

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINAS  
POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO – ESTUDO EM  
ESCALA DE BANCADA UTILIZANDO SULFATO DE  
ALUMÍNIO E CLORETO FÉRRICO COMO  
COAGULANTES**

**RENATA SÂMIA SOBRAL DE ASSIS**

**ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E  
RECURSOS HÍDRICOS**

**PUBLICAÇÃO: PTARH.DM - 096A/06**

**BRASÍLIA/DF: SETEMBRO – 2006**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINAS POR  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO – ESTUDO EM ESCALA DE  
BANCADA UTILIZANDO SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO  
FÉRRICO COMO COAGULANTES.**

**RENATA SÂMIA SOBRAL DE ASSIS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE  
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS  
HÍDRICOS.**

**APROVADA POR:**

---

**Prof<sup>a</sup> Cristina Celia Silveira Brandão, PhD (ENC-UnB)  
(Orientadora)**

---

**Prof<sup>a</sup>. Ariuska Karla Barbosa Amorim, DSc (ENC-UnB)  
(Examinador Interno)**

---

**Prof. Carlos Gomes da Nave Mendes, DSc (UNICAMP)  
(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF, 04 DE SETEMBRO DE 2006**

## FICHA CATALOGRÁFICA

ASSIS, RENATA SÂMIA SOBRAL

Remoção de *Microcystis aeruginosa* e Microcistinas por Flotação por Ar Dissolvido – Estudo em Escala de Bancada Utilizando Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico como Coagulantes.

xviii, 119p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2006). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Remoção de *Microcystis aeruginosa*

2. Remoção de microcistinas

3. Coagulação melhorada

4. Flotação por ar dissolvido

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Assis, R.S.S. (2006). Remoção de *Microcystis aeruginosa* e Microcistinas por Flotação por Ar Dissolvido – Estudo em Escala de Bancada Utilizando Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico como Coagulantes. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-096A/06, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 137p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Renata Sâmia Sobral de Assis.

TÍTULO: Remoção de *Microcystis aeruginosa* e Microcistinas por flotação por ar dissolvido – Estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes.

GRAU: Mestre

ANO: 2006

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Renata Sâmia Sobral de Assis

Rua Canuto de Aguiar nº 961, aptº 100, Meireles.

60.160-120 Fortaleza – CE – Brasil.

Endereço eletrônico: [renata\\_samia@yahoo.com.br](mailto:renata_samia@yahoo.com.br)

*Aos meus pais  
e irmãos,  
dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Dayse e Ednardo, e meus irmãos, Rafael e Rochelle, meu equilíbrio, obrigada pelo apoio incondicional e ligações que sempre me animavam. À Ana, sempre tão saudosa e cheia de preocupações.

À minha avó Palmira e meu avô Amaro, aos meus tios e primos de Fortaleza, pelo apoio e carinho.

Aos meus tios Leimar, Luiz e Neto e às minhas tias Algecira, Inêz e Nerise, por todo apoio, abrigo e conforto desde meu primeiro dia em Brasília. Aos meus primos Leimarzinho e Kel, André e Dani, Karol e Jojó, Tati e Pedrão, Larissa e Gui, Tiago, Felipe e Fernando, que fizeram de todos os meus momentos em Brasília os melhores.

À minha orientadora, professora Cristina, por sua dedicação e contribuição para minha formação, além dos momentos de descontração.

Aos professores do PTARH, Koide, Marco Antônio, Nabil, Néstor, Oscar e Ricardo, pelos ensinamentos transmitidos.

Às minhas grandes amigas de Fortaleza, Carol, Giovanna e Priscila, apesar da distância, nossa amizade ultrapassou a questão da convivência, vocês de alguma forma sempre estiveram presente.

Às minhas “novas” amigas Aline, Bela, Cáca, Lud, Pri e Tau, como a vida em Brasília ficou mais fácil através de vocês. Obrigada por tudo, por todas as conversas, festas, “eventos femininos”.

Ao Vitor, por me tranquilizar e não me deixar desanimar, principalmente nos momentos mais estressantes.

À minha turma do mestrado, Ana Elisa, Andréia, Bianca, Deborah, Débora, Cláudia, Cristina, Edson, Flávia, Gustavo, Lílian, Mariana, Rafael e Zé Ricardo, pelos momentos alegres e tristes compartilhados.

Aos amigos do SG-12, Simoneli, Fuad, Jennifer, Neusa, Carol, Jailma, Simone, Jazielli, Andréa, Gustavo e Luiz Guilherme, que de diferentes formas ajudaram no meu crescimento.

Aos amigos do LAA, Carol, Lilica, Rosely e Boy, pelos serviços, ajuda e paciência nos ensinamentos.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

À Deus.

## RESUMO

### REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINAS POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO – ESTUDO EM ESCALA DE BANCADA UTILIZANDO SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO FÉRRICO COMO COAGULANTES.

**Autor:** Renata Sâmia Sobral de Assis

**Orientador:** Cristina Celia Silveira Brandão

**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos**

**Brasília, Setembro de 2006.**

A ocorrência de florações de cianobactérias é preocupante e tem se tornado mais freqüente em mananciais de abastecimento brasileiros. Espécies de cianobactérias tóxicas podem liberar toxinas para a água, oferecendo risco potencial para o homem e animais que tenham contato ou consumam essa água, podendo até levar à morte. Existem alguns estudos que comprovam a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido (FAD) no tratamento de água com baixa turbidez e elevada concentração de algas. Porém, poucos são os estudos que avaliam especificamente a remoção de cianobactérias e cianotoxinas e que buscam conciliar a FAD com o conceito de coagulação melhorada. Nesse cenário, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a aplicabilidade dos processos de coagulação convencional e de coagulação melhorada seguido de flotação na remoção de *Microcystis aeruginosa* ( $10^6$  céls/mL) e de microcistinas (140 a 450 µg/L), utilizando dois coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico. Os experimentos foram desenvolvidos em escala de bancada utilizando o “Floteste”. O desempenho do sistema de tratamento como um todo (coagulação/floculação/flotação) foi avaliado a partir de dados de turbidez, clorofila-a, concentração de microcistinas, carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP) e residual do coagulante (alumínio e ferro). Os resultados sugerem que valores de pH de coagulação menores, em torno de 5, promovem uma melhor eficiência na remoção de turbidez, de clorofila-a e de microcistinas intracelular, independentemente do coagulante utilizado. Entretanto, a remoção de microcistinas extracelular (dissolvida) foi muito baixa em todas as condições de coagulação. Comparando o uso do sulfato de alumínio e do cloreto férrico, observou-se que ambos os coagulantes apresentaram vantagens. O sulfato de alumínio promoveu maior remoção de microcistinas intracelular e de CODNP, enquanto o cloreto férrico promoveu maior estabilidade no processo de flotação.

**Palavras-chave:** remoção de *Microcystis aeruginosa*, remoção de microcistinas, coagulação melhorada, flotação por ar dissolvido.

## ABSTRACT

### ***Microcystis aeruginosa* AND MICROCYSTINS REMOVAL BY DISSOLVED AIR FLOTATION – BENCH SCALE STUDY USING ALUMINUM SULFATE AND FERRIC CHLORIDