; 1,0; 2,0 mg/L  $H_2O_2$ ). É importante ressaltar que os valores de microcistina residual apresentados, são valores médios, sendo as variações apresentadas em 5.5- Considerações com Relação ao Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaio de Tratabilidade.

**Tabela 5.6 - Parâmetros fixados para o Ensaio II de Tratabilidade**

Parâmetros de Ensaio						
$T_{mr}$ (s)	$G_{mr}$ ( $s^{-1}$ )	$T_f$ (min)	$G_f$ ( $s^{-1}$ )	$P_{sat}$ ( $Kgf.cm^{-2}$ )	$T_{sat}$ (min)	R (%)
20	800	15	90	5	12	10

### 5.2.1. Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação

Para a determinação da melhor dosagem de coagulante, foram adicionados 2 mg/L de peróxido de hidrogênio em todos os ensaios de investigação realizados. Esta concentração foi escolhida visto que a dosagem de peróxido de hidrogênio adicionada deveria ser a maior dosagem ensaiada. Diferentemente do ensaio anterior, as velocidades de flotação foram testadas para todas as dosagens de coagulante analisadas. As dosagens investigadas, assim como os resultados de cor aparente e turbidez podem ser encontrados nas Tabelas 5.7 e 5.8 respectivamente. Para facilitar a escolha da melhor dosagem de coagulante foram plotadas as curvas de flotação (Gráficos 5.3 e 5.4) para as dosagens cujo residual de cor aparente e turbidez, ficaram abaixo de 20 uC para cor aparente e 1 uT para turbidez. É importante relembrar que após os 5 minutos de pré-oxidação, também foi adicionado o metabissulfito para paralisar a reação.

**Tabela 5.7 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

<i>Cor aparente (uC)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
8	493,9	502,7	486,2	204,6	136,4	112,2	18,7	9,9	5,5	4,4
12	495,0	508,2	491,7	211,2	136,4	114,4	19,8	12,1	4,4	4,4
16	491,7	509,3	497,2	236,5	138,6	111,1	20,9	16,5	5,5 *	6,6
20	492,8	511,5	520,3	264,0	146,3	114,4	22,0	17,6	13,2	17,6

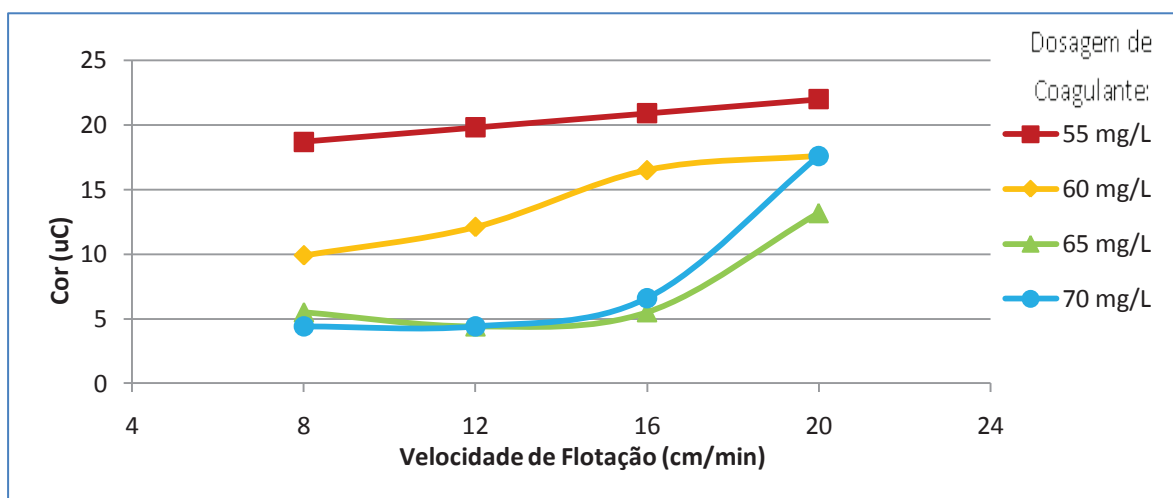
\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas



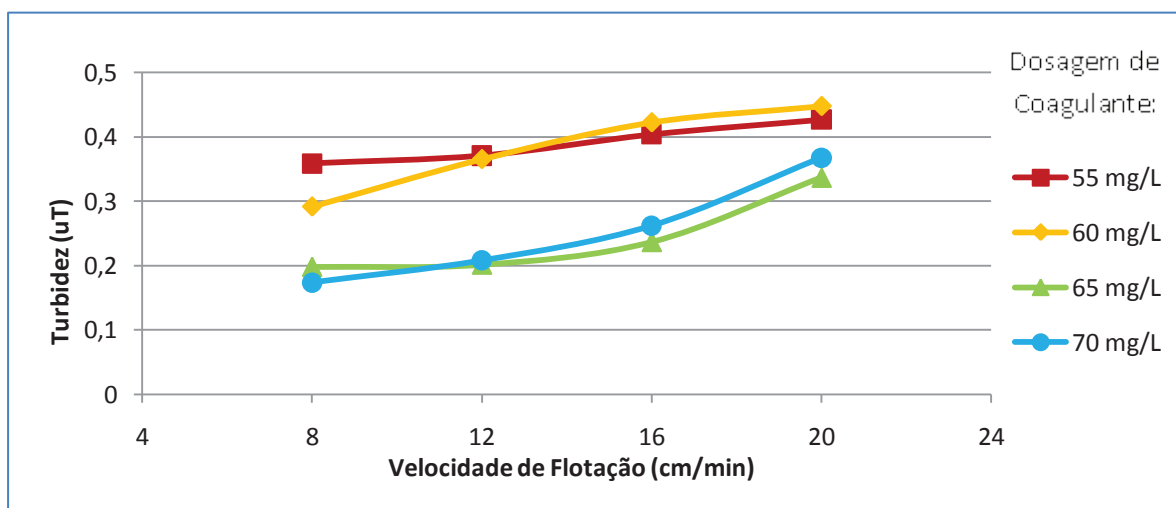
**Tabela 5.8 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

<i>Turbidez (uT)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
8	22,66	22,99	21,56	8,36	5,30	5,19	0,36	0,29	0,20	0,17
12	22,77	23,32	21,56	8,64	5,39	5,20	0,37	0,37	0,20	0,21
16	22,77	23,32	22,44	9,74	5,69	5,21	0,40	0,42	0,24 *	0,26
20	22,55	23,43	23,32	11,33	5,82	5,50	0,43	0,45	0,34	0,37

\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas



**Gráfico 5-3 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente**



**Gráfico 5-4 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez**

Com base nos resultados mostrados nos gráficos e tabelas, adotou-se a dosagem de 65 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e uma velocidade de flotação de 16 cm/min para dar prosseguimento ao ensaio. A escolha desta concentração de coagulante foi pautada nos critérios já apresentados.

Na Tabela 5.9 é possível verificar o pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas. A análise dos resultados obtidos para o pH de coagulação mostraram um comportamento esperado, quanto maior a dosagem de coagulante utilizada, menor o valor do pH observado.

**Tabela 5.9 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas**

Concentração de coagulante (mg/L)	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
pH de coagulação	6,80	6,56	6,48	6,39	6,25	6,04	5,94	5,84	5,68	5,52

### **5.2.2. Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação/ microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação**

Conhecida a melhor dosagem de coagulante e melhor velocidade de flotação para a água de estudo (A. E.), prosseguiu-se com o ensaio, realizando primeiramente a pré-oxidação para as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  escolhidas. Neste ensaio, para todas as dosagens de pré-oxidante, o residual ficou abaixo do limite detectável pelo método utilizado, indicando rápido consumo do oxidante.

Com as amostras oxidadas, realizou-se a coagulação, floculação, flotação e microfiltração. Os resultados das análises de cor aparente, turbidez, absorbância 254nm e microcistina do efluente do processo são apresentados na Tabela 5.10, exceto as análises de COT que foram descartadas devido a problemas operacionais. Uma análise preliminar destes resultados mostra a efetividade do tratamento preliminar como processo clarificador, mas

pouco eficaz na remoção de microcistina, não apresentando correlação evidente com a dosagem de oxidante aplicada.

**Tabela 5.10 - Residual de Cor aparente, de Turbidez, Absorbância 254nm e Microcistina o efluente da microfiltração do Ensaio II de Tratabilidade**

Amostra	A. E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Cor aparente (uC)	508	5,5	7,7	3,3	2,2
Turbidez (uT)	24,90	0,12	0,18	0,13	0,14
Absorbância 254 nm	0,338	0,057	0,057	0,059	0,059
Microcistina (µg/L)	56,99	39,05	45,93	42,77	50,93

\* A. E. = Água de estudo

Após a primeira parte do tratamento, as amostras foram submetidas à ultrafiltração, e o efluente deste processo analisado. Os resultados das análises de absorbância 254nm e microcistina são apresentados na Tabela 5.11, exceto os resultados de COT também descartados por problemas operacionais.

**Tabela 5.11 - Absorbância 254nm e residual de microcistina para o efluente da ultrafiltração do Ensaio II de Tratabilidade**

Amostra	A. E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nm	0,338	0,056	0,048	0,073	0,100
Microcistina (µg/L)	56,99	6,86	6,89	6,58	1,37

\* A. E. = Água de estudo

Os resultados apresentados indicam que para a maior dosagem de peróxido de hidrogênio, 2mg/L, a remoção de microcistina foi superior, quando comparada com a remoção apresentada para as dosagens menores, e para a não aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Outra hipótese pode estar relacionada, ao fato de que a amostra com dosagem de 2 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi ultrafiltrada primeiro na membrana nova.

Para permitir posterior comparação entre os ensaios, foi monitorado a taxa de ultrafiltração, a qual foi de 0,012cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/min em média, neste ensaio.

As amostras, após a ultrafiltração foram então submetidas ao processo de oxidação por hipoclorito de sódio, e em seguida analisadas quanto ao residual de cloro livre e total, e microcistina. Os resultados podem ser verificados na Tabela 5.12.

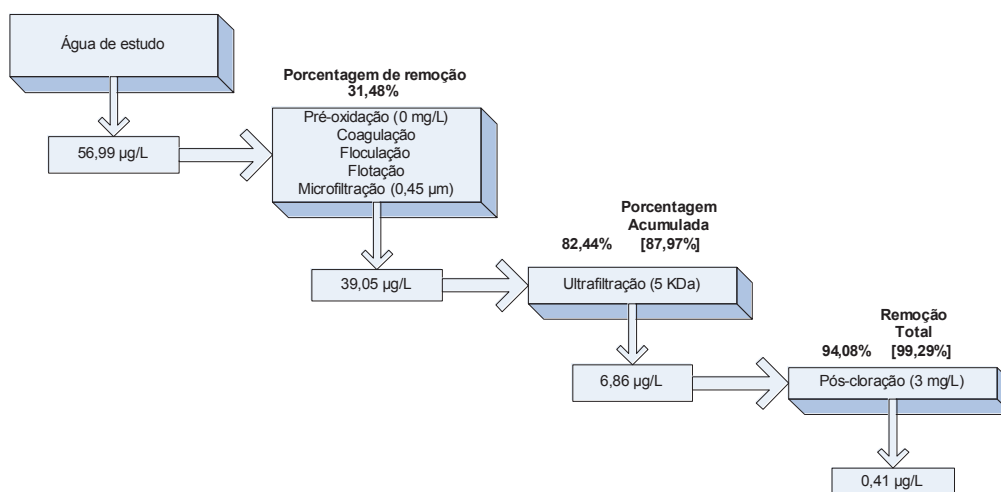
**Tabela 5.12 - Residual de Cloro Total, Livre e Microcistina para o efluente final do Ensaio II de Tratabilidade**

Amostra	A. E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	2,7	2,4	2,1	1,2
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	2,2	2,2	1,8	0,6
Microcistina (µg/L)	56,99	0,41	0,41	0,17	0,06

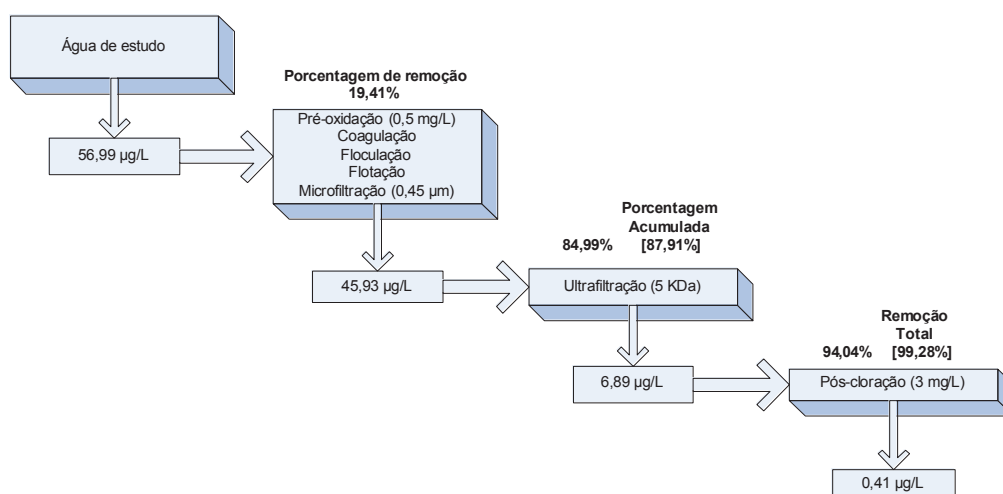
\* A. E. = Água de estudo

Os resultados apresentados sugerem que a remoção de microcistina foi superior quando dosagens maiores que 1mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são aplicadas, contudo como será visto mais adiante, isto não foi observado após a ultrafiltração. Quanto ao residual de cloro, pode-se sugerir que não houve interferência do metabissulfito aplicado após a pré-oxidação, uma vez que para as menores dosagens de pré-oxidantes, e conseqüentemente maior concentração de metabissulfito disponível, residuais maiores foram verificados. Outro comportamento observado está relacionado ao fato de que a concentração residual de cloro foi menor, quanto maior a concentração de pré-oxidante, para ambas as formas de cloro.

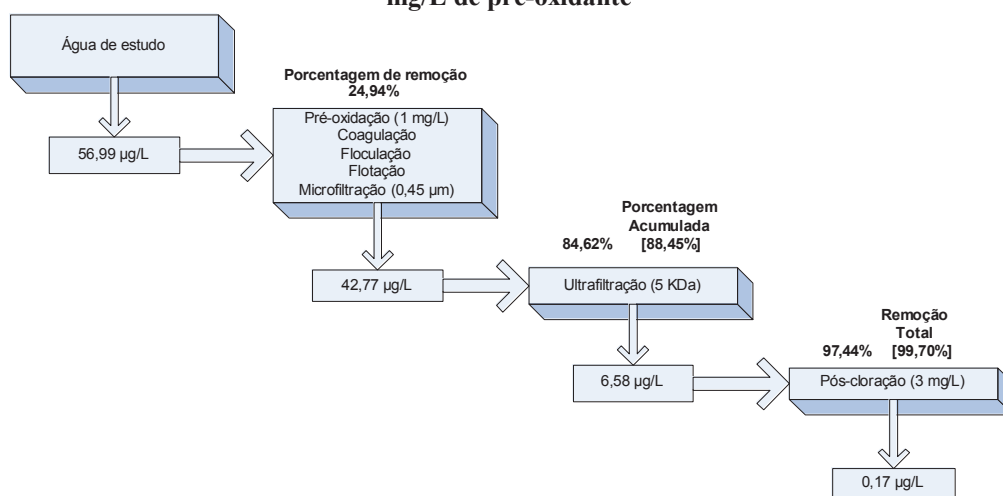
Finalmente, tendo como objetivo do estudo verificar a remoção de microcistina ao longo das diferentes etapas de tratamento, as Figuras 5-2, 5-3, 5-4 e 5-5 permitem uma fácil visualização da remoção de microcistina, e concentração de microcistina residual para as diferentes configurações testadas ao longo do ensaio II de tratabilidade.



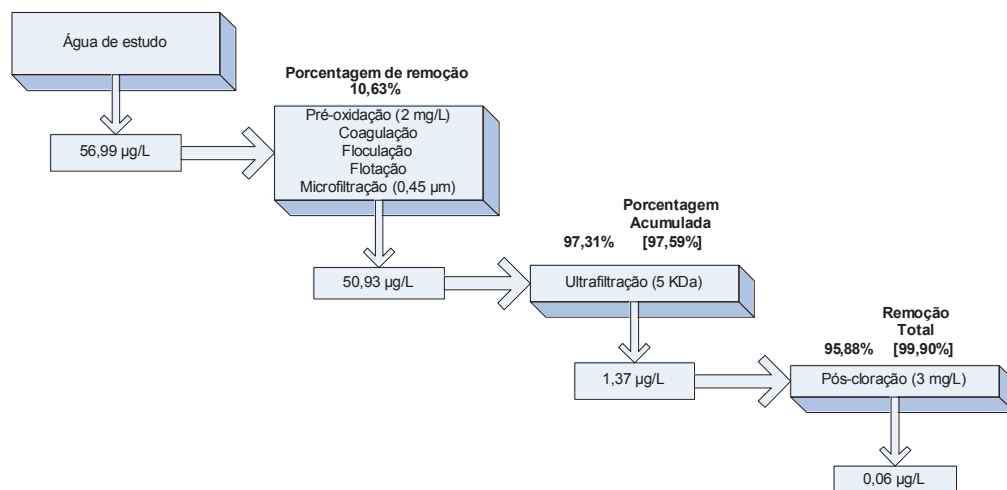
**Figura 5-2- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-3- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-4- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-5- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio II de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante**

Uma análise detalhada mostra que não é possível obter uma relação entre a dosagem de pré-oxidante e a remoção de microcistina após a primeira parte do tratamento (pré-oxidação/ coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração). Foi verificada apenas uma redução (de 31% para 25%) na concentração residual de microcistina com a aplicação de  $H_2O_2$ , mas nenhuma correlação foi verificada. Ainda com base nos resultados não é possível afirmar qual a concentração de microcistina dissolvida na água de estudo, mas acredita-se que este valor seja igual ou superior a  $39,05\mu g/L$ , valor encontrado no ensaio sem pré-oxidação. Esta hipótese é baseada em diversos artigos científicos que afirmam não haver lise celular no tratamento físico-químico adotado.

Baseado nesta suposição, acredita-se que a aplicação do peróxido de hidrogênio foi responsável pela liberação de toxina intracelular para o meio líquido, mas não foi verificado padrão de correlação entre dosagem de  $H_2O_2$  aplicada e concentração residual de microcistina após a aplicação do oxidante.

Quanto à ultrafiltração é possível verificar uma remoção de 97,3% de microcistina extracelular somente pela ultrafiltração, na amostra em que  $2mg/L$  de  $H_2O_2$  foi aplicado, e remoção superior a 80% para as outras amostras. Esta remoção superior para a maior dosagem leva a uma suposição de que mesmo tendo contribuído para a liberação de toxina intracelular

para o meio, o peróxido de hidrogênio foi capaz de aumentar a eficiência de remoção de microcistina pela membrana.

Quanto à pós-cloração, foi possível observar uma remoção sempre próxima a 95%, de modo que o cloro aparentemente não foi afetado pela ação direta do  $H_2O_2$ . Ressalta-se que o residual obtido foi menor, para a amostra com a maior dosagem de  $H_2O_2$ , porém a concentração residual após a ultrafiltração também o foi.

Finalmente, foi possível verificar que para esta água de estudo os fluxogramas de tratamento foram capazes de remover mais de 99% da microcistina presente na água, resultando em um efluente em conformidade com a legislação para a concentração de microcistina (residual inferior a  $1\mu g/L$ ). Vale ressaltar que a concentração de microcistina como a utilizada na água de estudo é elevada e dificilmente encontrada em ambiente natural.

### ***5.3. Ensaio III de Tratabilidade***

Na Tabela 5.13 são apresentados os parâmetros que foram fixados para a realização do Ensaio III de Tratabilidade. Uma vez que o objetivo do estudo é comparar os resultados dos diversos ensaios, foram utilizados os mesmos parâmetros do Ensaio II de Tratabilidade. Neste ensaio, a água de estudo foi preparada adicionando 14 litros de cultura e 8 litros de extrato em 78 litros de água do poço, proporções próximas a utilizada no ensaio anterior, resultando em uma cor de 357 uC e 14,70 uT de turbidez.

Neste ensaio procurou-se avaliar a influência de 6 diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio, incluindo sua não aplicação (0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 mg/L  $H_2O_2$ ). É importante ressaltar que os valores de microcistina residual apresentados, são valores médios, sendo as variações apresentadas em

5.5- Considerações com Relação ao

Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaio de Tratabilidade.

**Tabela 5.13 - Parâmetros fixados para o Ensaio III de Tratabilidade**

Parâmetros de Ensaio						
$T_{mr}$ (s)	$G_{mr}$ ( $s^{-1}$ )	$T_f$ (min)	$G_f$ ( $s^{-1}$ )	$P_{sat}$ ( $Kgf.cm^{-2}$ )	$T_{sat}$ (min)	R (%)
20	800	15	90	5	12	10

### 5.3.1. Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação

Para a determinação da melhor dosagem de coagulante, foram adicionados 2 mg/L de peróxido de hidrogênio em todos os ensaios de investigação realizados. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi a mesma do Ensaio de Tratabilidade II, não sendo a maior dosagem, para facilitar a comparação dos resultados. Semelhante ao ensaio anterior, as velocidades de flotação foram testadas para todas as dosagens de coagulante, contudo, em duas etapas. Primeiramente investigou-se as dosagens de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L  $FeCl_3$ , e baseado nos valores obtidos foram investigadas as dosagens de 64, 66, 68 e 72 mg/L  $FeCl_3$ . Os resultados de cor aparente e turbidez residuais podem ser encontrados nas Tabelas 5.14 e 5.15 respectivamente. Para facilitar a escolha da melhor dosagem de coagulante foram plotadas as curvas de flotação (Gráficos 5.5 e 5.6) para as dosagens cujo residual de cor aparente e turbidez foram inferiores a 50 uC e 5 uT respectivamente.



**Tabela 5.14 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

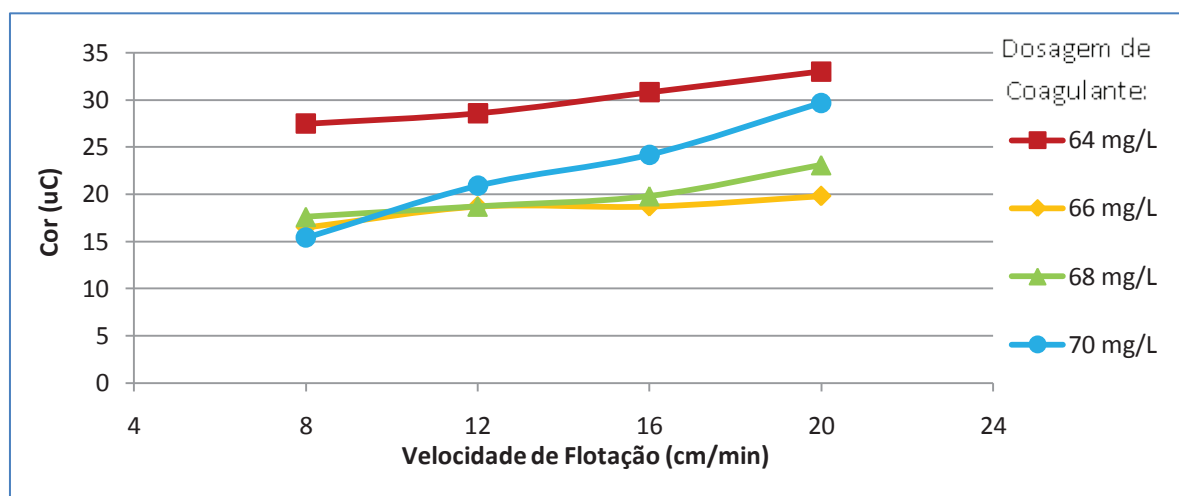
<i>Cor aparente (uC)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
8	402,6	435,6	311,3	148,5	27,5	16,5	17,6	15,4	26,4	178,2
12	401,5	442,2	320,1	152,9	28,6	18,7 *	18,7	20,9	34,1	206,8
16	402,6	443,3	317,9	156,2	30,8	18,7	19,8	24,2	55,0	225,5
20	405,9	440,0	354,2	161,7	33,0	19,8	23,1	29,7	55,0	261,8

\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas

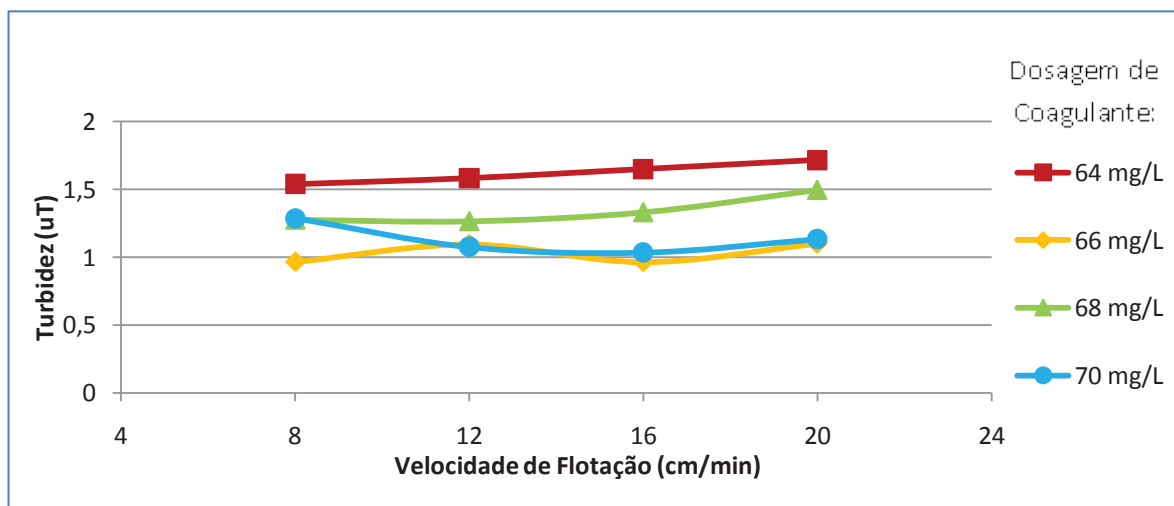
**Tabela 5.15 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

<i>Turbidez (uT)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
8	13,31	14,19	10,25	6,61	1,54	0,97	1,28	1,29	2,70	11,55
12	13,31	14,41	10,56	6,78	1,58	1,10 *	1,27	1,08	3,04	13,31
16	13,42	14,41	10,49	6,79	1,65	0,96	1,33	1,04	4,11	13,86
20	13,31	14,63	11,66	6,95	1,75	1,10	1,50	1,13	4,64	15,73

\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas



**Gráfico 5-5 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente**



**Gráfico 5-6 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez**

A escolha da dosagem de coagulante, e da velocidade de flotação foi baseada nos critérios já apresentados, contudo não foi possível escolher dosagens com residual de cor aparente e turbidez tão reduzidos quanto aos obtidos no ensaio anterior, 5,5 uC e 0,24uT, para cor aparente e turbidez respectivamente. Isto pode estar relacionado com alguma característica específica da água de estudo, a qual contribui para a redução na eficiência deste tratamento. Na Tabela 5.16 é possível verificar o pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas.

**Tabela 5.16 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas**

Concentração de coagulante (mg/L)	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
pH de coagulação	6,55	6,28	6,00	5,67	5,52	5,35	5,06	5,16	4,61	3,78

Os valores obtidos para o pH tiveram um comportamento esperado, sendo observado leve desvio nas concentrações de 68 e 70 mg/L que pode estar relacionado com erros na leitura.

Com base nos resultados desta investigação, adotou-se a dosagem de 66 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e uma velocidade de flotação de 12 cm/min para dar prosseguimento ao ensaio.

Para uma melhor caracterização da água de estudo, realizou-se a determinação da concentração de clorofila *a* em duplicata, resultando em um valor médio de: 14,8µg/L. A

determinação da concentração da clorofila *a* foi importante para comparação dos resultados encontrados com dados da literatura. Esta comparação será realizada mais adiante.

### **5.3.2. Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação e microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação**

Conhecida a melhor dosagem de coagulante e melhor velocidade de flotação para a água de estudo (A. E.), prosseguiu-se com o ensaio, realizando primeiramente a pré-oxidação para as dosagens  $H_2O_2$  ensaiadas. Neste ensaio, optou-se por avaliar um número maior de dosagens de oxidante para averiguar se dosagens maiores seriam capazes de reduzir ainda mais a concentração de microcistina após a microfiltração, pois suspeitava-se que a maior dosagem ensaiada anteriormente, não era suficiente para a degradação da toxina extracelular, em especial aquela liberada pela lise da célula. Após a oxidação, foi determinado o residual de peróxido de hidrogênio e o pH, os resultados podem ser verificados na Tabela 5.17.

**Tabela 5.17 - Residual de peróxido de hidrogênio após 5 minutos de reação, porcentagem de oxidante consumida e pH após paralisação da reação**

Concentração de $H_2O_2$ aplicada (mg/L)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Residual de $H_2O_2$ (mg/L)	0	0,32	0,90	1,17	2,07	3,29
Consumo de $H_2O_2$ (%)	0	36	10	42	31	18
pH após adição de metabissulfito	5,50	5,46	5,31	5,43	5,04	4,58

Diferentemente do outro ensaio, verificou-se um residual elevado de oxidante, indicando que o mesmo não havia sido consumido no intervalo de 5 minutos, além disso foi possível observar uma redução no valor do pH com o aumento da dosagem de pré-oxidante, para a mesma dosagem de cloreto férrico. Com as amostras oxidadas, realizou-se a coagulação, floculação, flotação e microfiltração. Os resultados das análises de cor aparente,

microcistina e turbidez além do monitoramento da temperatura do efluente são apresentados na Tabela 5.18, exceto os resultados de COT e absorvância, que foram descartados por problemas operacionais.

**Tabela 5.18 - Residual de Cor aparente, Microcistina, Turbidez e Temperatura para o efluente da microfiltração do Ensaio III de Tratabilidade**

Amostra	A. E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicada					
		0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Cor aparente(uC)	357	2,2	1,1	3,3	4,4	5,5	5,5
Microcistina (µg/L)	62,10	6,14	5,35	4,47	7,68	4,38	4,76
Temperatura (°C)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Turbidez (UT)	14,70	0,33	0,15	0,15	0,20	0,13	0,13

\* A. E. = Água de estudo

Uma análise preliminar não permite afirmar que existe uma relação entre a dosagem de pré-oxidante com a clarificação, remoção de cor aparente e turbidez, nem com a remoção de microcistina, que neste ensaio mostrou-se muito elevado nas etapas preliminares, contrariando diversos autores citados na revisão bibliográfica. Ainda neste mesmo ensaio, uma amostra da água de estudo foi submetida ao processo de microfiltração (membrana com #0,45 µm) sem ser coagulada, floculada ou flotada, de modo a fornecer a concentração de microcistina dissolvida presente na água de estudo. O valor encontrado foi de 45,85 µg/L, ou seja, da microcistina presente na água de estudo, somente 26,1 % estavam no interior das células de *microcystis sp.*. Este valor vem novamente corroborar com as evidências de que houve algum problema com o ensaio, pois não há indícios que demonstrem a capacidade do tratamento aplicado remover tal quantidade de microcistina dissolvida.

Após a primeira parte do tratamento, as amostras foram submetidas à ultrafiltração, e o efluente deste processo analisado. Os resultados das análises de cor aparente, microcistina, pH e turbidez, além do monitoramento da temperatura são apresentados na Tabela 5.19 com exceção dos resultados de COT e absorvância, que foram descartados por problemas operacionais.

**Tabela 5.19 - Residual de Cor aparente, Microcistina, Turbidez, pH e Temperatura para o efluente da ultrafiltração do Ensaio III de Tratabilidade**

Amostra	A.E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado					
		0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Cor aparente(uC)	357	2,2	5,5	8,8	5,5	12,1	8,8
Microcistina (µg/L)	62,10	3,15	2,39	1,58	4,02	0,79	1,03
pH	7,29	6,16	7,17	7,17	6,84	7,00	7,46
Temperatura (°C)	22,5	22,5	22,5	2,5	21	21	21
Turbidez (UT)	14,70	0,24	0,55	0,68	0,55	1,05	0,76

\* A. E. = Água de estudo

A análise destes resultados se mostram muito inconclusivas, pois foi verificado um aumento nos residuais de cor aparente e turbidez em relação ao efluente microfiltrado, aumento do pH em relação aos valores obtidos após a pré-oxidação, e grande variabilidade na eficiência da ultrafiltração em comparação ao ensaio anterior.

As amostras, após a ultrafiltração foram então submetidas ao processo de oxidação por hipoclorito de sódio, e em seguida analisadas. Os resultados de alcalinidade total e parcial, condutividade, pH, temperatura, microcistina e cloro livre e total, podem ser verificados na Tabela 5.20 exceto os resultados de COT e absorbância, que foram descartados por problemas operacionais.

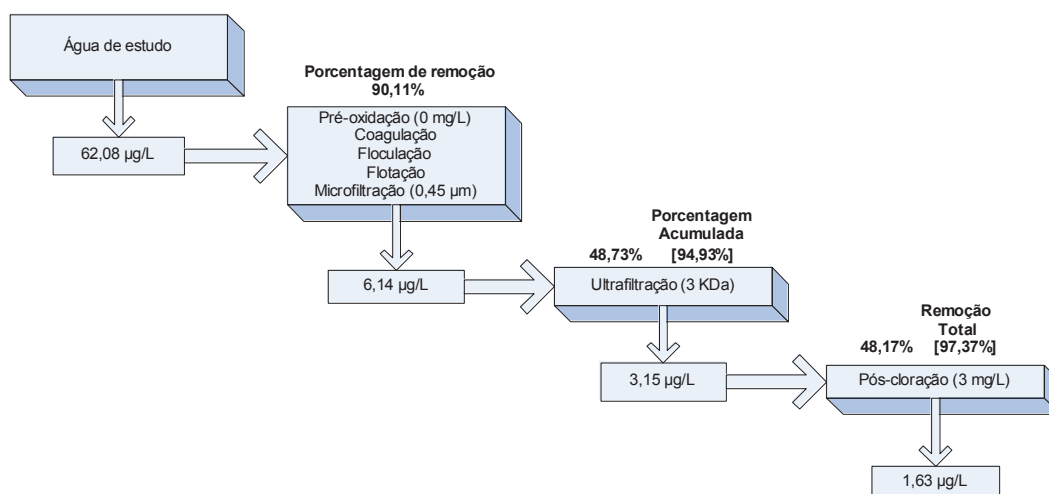
**Tabela 5.20 - Alcalinidade parcial e total, Condutividade, pH, Temperatura, Microcistina e Cloro livre e total do efluente final do Ensaio III de Tratabilidade**

Amostra	A. E.*	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado					
		0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	33,21	0,00	1,41	1,41	0,64	0,64	0,64
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	42,63	4,24	4,94	6,36	5,65	5,65	4,24
Condutividade (µS/cm)	124,7	342,1	331,1	335,5	330,0	319,0	333,3
Microcistina (µg/L)	62,1	1,63	1,61	0,85	1,43	0,25	0,32
pH	7,29	5,9	6,6	6,7	6,5	6,5	6,6
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	1,4	1,2	1,0	1,0	1,0	0,9
Temperatura (°C)	20,8	20,7	20,7	20,9	20,8	20,8	20,9

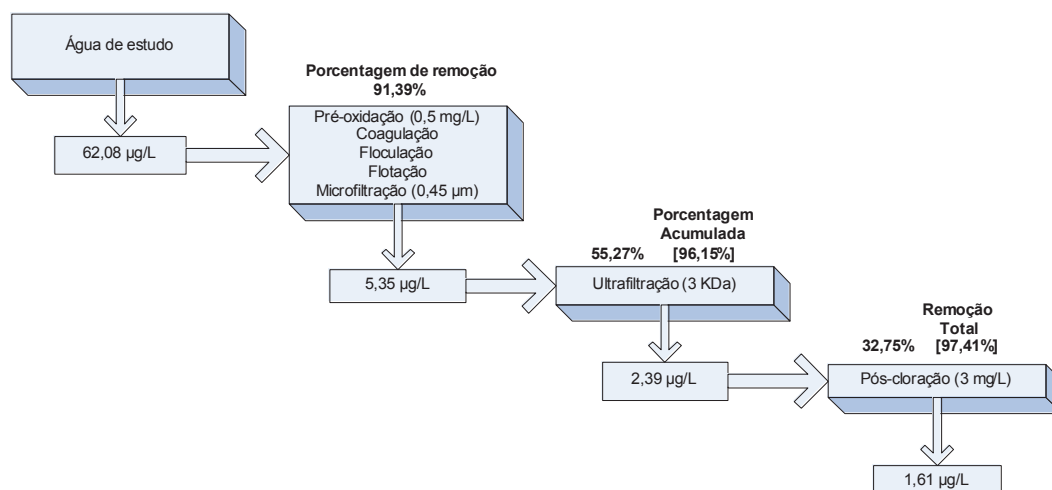
\* A. E. = Água de estudo

Não é possível inferir nenhuma relação entre a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os parâmetros alcalinidade e condutividade. Ainda foi possível observar que mesmo com uma eficiência elevada na primeira etapa do tratamento, algumas amostras apresentaram valores superiores ao exigido na legislação. A respeito do residual de cloro, não foi observado o mesmo comportamento que o observado no ensaio anterior, maior residual para as menores dosagens de pré-oxidante. Neste ensaio, o residual foi reduzido para todas as amostras não importando a dosagem de pré-oxidante aplicada.

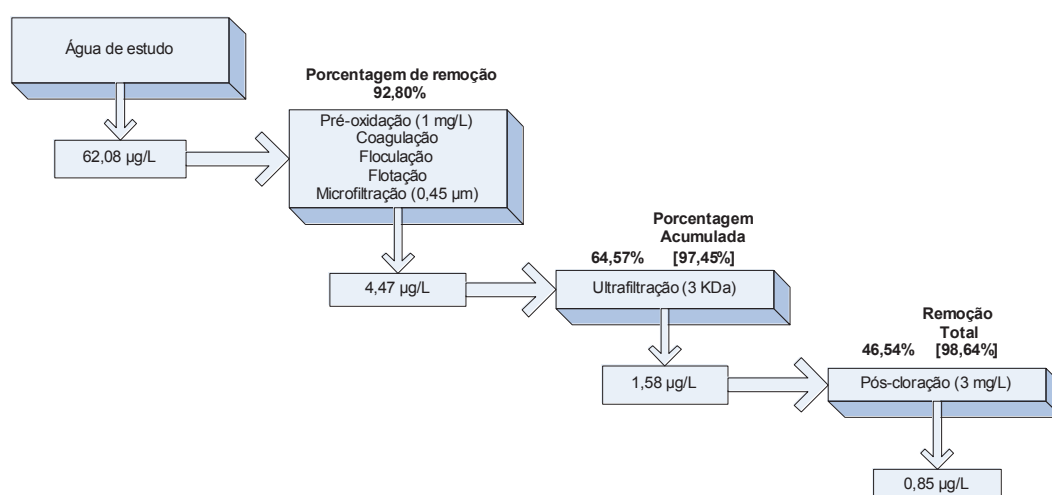
Uma vez que o objetivo era verificar a remoção de microcistina ao longo das diferentes etapas de tratamento, as Figuras 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 permitem uma fácil visualização da remoção de microcistina e concentração residual, para as diferentes configurações testadas ao longo do ensaio de tratabilidade.



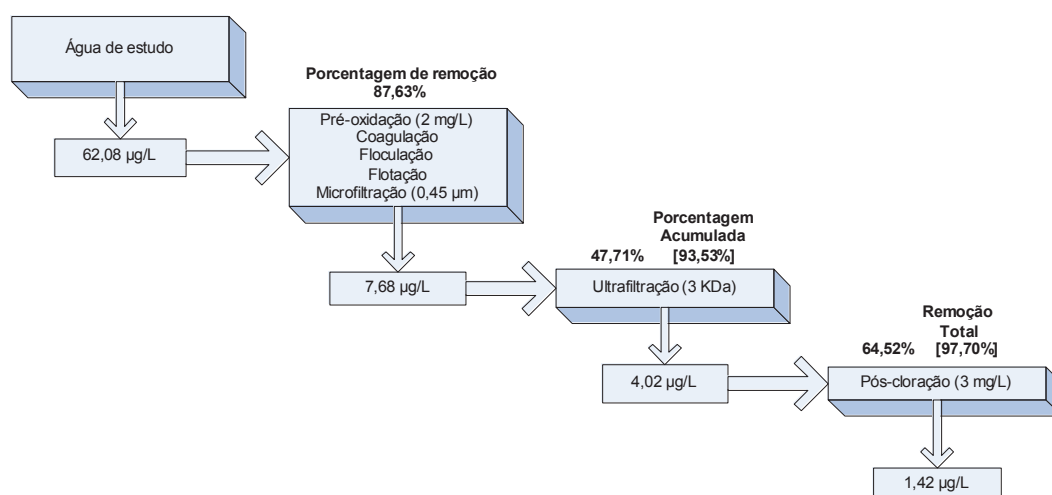
**Figura 5-6 – Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante**



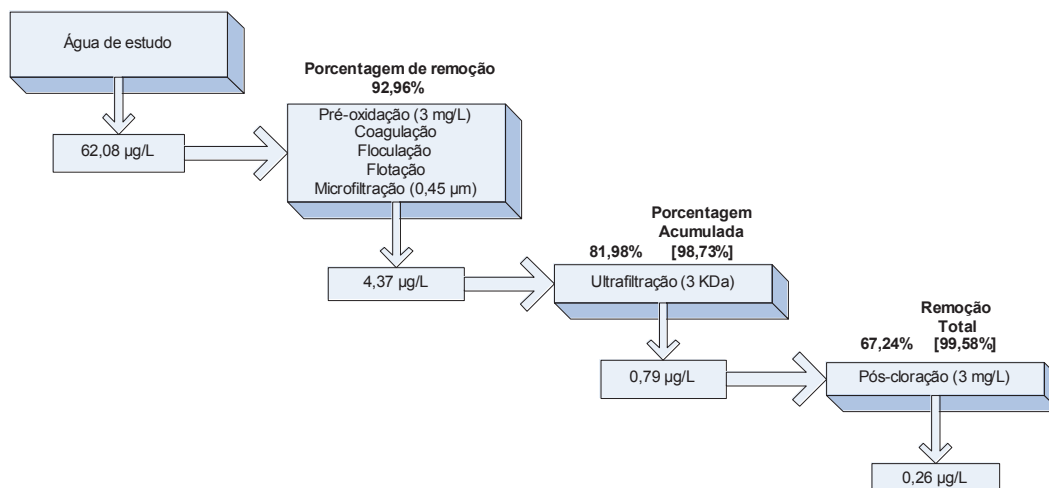
**Figura 5-7- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante**



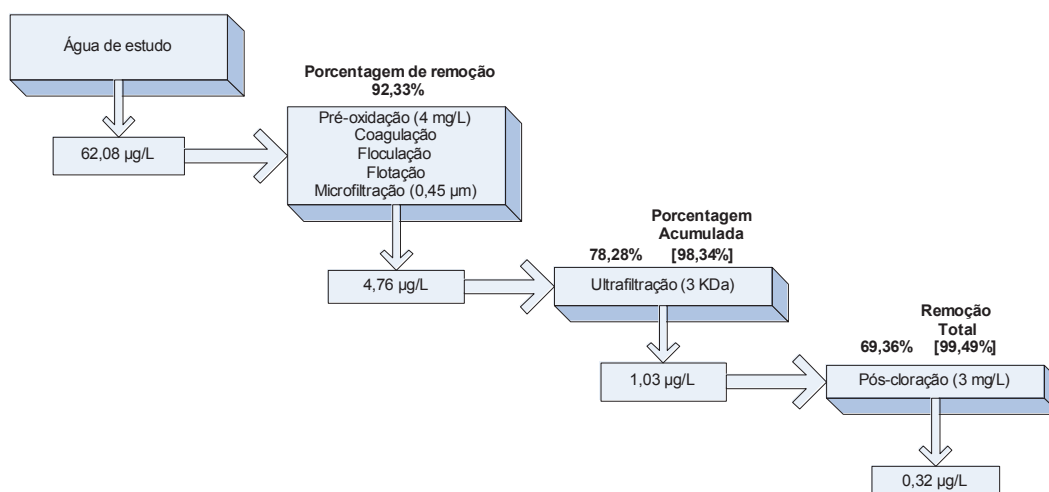
**Figura 5-8- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-9- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-10- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 3,0 mg/L de pré-oxidante**



**Figura 5-11- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio III de Tratabilidade para 4,0 mg/L de pré-oxidante**

A análise dos resultados não permite conclusões, visto que não existem indicações e trabalhos que corroborem com os dados encontrados. Isto porque foi verificado remoções de microcistina superior a 87% na primeira etapa do tratamento, onde poderia ser esperado remoções em torno de 26%, concentração de microcistina intracelular. Além disso uma enorme variação na eficiência na da ultrafiltração, 48% a 82%, e da cloração 32% a 69%, variações esta não verificadas no ensaio anterior.

Suspeita-se que a divergência dos resultados encontrados pode estar relacionada com algum problema no kit utilizado para a leitura da concentração de microcistina, podendo ser uma justificativa para a ausência de conclusões neste ensaio.



#### 5.4. Ensaio IV de Tratabilidade

Uma vez que o objetivo do estudo é comparar os resultados dos diversos ensaios, foram utilizados os mesmos parâmetros dos ensaios anteriores, Tabela 5.21. Para este ensaio, a água de estudo foi preparada adicionando 13,2 litros de cultura e 4,7 litros de extrato em 72 litros de água do poço. Esta mistura resultou numa cor de 493 uC e em uma turbidez de 16,40 uT.

**Tabela 5.21 - Parâmetros fixados para o Ensaio IV de Tratabilidade**

Parâmetros de Ensaio						
$T_{mr}$ (s)	$G_{mr}$ ( $s^{-1}$ )	$T_f$ (min)	$G_f$ ( $s^{-1}$ )	$P_{sat}$ ( $Kgf.cm^{-2}$ )	$T_{sat}$ (min)	R (%)
20	800	15	90	5	12	10

Neste ensaio procurou-se avaliar a influência das 4 dosagens de peróxido de hidrogênio, estudadas no Ensaio de Tratabilidade II (0; 0,5; 1,0; 2,0 mg/L  $H_2O_2$ ) como pré e pós-oxidante, sendo que a aplicação do peróxido de hidrogênio como pós-oxidante exclui sua aplicação como pré-oxidante. Neste ensaio procurou também avaliar a eficiência do tratamento sem a ultrafiltração, ou seja, algumas amostras após a microfiltração foram submetidas diretamente ao processo de oxidação. É importante ressaltar que os valores de microcistina residual apresentados, são valores médios, sendo as variações apresentadas em 5.5- Considerações com Relação ao Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaio de Tratabilidade.

Para uma melhor caracterização da água de estudo, realizou-se a determinação da concentração de clorofila *a* em duplicata, resultando em um valor médio de: 19,24 $\mu$ g/L, valor este que será utilizado para comparações mais adiante.

### 5.4.1. Etapa I - Investigação da Dosagem Adequada de Coagulante e Obtenção da Curva de Flotação

Para a determinação da melhor dosagem de coagulante, foram adicionados 2 mg/L de peróxido de hidrogênio em todos os ensaios de investigação realizados. De modo análogo ao ensaio anterior, as velocidades de flotação foram testadas para todas as dosagens de coagulante, em duas etapas. Primeiramente investigou-se as dosagens de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L FeCl<sub>3</sub>, e baseado nos valores obtidos foram investigadas as dosagens de 64, 66, 68 e 72 mg/L FeCl<sub>3</sub>. Os resultados de cor aparente e turbidez residuais podem ser verificados nas Tabelas 5.22 e 5.23 respectivamente. Para facilitar a escolha da melhor dosagem de coagulante foram plotadas as curvas de flotação (Gráfico 5-7 e 5.8) para as dosagens cujo residual de cor aparente e turbidez foram reduzidos (20 uC e 1 uT, para cor aparente e turbidez respectivamente).

**Tabela 5.22 - Residual de Cor aparente para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

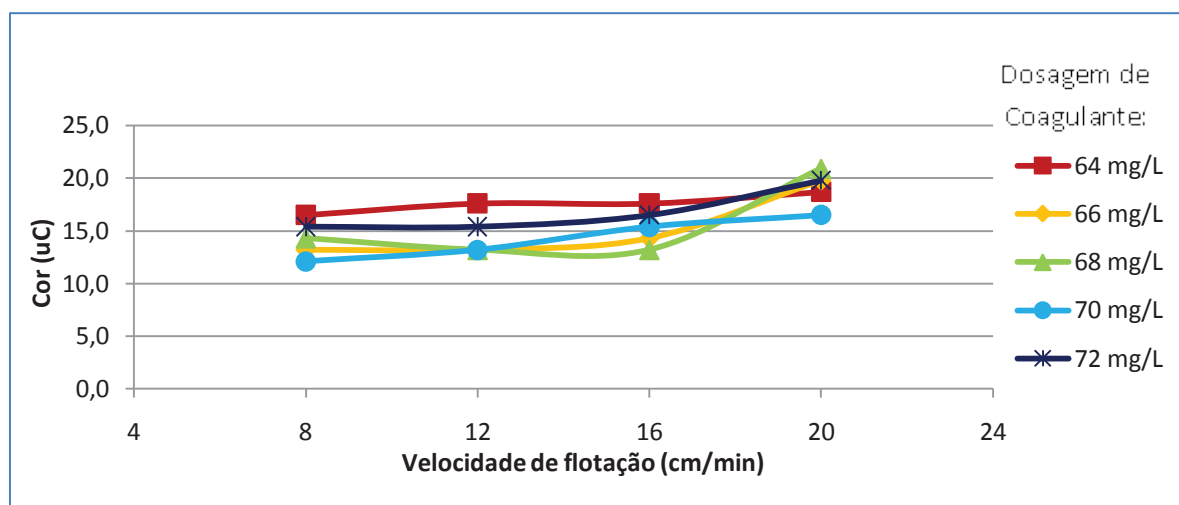
<i>Cor aparente (uC)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
8	519,2	255,2	149,6	23,1	16,5	13,2	14,3	12,1	15,4	165,0
12	496,1	254,1	149,6	23,1	17,6	13,2	13,2*	13,2	15,4	170,5
16	498,3	259,6	151,8	22,0	17,6	14,3	13,2	15,4	16,5	170,5
20	521,4	268,4	154,0	24,2	18,7	19,8	20,9	16,5	19,8	174,9

\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas

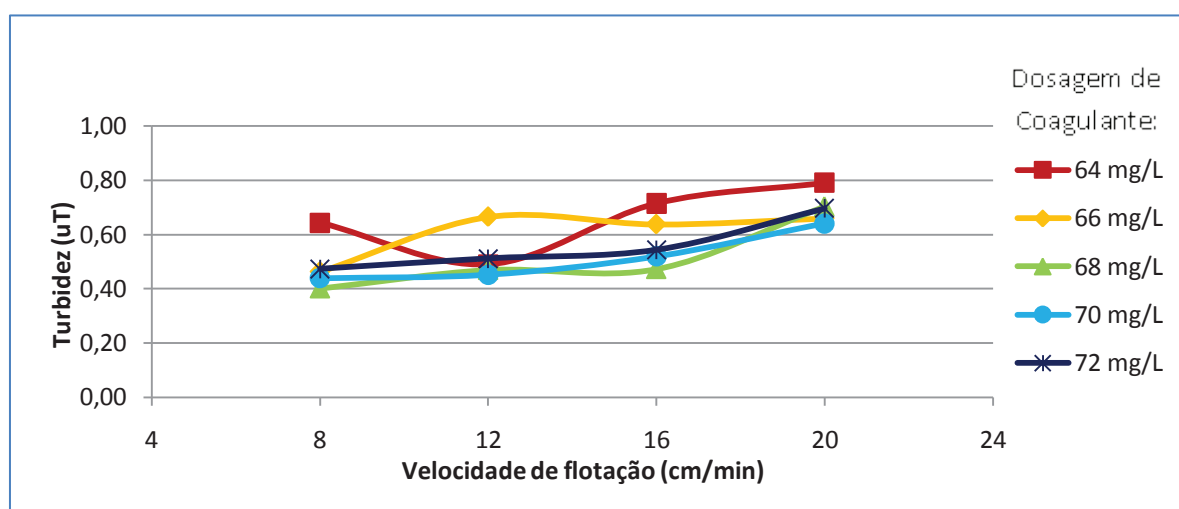
**Tabela 5.23 - Residual de Turbidez para as diferentes velocidades de flotação e dosagem de coagulante investigadas**

<i>Turbidez (uT)</i>	<i>Concentração de coagulante (mg/L)</i>									
<i>Velocidade de flotação (cm/min)</i>	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
8	15,84	8,42	1,50	0,98	0,64	0,46	0,40	0,44	0,47	8,44
12	15,62	8,39	1,50	0,99	0,49	0,67	0,47*	0,45	0,51	8,55
16	15,84	8,43	1,52	1,03	0,72	0,64	0,47	0,52	0,54	8,47
20	15,84	8,69	1,54	1,11	0,79	0,66	0,70	0,64	0,70	8,60

\* Dosagem e Velocidade de Flotação adotadas



**Gráfico 5-7 - Curva de Flotação baseada no residual de cor aparente**



**Gráfico 5-8 - Curva de Flotação baseada no residual de turbidez**

Com base nos resultados desta investigação e nos critérios já apresentados, adotou-se a dosagem de 68 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e uma velocidade de flotação de 12 cm/min para dar prosseguimento ao ensaio.

Na Tabela 5.24 é possível verificar o pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas.

**Tabela 5.24 - pH de coagulação para as diferentes dosagens de coagulante investigadas**

Concentração de coagulante (mg/L)	30	40	50	60	64	66	68	70	72	80
pH de coagulação	6,2	6,15	5,98	5,66	5,66	5,54	5,51	5,48	5,31	4,67

Os valores obtidos para o pH seguem o comportamento esperado, ou seja, menor o valor, quanto maior a concentração de coagulante.

#### **5.4.2. Etapa II - Investigação da Influência da pré-oxidação, da coagulação/ floculação/ flotação/ microfiltração, da ultrafiltração, e da pós-oxidação**

Conhecida a melhor dosagem de coagulante e melhor velocidade de flotação para a água de estudo (A. E.), prosseguiu-se com o ensaio, realizando primeiramente a pré-oxidação para as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ensaiadas. Após a oxidação, foi determinado o residual de peróxido de hidrogênio e o pH, os resultados podem ser verificados na Tabela 5.25.

**Tabela 5.25 - Residual de peróxido de hidrogênio após 5 minutos de reação, porcentagem de oxidante consumida e pH após paralisação da reação**

Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ aplicada (mg/L)	0,0	0,5	1,0	2,0
Residual de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	0	0,25	0,81	1,89
Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	0	49,68	19,13	5,65
pH após adição de metabissulfito	5,51	5,53	5,56	5,48

Semelhante ao Ensaio de Tratabilidade III, verificou-se um residual elevado de oxidante, indicando que o mesmo não foi consumido no intervalo de 5 minutos. Contudo, comportamento semelhante ao ensaio anterior para o pH, não foi verificado. Com as amostras oxidadas, realizou-se a coagulação, floculação, flotação e microfiltração. Um volume elevado da amostra sem oxidação foi armazenado para posteriormente avaliar a pós-oxidação por peróxido de hidrogênio. Os resultados das análises de absorbância 254nm, cor aparente, microcistina, pH, temperatura, turbidez e carbono total, orgânico e inorgânico, do efluente, são apresentados na Tabela 5.26.

**Tabela 5.26 – Absorbância 254nn, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico e Carbono Orgânico Total para o efluente da microfiltração com prévia oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade**

Amostra	A. E.**	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nn	0,292	0,053	0,048	0,048	0,047
Cor aparente(uC)	493	16,5	4,4	9,9	12,1
Microcistina (µg/L)	67,10	44,28	42,66	42,22	38,62
pH	6,54	6,97	6,69	6,88	6,71
Temperatura (°C)	21	21	20	20	21
Turbidez (UT)	16,40	0,15	0,13	0,22	0,25
Carbono Total (mg C/L)	1,6630*	0,6365	0,7820	0,4014	0,4102
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721*	0,1022	0,1327	0,0461	0,0619
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910*	0,5343	0,6493	0,3553	0,3483

\*Amostra Filtrada

\*\* A. E. = Água de estudo

Analisando os resultados não foi possível verificar uma relação entre a cor aparente, microcistina, pH, turbidez e carbonos com a concentração de pré-oxidante aplicado. A respeito da absorbância, foi observada uma significativa redução no valor após o tratamento das amostras, mas não foi verificada influência da dosagem de oxidante. Neste mesmo ensaio, uma amostra da água de estudo foi submetida ao processo de microfiltração sem ser coagulada, floculada ou flotada, de modo a fornecer a concentração de microcistina dissolvida presente na água de estudo. O valor encontrado foi de 66,18 µg/L, ou seja, da microcistina presente na água de estudo, aproximadamente 1% estava no interior das células de microcystis. Além desta amostra, uma pequena parcela da água de estudo coagulada, floculada e flotada, para a dosagem de 2mg/L de peróxido de hidrogênio, foi analisada quanto ao residual de microcistina, de modo a obter a eficiência do processo de microfiltração exclusivamente. O valor encontrado foi de 47,58 µg/L, de maneira que a porcentagem removida pela microfiltração, nesta amostra específica, foi de 18,8%, valor elevado considerando que a microcistina encontrava-se dissolvida no meio.

Após a primeira parte do tratamento, parte das amostras foram submetidas à ultrafiltração, e o efluente deste processo analisado. Os resultados das análises de absorbância

254nm, cor aparente, microcistina, pH, temperatura, turbidez e a série de carbono são apresentados na Tabela 5.27.

**Tabela 5.27 - Absorbância 254nm, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico e Carbono Orgânico Total para o efluente da ultrafiltração com prévia oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade**

Amostra	A. E. **	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nm	0,292	0,062	0,051	0,051	0,051
Cor aparente (uC)	493	18,7	13,2	13,2	18,7
Microcistina (µg/L)	67,10	13,84	13,38	14,11	13,28
pH	6,54	7,29	7,38	7,65	7,81
Temperatura (°C)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,5
Turbidez (UT)	16,40	0,17	0,09	0,11	0,16
Carbono Total (mg C/L)	1,6630*	0,6136	0,4891	0,3698	0,3878
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721*	0,0980	0,1096	0,0409	0,0702
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910*	0,5156	0,3794	0,3289	0,3175

\*Amostra Filtrada

\*\* A. E. = Água de estudo

A análise dos resultados não permitiu verificar uma relação entre a cor aparente, turbidez, microcistina, pH e carbonos com a dosagem de pré-oxidante, contudo foi verificado um aumento no valor da cor aparente residual e pH se comparada aos resultados da microfiltração. O aumento nestes valores não pode ser explicado com base neste ensaio. Quanto aos valores de carbono e turbidez, uma ligeira redução pode ser observada, o que era esperado após o tratamento de ultrafiltração, para todos os parâmetros. Foi verificado também uma redução na absorbância da amostra sem pré-oxidante para as amostras oxidadas, contudo não foi verificado variação no valor da absorbância 254nm com a variação da dosagem. Vale ressaltar também que o valor obtido após a ultrafiltração foi superior ao valor obtido após a microfiltração. As amostras, filtradas na membrana de ultrafiltração, e as não filtradas que estavam armazenadas, foram então submetidas ao processo de oxidação por hipoclorito de sódio, e em seguida analisadas. Os resultados de absorbância 254nm, alcalinidade total e parcial, condutividade, cor aparente, microcistina, pH, temperatura, turbidez, série de carbono

e residual de cloro livre e total podem ser verificados nas Tabelas 5.28 e 5.29 respectivamente para amostras pré e pós-oxidadas ultrafiltradas, e somente microfiltradas.

**Tabela 5.28 – Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da ultrafiltração com prévia e pós-oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade**

Amostra	A. E.**	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nn	0,292	0,054	0,052	0,048	0,050
Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	24,40	0,00	7,06	4,24	4,24
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38,52	3,53	11,30	9,89	8,47
Condutividade (µS/cm)	126,8	282,7	262,9	250,8	250,8
Cor aparente (uC)	493,0	17,6	14,3	15,4	24,2
Microcistina (µg/L)	67,10	3,058	2,926	1,98	1,474
pH	6,54	6,66	7,38	7,22	7,36
Temperatura (°C)	21	20	21,5	21,5	22
Turbidez (UT)	16,40	0,17	0,16	0,14	0,17
Carbono Total (mg C/L)	1,6630*	0,5482	0,4300	0,3964	0,3715
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721*	0,0426	0,0717	0,0013	0,0626
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910*	0,5057	0,3583	0,3951	0,3089
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	1,441	0,759	0,869	1,881
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	0,374	0,242	0,649	1,870

\* Amostra Filtrada

\*\* A. E. = Água de estudo

**Tabela 5.29 - Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da microfiltração com prévia e pós-oxidação, do Ensaio IV de Tratabilidade (amostra sem ultrafiltração)**

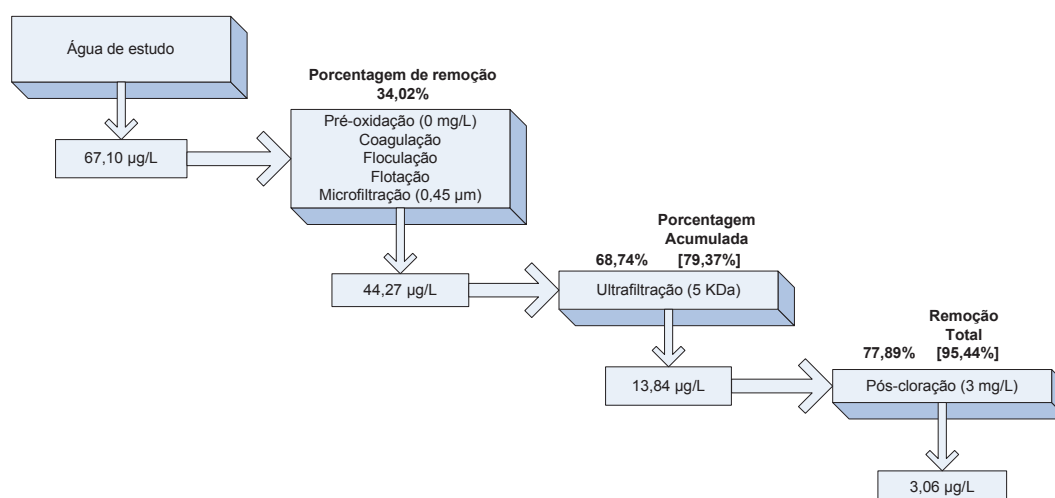
Amostra	A. E.**	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nn	0,292	0,054	0,050	0,047	0,046
Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	24,40	0,00	2,82	2,82	1,41
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38,52	4,24	9,89	8,47	6,36
Condutividade (µS/cm)	126,8	289,3	256,3	259,6	254,1
Cor aparente (uC)	493,0	20,9	16,5	16,5	16,5
Microcistina (µg/L)	67,10	9,12	10,82	9,09	3,94
pH	6,54	6,23	6,95	6,58	6,68
Temperatura (°C)	21	21	22	22	22
Turbidez (UT)	16,40	0,165	0,14	0,190	0,16
Carbono Total (mg C/L)	1,6630	0,5126	0,4727	0,4140	0,4024
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721	0,0478	0,0916	0,1263	0,1210
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910	0,4648	0,3812	0,2878	0,2814
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	0,220	0,748	0,682	0,748
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	0,033	0,099	0,231	0,539

\* Amostra Filtrada

\*\* A. E. = Água de estudo

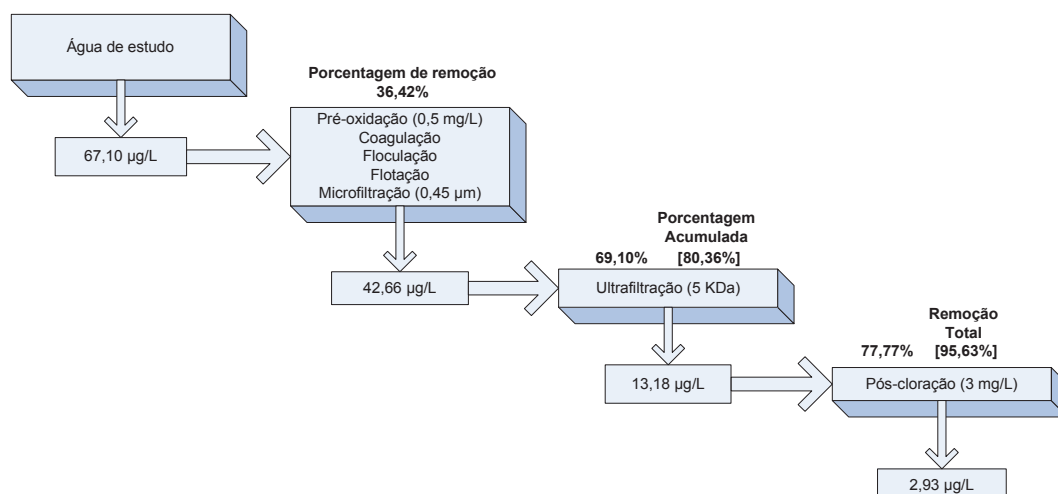
Uma análise comparativa não resultou em comportamentos conclusivos, visto que a absorbância 254nm não apresentou comportamento regular com a variação das dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nem com o avanço do processo de tratamento. A alcalinidade, cor aparente, condutividade, pH e turbidez também não se comportaram de modo regular com a variação da dosagem, e também não permitiu inferir nada sobre a utilização da membrana de ultrafiltração quanto a estes parâmetros. Sobre a série de carbono, foi verificado maior remoção de carbono nas amostras submetidas ao processo de pré-oxidação. Isto também ficou evidenciado quando a membrana de ultrafiltração foi utilizada, de modo que o carbono total foi inferior se comparada às amostras sem esta etapa do tratamento. Sobre o residual de cloro, houve um indicativo de que a concentração residual é menor quando a amostra não é ultrafiltrada.

Uma vez que o objetivo era verificar a remoção de microcistina ao longo das diferentes etapas de tratamento, as Figuras 5-12, 5-13, 5-14, 5-15, 5-16, 5-17, 5-18 e 5-19 permitem uma fácil visualização da remoção de microcistina, para as diferentes configurações com pré-oxidação testadas ao longo deste ensaio de tratabilidade.

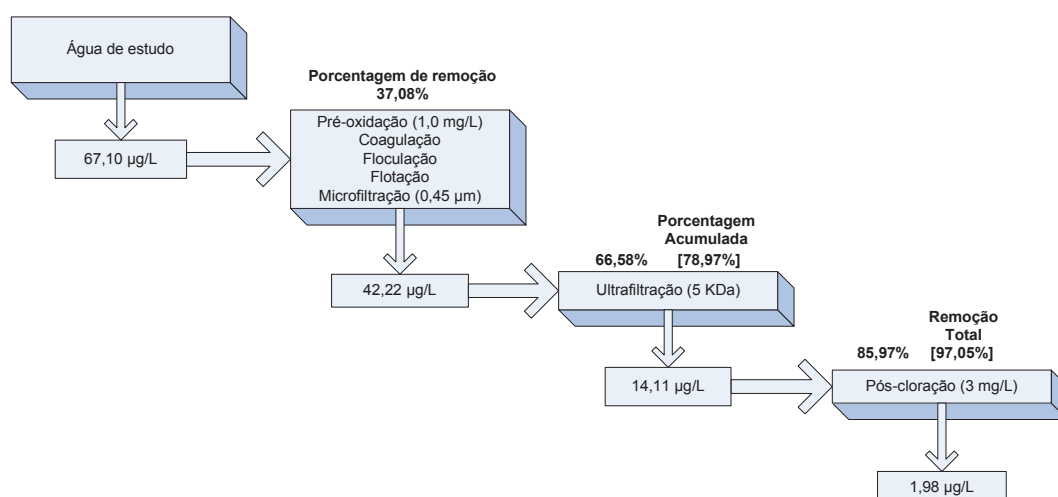


**Figura 5-12- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação**

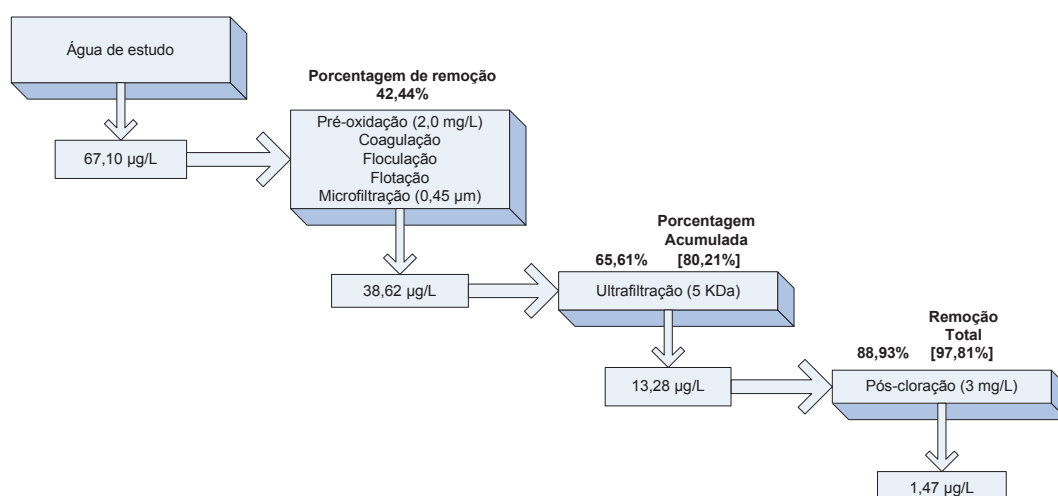




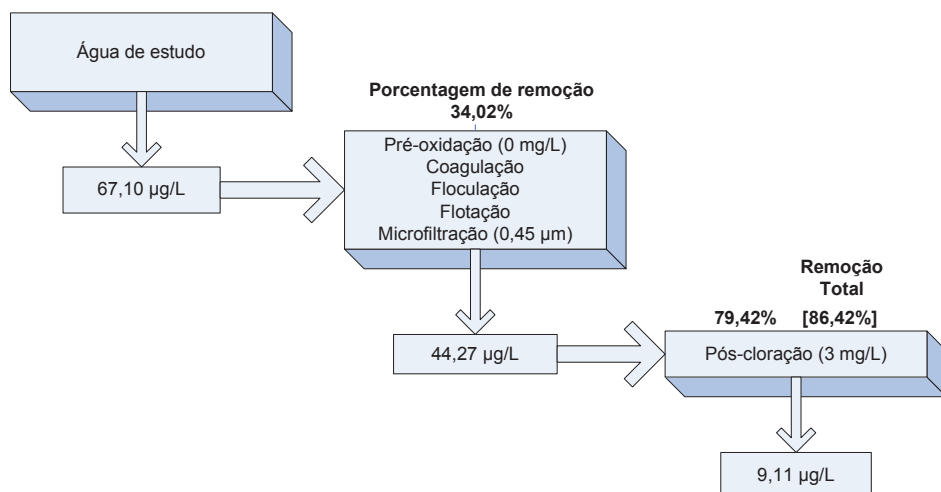
**Figura 5-13- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação**



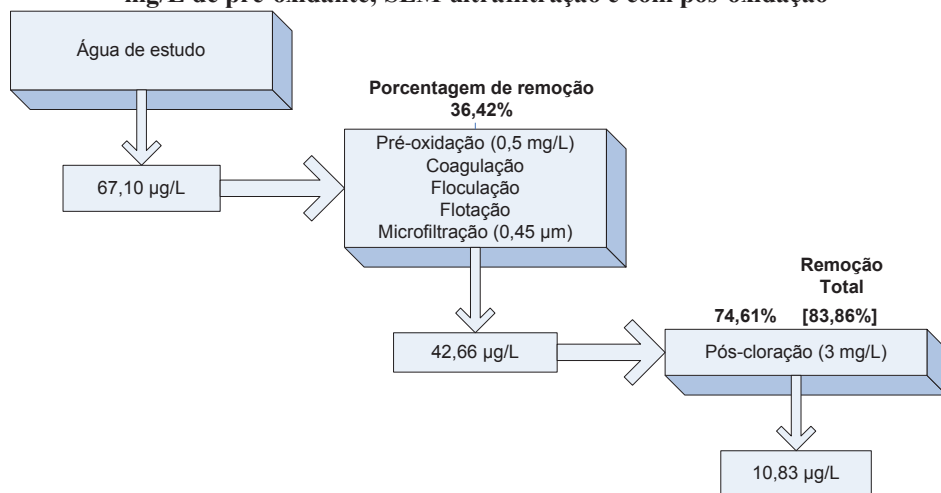
**Figura 5-14- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação**



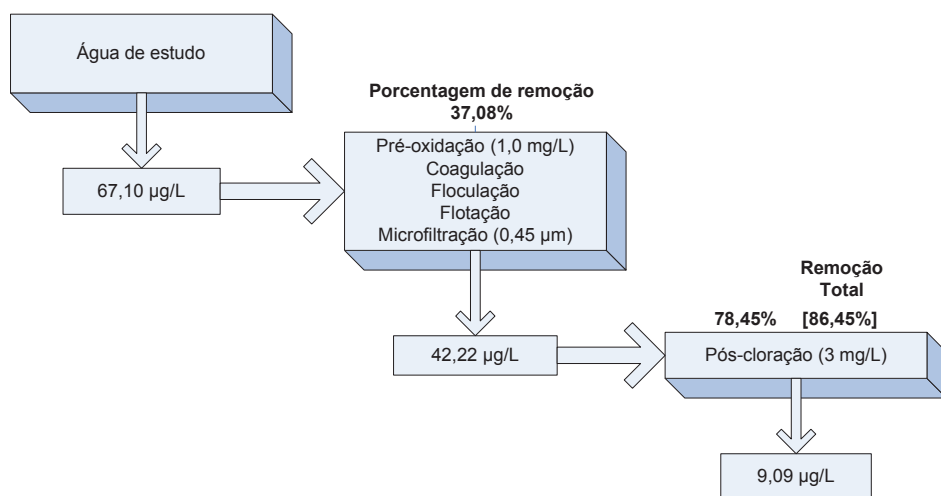
**Figura 5-15- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante, com ultrafiltração e com pós-oxidação**



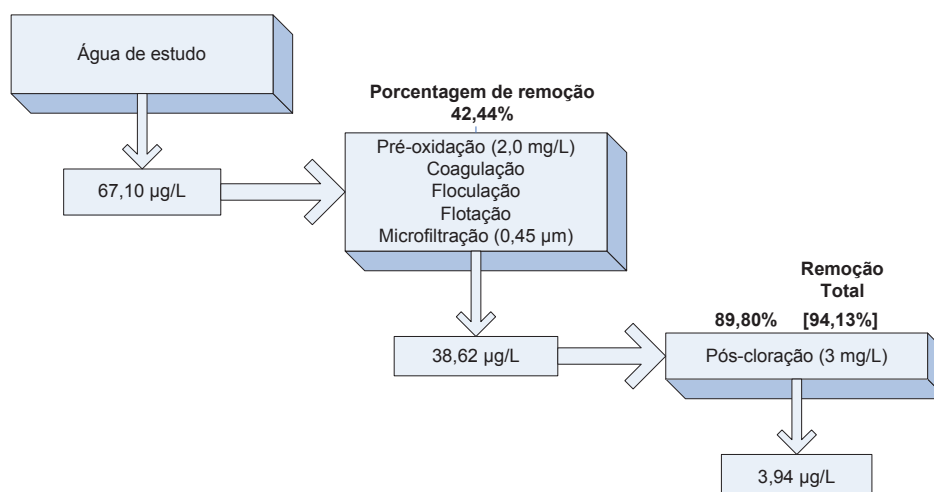
**Figura 5-16- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação**



**Figura 5-17- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 0,5 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação**



**Figura 5-18- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 1,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação**



**Figura 5-19- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para 2,0 mg/L de pré-oxidante, SEM ultrafiltração e com pós-oxidação**

Analisando as figuras, foi possível verificar novamente a baixa eficiência do tratamento preliminar, com leve aumento na eficiência de remoção com o aumento da dosagem de pré-oxidante. Quanto à ultrafiltração, ela se mostrou menos eficiente se comparada aos resultados dos outros ensaios, e sem interferência das dosagens de pré-oxidante. Quanto ao efluente da pós-cloração, foi observado uma melhora para as amostras com maior dosagem de pré-oxidante, indiferente à realização da ultrafiltração. A eficiência da oxidação foi semelhante, razão pela qual, o efluente do processo sem a ultrafiltração apresentou residuais muito superiores ao permitido pela legislação.

Terminado o ensaio com as amostras pré-oxidadas, iniciou-se o ensaio com a amostra armazenada. Parte desta amostra, coagulada, floculada, flotada e microfiltrada foi submetida ao processo de ultrafiltração e em seguida à oxidação por peróxido de hidrogênio e cloro, por 30 minutos. A outra parcela foi submetida diretamente ao processo de oxidação, ou seja, sem a ultrafiltração. Ao fim do processo as amostras foram analisadas.

Para maximizar a ação dos oxidantes, foi aplicado primeiramente o peróxido de hidrogênio e após 1 minuto de contato, o hipoclorito de sódio. Os resultados de absorvância 254nm, alcalinidade total e parcial, condutividade, cor aparente, microcistina, pH,

temperatura, turbidez, série de carbono e residual de cloro livre e total podem ser verificados nas Tabelas 5.30 e 5.31 respectivamente.

**Tabela 5.30 - Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da ultrafiltração com pós-oxidação por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, do Ensaio IV de Tratabilidade**

Amostra	A. E.**	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nn	0,292	0,054	0,056	0,057	0,056
Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	24,40	0	0	0	0
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38,52	3,53	2,83	4,24	2,83
Condutividade (μS/cm)	126,8	282,7	290,4	298,1	299,2
Cor aparente (uC)	493,0	17,6	19,8	20,9	22,0
Microcistina (μg/L)	67,10	3,06	3,08	3,09	2,90
pH	6,54	6,66	6,23	6,12	6,14
Temperatura (°C)	21	20	21	20,5	20
Turbidez (UT)	16,40	0,17	0,18	0,23	0,34
Carbono Total (mg C/L)	1,6630*	0,5482	0,5925	0,5567	0,5774
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721*	0,0426	0,0767	0,0000	0,0645
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910*	0,5057	0,5158	0,5567	0,5129
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	1,441	1,298	1,221	1,309
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	0,374	0,187	0,407	0,407

\* Amostra Filtrada

\*\* A. E. = Água de estudo

**Tabela 5.31 – Absorbância 254nn, Alcalinidade parcial e total, Condutividade, Residual de Cor aparente, Microcistina, pH, Temperatura, Turbidez, Carbono Total, Carbono Inorgânico, Carbono Orgânico Total e Residual de Cloro livre e total para o efluente da microfiltração com pós-oxidação por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, do Ensaio IV de Tratabilidade (amostra sem ultrafiltração)**

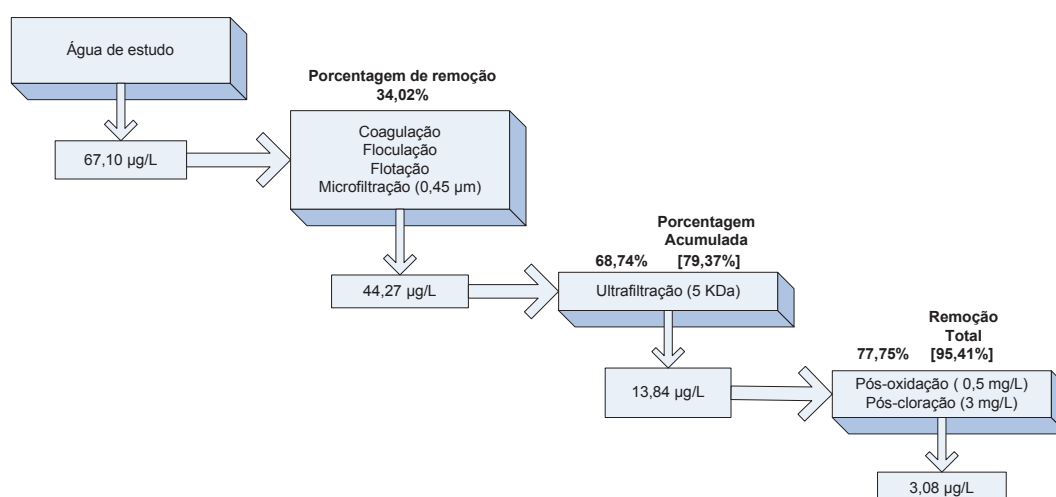
Amostra	A. E.**	mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicado			
		0,0	0,5	1,0	2,0
Absorbância 254 nn	0,292	0,054	0,054	0,054	0,056
Alcalinidade parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	24,40	0	0	0	0
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38,52	4,24	4,24	4,24	4,24
Condutividade (μS/cm)	126,8	289,3	292,6	289,3	291,5
Cor aparente (uC)	493,0	20,9	20,9	20,9	20,9
Microcistina (μg/L)	67,10	9,12	10,48	11,66	11,65
pH	6,54	6,23	6,46	6,70	6,52
Temperatura (°C)	21	21	20	20,5	20,5
Turbidez (UT)	16,40	0,16	0,18	0,16	0,17
Carbono Total (mg C/L)	1,6630*	0,5126	0,5410	0,5467	0,5200
Carbono Inorgânico (mg C/L)	0,0721*	0,0478	0,0000	0,0000	0,0555
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	1,5910*	0,4648	0,5410	0,5467	0,4644
Residual de Cloro Livre (mg/L)	-	0,220	0,209	0,308	0,374
Residual de Cloro Total (mg/L)	-	0,033	0,121	0,055	0,033

\* Amostra Filtrada

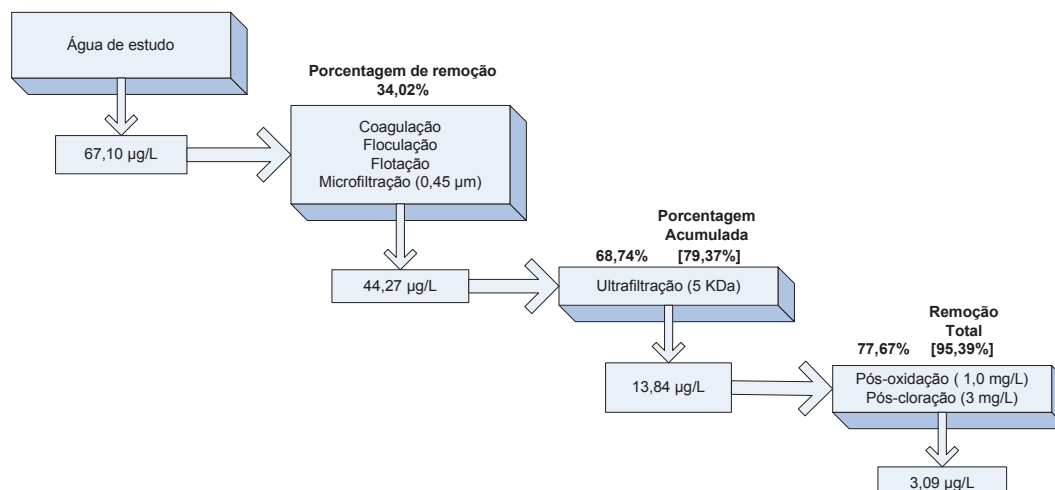
\* \*A. E. = Água de estudo

Analisando os resultados de modo comparativo, foi possível inferir que a remoção de microcistina não foi influenciada pela aplicação de peróxido de hidrogênio como pós-oxidante. Os parâmetros absorvância 254nm, cor aparente e condutividade aparentemente não foram influenciados pela realização da ultrafiltração. A alcalinidade por sua vez, foi menor para as amostras ultrafiltradas. Sobre a série de carbono, foi possível verificar uma variação no carbono orgânico com a variação da dosagem, mas sempre um residual de carbono total inferior com o avançar do tratamento, contudo, estes resultados não permitem uma conclusão devido ao reduzido número de ensaios analisados. Finalmente, sobre o residual de cloro, foi verificado um valor menor para as amostras não ultrafiltradas, indicando que a ultrafiltração remove partículas que podem causar demanda de cloro, contudo não foi verificada influência do peróxido de hidrogênio.

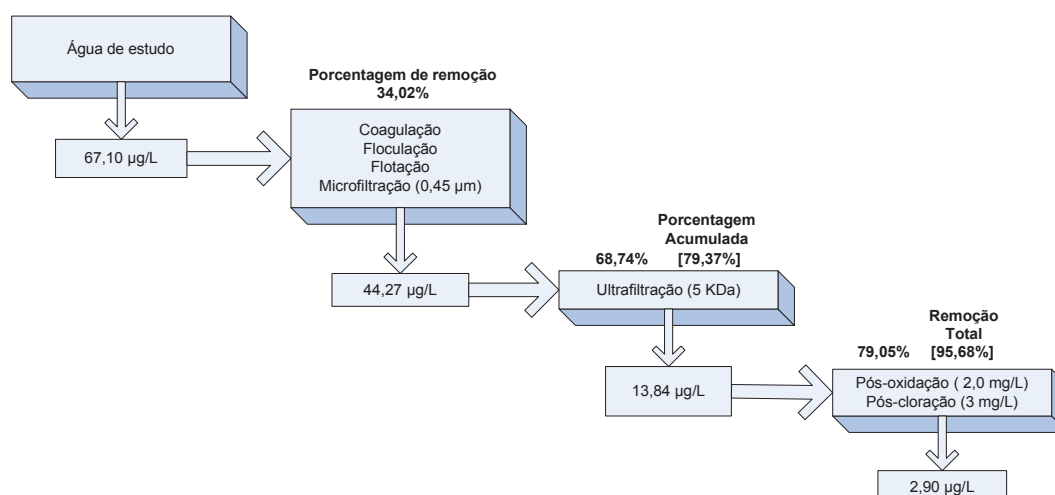
Uma vez que o objetivo era verificar a remoção de microcistina ao longo das diferentes etapas de tratamento, as Figuras 5-20, 5-21, 5-22, 5-23, 5-24 e 5-25 permitem uma fácil visualização da remoção de microcistina, para as diferentes configurações testadas ao longo do ensaio de tratabilidade sem pré-oxidação.



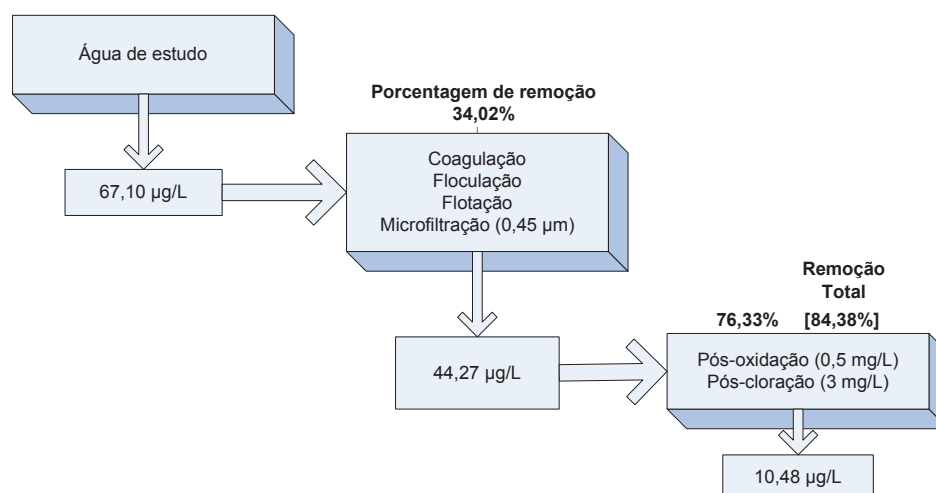
**Figura 5-20- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 0,5mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L e NaOCl**



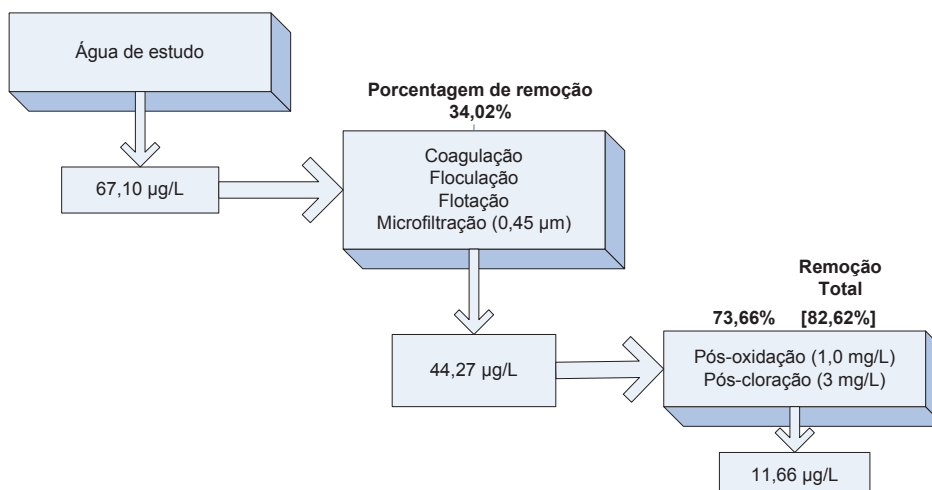
**Figura 5-21- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 1,0mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  e NaOCl**



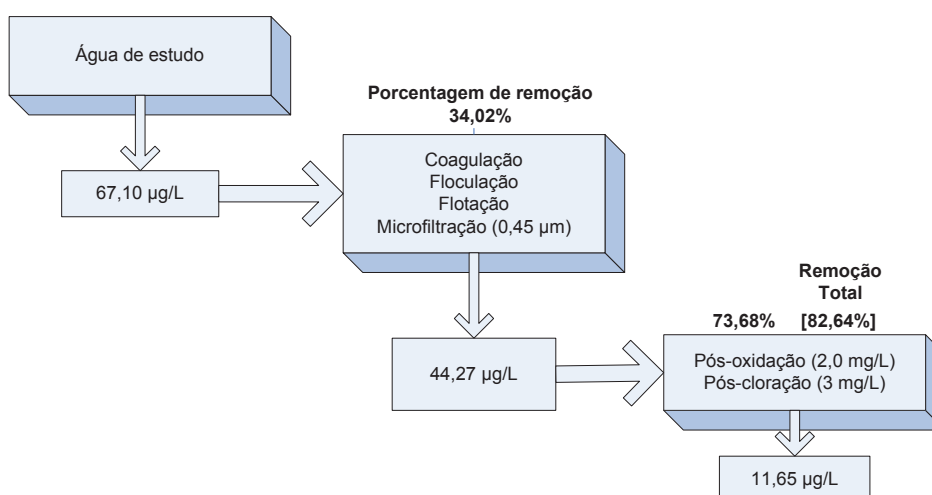
**Figura 5-22- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, com ultrafiltração e pós-oxidação por 2,0mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  e NaOCl**



**Figura 5-23- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 0,5mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  e NaOCl**



**Figura 5-24- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 1,0mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L e NaOCl**

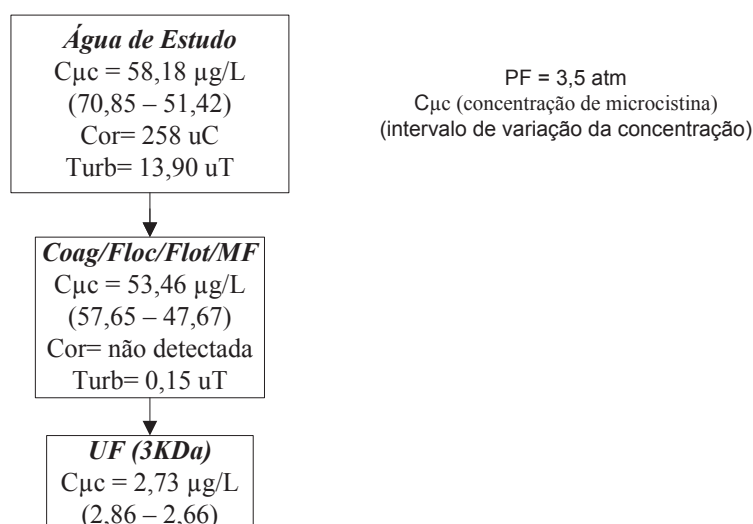


**Figura 5-25- Remoção e concentração de microcistina ao longo do Ensaio IV de Tratabilidade para amostra SEM pré-oxidante, SEM ultrafiltração e pós-oxidação por 2,0mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L e NaOCl**

Analisando estas figuras foi verificado que a remoção de microcistina não foi influenciada pela aplicação do peróxido de hidrogênio como pós oxidante. Além disto, foi verificado que a eficiência da cloração ficou em torno de 77%, indiferente à realização da ultrafiltração, como verificado nas amostras pré-oxidadas. Assim sendo, é importante a ultrafiltração para que o efluente se aproxime do residual exigido por lei.

### 5.5. Considerações com Relação ao Comportamento Global da Remoção da Microcistina nos Diferentes Ensaio de Tratabilidade

Uma vez apresentados os resultados, reuniu-se os resultados de remoção de microcistina para os 4 ensaios de tratabilidade realizados em fluxogramas semelhantes ao utilizados para apresentar as etapas dos ensaios. Adicionou-se também os valores obtidos para cor aparente e turbidez para a água de estudo e após o processo de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação e Microfiltração (#0,45µm)), além dos valores de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) para o Ensaio de Tratabilidade IV. No interior de cada Box é apresentado o valor de microcistina residual ( $C_{\mu c}$ ) e as variações observadas durante a leitura, os residuais de cor aparente e turbidez, além da concentração de COD. Além disso, é apresentado o valor da pressão utilizada para a ultrafiltração das amostras. É com base nestes fluxogramas (Figuras 5-26, 5-27, 5-28 e 5-29), e em todos os resultados apresentados que serão apresentadas algumas conclusões.



**Figura 5-26- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade I, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45µm)), e da água de estudo**



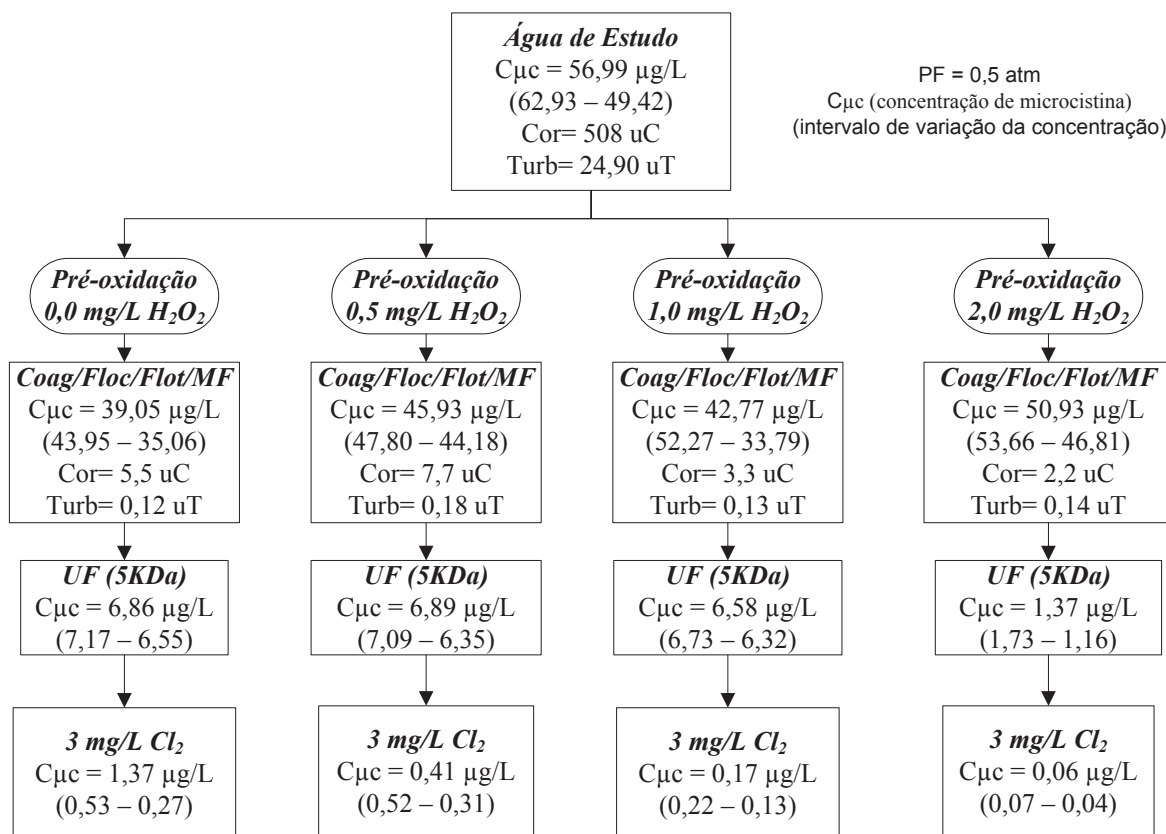


Figura 5-27- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade II, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45 $\mu\text{m}$ )), e da água de estudo

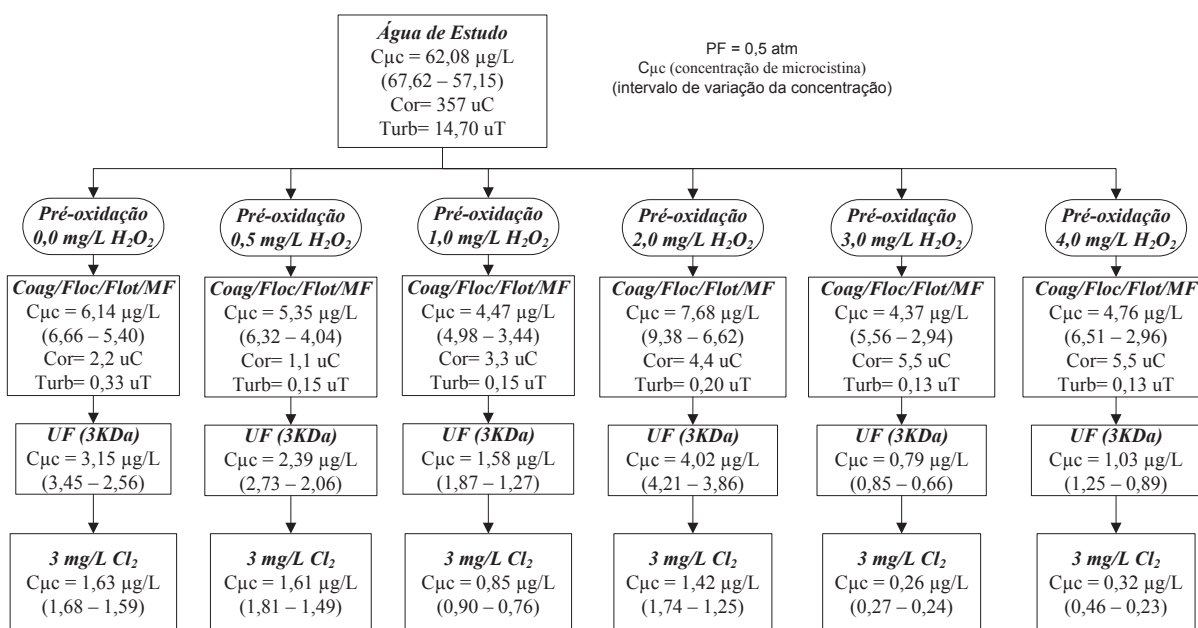
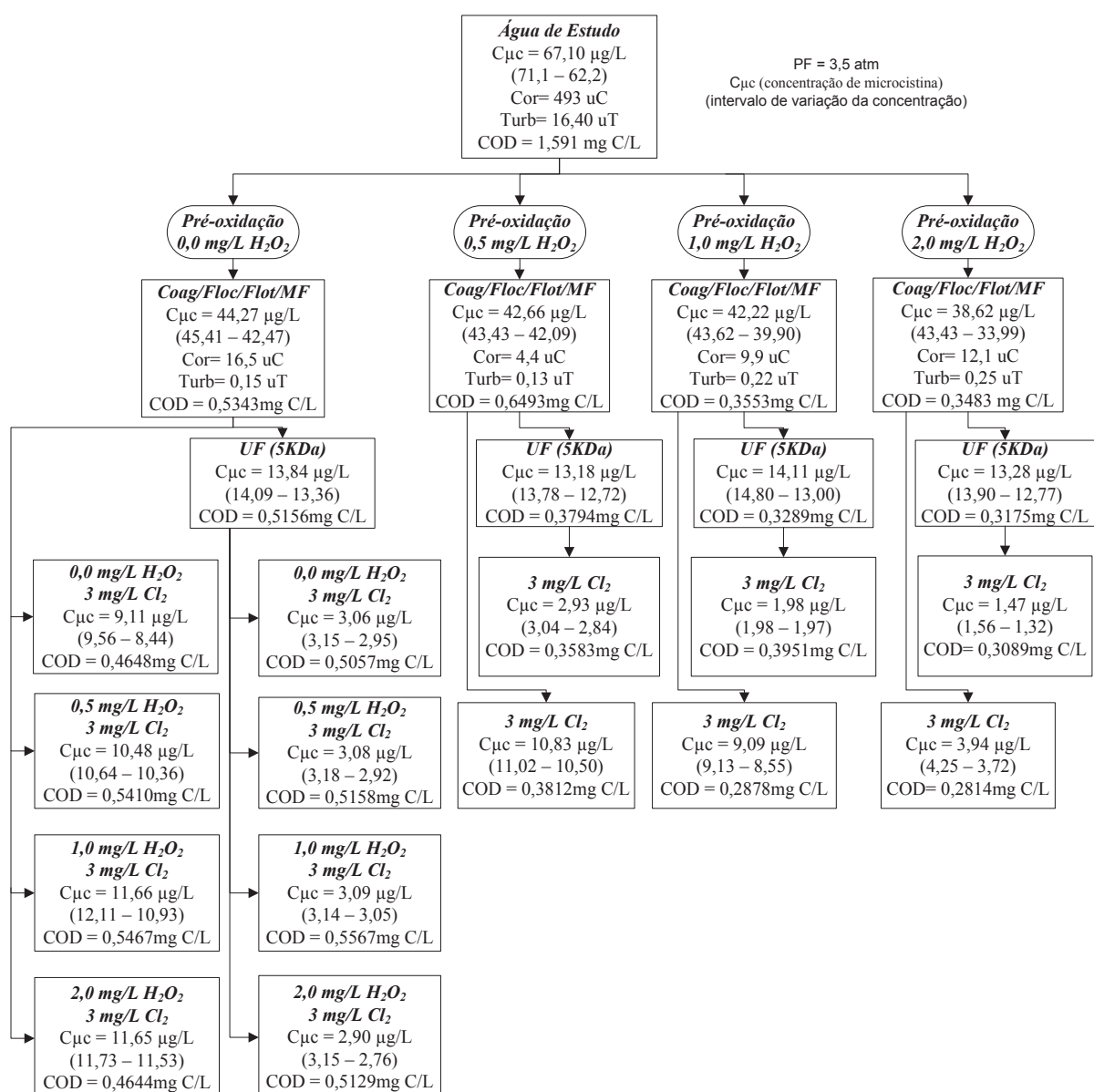


Figura 5-28- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração para o Ensaio de Tratabilidade III, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45 $\mu\text{m}$ )), e da água de estudo



**Figura 5-29- Fluxograma com o residual de microcistina e variações da leitura na concentração e concentração de Carbono Orgânico Residual Dissolvido (COD) para o Ensaio de Tratabilidade IV, assim como a pressão de trabalho utilizada na ultrafiltração (PF), e os resultados de cor aparente e turbidez residual após a etapa de clarificação (Coagulação, Floculação, Flotação por Ar Dissolvido e Microfiltração (#0,45 $\mu\text{m}$ )), e da água de estudo**

Como esperado, a remoção de microcistina foi baixa na primeira parte do tratamento (coagulação, floculação, filtração e microfiltração) nos Ensaio I, II e IV, contudo o mesmo não foi confirmado no ensaio III. Acredita-se que a água de estudo do Ensaio III possa apresentar características que contribuíram para a remoção de microcistina dissolvida nesta etapa do tratamento, o que segundo vários autores, como citados na Revisão Bibliográfica,

não é o comportamento esperado, ou o kit utilizado para as determinações apresentou algum problema inviabilizando a utilização dos resultados para uma conclusão.

Os resultados apresentados no Ensaio II indicaram que aparentemente houve a lise celular após a pré-oxidação com  $H_2O_2$ , e conseqüente liberação de toxinas para a água, contudo não foi possível comprovar o mesmo nos Ensaios III e IV visto que o residual de microcistina após a microfiltração foi semelhante para as diferentes dosagens de pré-oxidante.

Mas com auxílio dos ensaios II e IV, é possível verificar um aumento na eficiência de remoção de microcistina, com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio.

Sobre a etapa de clarificação, coagulação, floculação, flotação e microfiltração ( $\#0,45\mu m$ ), foi possível verificar elevada remoção de cor aparente e turbidez, superior a 96% para ambos os parâmetros, demonstrando a capacidade destas etapas para a clarificação para o tipo de água estudada.

Mesmo com resultados distintos quanto à remoção de toxina nas primeiras etapas do tratamento, foi possível verificar a eficiência da membrana de ultrafiltração na remoção de toxina, e a importância da pós-cloração para garantir uma melhora da qualidade do efluente. A utilização de peróxido de hidrogênio como pós-oxidante também não se mostrou efetiva, de modo que não se verificou melhoras nos resultados com a variação da dosagem de peróxido.

Sobre a utilização do peróxido de hidrogênio ainda é possível comparar as dosagens aplicadas com as dosagens ensaiadas por Barrington et. al. 2008. Segundo este autor, a menor dosagem ensaiada que foi suficiente para provocar a morte das células, foi de 3mg de  $H_2O_2/\mu g$  de clorofila *a*, muito superior as maiores dosagens ensaiadas, 0,27mg de  $H_2O_2/\mu g$  de clorofila *a* para o Ensaio de Tratabilidade III e 0,10mg de  $H_2O_2/\mu g$  de clorofila *a* para o Ensaio de Tratabilidade IV, além do tempo de contato, que é muito menor que os tempos estudados pelo autor citado, 1 hora .

Ainda é possível aferir que os resultados obtidos no último ensaio mostram a necessidade da utilização membrana com etapa no tratamento, uma vez que sua não utilização gerou resultados superiores aos encontrados quando utilizada a membrana de ultrafiltração. Ainda com base nos resultados, foi verificado remoção de COD ao longo do tratamento, contudo, esta remoção foi menos acentuada na ultrafiltração. Na verdade, em alguns casos, um ligeiro aumento na concentração de COD foi verificado, mas ao analisar os valores de Carbono Total, tal aumento não foi constatado.

Contudo, com a ausência de resultados de Carbono dos demais ensaios, fica inviabilizada a proposição de conclusões para tal comportamento.

## 6. Conclusões e Recomendações

A análise dos resultados apresentados ainda não permitem uma conclusão precisa sobre a remoção de microcistina pelas membranas de ultrafiltração, e sobre a influência do peróxido de hidrogênio em tal processo.

Os resultados indicam que na etapa de pré-oxidação, o peróxido de hidrogênio, dependendo da dosagem, pode contribuir para a remoção da microcistina e, que a utilização da membrana de ultrafiltração de 3 e 5 KDa promoveu remoção significativa (na faixa de 66 a 97% desconsiderando o ensaio três que apresentou resultados discrepantes) desta toxina.

Quanto ao processo de clarificação, composto da coagulação, flotação por ar dissolvido e microfiltração ( $0,45\ \mu\text{m}$ ) remoções na faixa de 96,65% a 99,99% para cor aparente, e de 97,76 a 99,52% para turbidez, foram verificadas. Demonstrando assim a capacidade destas etapas em promover a clarificação para a água de estudo deste trabalho.

O peróxido de hidrogênio utilizado, em conjunto com o hipoclorito de sódio, na etapa de pós-oxidação, apresentou baixa eficiência de remoção de micorcistina.

Recomenda-se a realização de estudos futuros com emprego de membranas de 1 KDa (limiar entre nanofiltração e ultrafiltração) com vista a comparar com os resultados obtidos no presente estudo, além da realização de ensaios utilizando água proveniente de mananciais eutrofizados permitindo melhor comparação com os trabalhos já publicados pelo grupo de pesquisa de Microcistina do Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas.

## 7. Referências Bibliográficas

ACERO, J. L.; RODRIGUEZ, E.; MERILUOTO, J.. Kinetics of Reactions Between Chlorine and Cyanobacterial Toxins Microcystins. *Water Research*, v. 39, p. 1628 – 1638, 2005.

BARRINGTON, D. J.; GHADOUANI, A.. Application of hydrogen peroxide for the removal of toxic cyanobacteria and other phytoplankton from wastewater. *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 8916 – 8921, 2008.

BENARDT, H.; CLASEN J.. Flocculation of microorganisms. *Journal Water SRT–Aqua*. v. 40, nº. 2, p. 76 – 86, 1991.

BRANCO, S. M.. *Hidrobiologia aplicada à Engenharia Sanitária*. 2ª ed. São Paulo: CETESB. 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria nº. 518, 25 de Março de 2004.

BUENO, F. B. A.. Tratamento de Água para Abastecimento Contendo Cianobactérias e Microcistina em Sistema Constituído por Etapas de Pré-Cloração, Coagulação/Floculação e Adsorção em Carvão Ativado. 2005. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2005.

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

CARMICHAEL, W. W.. The toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*. v. 270, nº. 1, p.78 – 86, 1994.

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

CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; VELZEBOER, R. M. A.; DRIKAS, M.; BURCH, M. D.; STEFFENSEN, D. A.. The Effect of Ferric Chloride Flocculations on Cyanobacterial Cells. *Water Research*. V. 32, Nº. 3, p. 808 – 814, 1997.

DANIEL, L. A. (Coord.). Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001.

DAWSON, R. M.. The toxicology of microcystins. Published. Toxicon. v. 36, nº. 7, p.953 – 962, 1997.

DI BERNARDO, L.. Algas e suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 127p.

ESTEVES, F. A.. Fundamentos de Limnologia.. Rio de Janeiro: Editora Interciência – FINEP, 1988. 602p.

FARMERIE, J. E. Dissolved Air Flotation for Membrane Pretreatment. 01/05/2009. <<http://www.waterworld.com/>>. Acessado em 27/12/2009.

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

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. 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. 56 p.

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

HALL, T.; HART, J.; CROLL, B.; GREGORY, R.. Laboratory-Scale Investigations of Algal Toxin Removal by Water Treatment. J.CIWEM, 2000.

HARADA K. I.; TSUJI K.; WATANABE M. F.. Stability of microcystins from cyanobacteria. Phycologia. III. Effect of pH and temperature. 1996.

HARADA, K.; KONDO, F. e LAWTON, L. Laboratory analysis of cyanotoxins. Em CHORUS, I. e BARTRAM, J. (editores) Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health - Consequences, Monitoring and Management. Londres: E. & F.N. Spon, p. 369–405, 1999.

HART, J.; FAWELL, J. K.; CROLL, B.. Algal Toxins in Surface Water: Origins and Removal During Drinking Water Treatment Processes. IWSA World Congress, 1997.

HAYES, C. R.; GREENE, L. A.. The evaluation of eutrophication impact in public water supply reservoirs in East Anglia. *Journal of The Water Pollution Control Federation*, p. 42-51, 1984.

HESBY, J. C.. Oxidation and Disinfection. In: American Water Works Association, American Society of Civil Engineers. *Water Treatment Plant Design*. 3<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw Hill, 1997.

HIMBERG, K.; KEIJOLA, A. M.; HIISVIRTA, L.; PYYSALO, H.; SIVONEN, K.. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria cyanobacteria*: A laboratory study. *Water Research*, v. 23, n<sup>o</sup>.8, p. 979 – 84, 1989.

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 International Journal*, n<sup>o</sup>. 3, p. 643 – 656, 1988.

KWON, B.; PARK, N.; CHO, J.. Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes. *Desalination*, v. 179, p. 203 – 214, 2005.

LEE, J.; WALKER, H. W.. Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 320, p. 240 – 247, 2008.

MOUCHET, P.; BONNELYE, V.. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Journal Water SRT – Aqua*. v.47, n<sup>o</sup>. 3, p. 125 – 41, 1998.

NEDERLANDSE NORM. NEM 6520. Netherlands. 1981.

NICHOLSON, B. C.; BURCH, M. D.. Evaluation of analytical methods for detections and quantification of cyanotoxins in relations to Australian drinking water guidelines. NHMRC/WSAA/CRC for Water Quality and Treatment, 2001.

NICHOLSON, B. C.; ROSITANO, J.; BURCH, M D.. Destruction of Cyanobacterial Peptide Hepatotoxins by Chlorine and Chloramine. *Water Research*, v. 28, n<sup>o</sup>. 6, p. 1297- 1303, 1994.

NUSH, E. A.. Comparison of different methods for chlorophyll and phaepigment. *Arch. Hydrobiolol. Bech. Stuttgart*. v. 14, p. 14-36, 1980.



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

PATRIZZI, L. J.. Remoção de Ferro, Manganês e Substâncias Húmicas de Água para Abastecimento, com Uso de Flotação por Ar Dissolvido de Alta Taxa e Oxidação Química. 2002. Tese (Doutorado em hidráulica e saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2002.

PEREZ, M. F.. Remoção de fitoplancton e microcistina de águas de abastecimento, pela associação das técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio. 2008. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2008.

PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W.. Relevance of Intra- and Extracellular Cyanotoxins for Drinking Water treatment. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* v. 30, nº. 1, p. 7 – 15, 2002.

PYO, D.; YOO, J.. Degradation of cyanobacterial toxin, microcystin LR, using chemical oxidants. *Journal of immunoassay and immunochemistry*, v. 29, p. 211 – 219, 2008.

REALI, M. A. P.. Concepção e Avaliação de um Sistema Compacto para Tratamento de Águas de Abastecimento Utilizando o Processo de Flotação por Ar Dissolvido e Filtração com Taxa Declinante. 1991. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 1991.

REALI, M. A. P.; GIANOTTI, E. P.. Remoção de Algas por Flotação: Testes de Laboratório. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, 1993, Natal. Anais v. 2. Natal: ABES. p. 229-242.

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

RODRÍGUEZ, E.; MAJADO, M. E.; MERILUOTO, J.; ACERO, J. L.. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment. *Water Research*, v. 41, p. 102 – 110, 2007a.

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 dioxide and permanganate. *Water Research*, v. 41, p. 3381 – 3393, 2007b.

SÁ, J.; 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. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Joinville. Anais.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTUYA, M. T.. Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso. 1ª Edição. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234p.

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

SVRCEK, C.; SMITH, D. W.. Cyanobacteria Toxins and the Current State of Knowledge on Water Treatment Options: a Review. *Journal of Environmental Engineering and Science*. v. 3, nº.3, p. 155 – 184, maio 2004.

STANDARDS Methods for the examination of water and wastewater. 20th edn. Washington, DC: American Public Health Association American water works Association, Water Environment Federation, 1998.

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

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

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J.. Integration of Dissolved Gas Flotation and Nanofiltration for *M. aeruginosa* and Associated Microcystins Removal. *Water Research*. 2006.

TSUTIYA, M. T.; SCHNEIDER, R. P.. Tratamento de Águas e Esgoto Através de Membranas Filtrantes. *Revista SANEAS*. Associação dos Engenheiros da SABESP. nº. 10, agosto 1999.

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 SRT – Aqua*. v. 45, nº. 05, p. 253 – 261, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Toxic Cianobactéria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. Geneva. 1999.

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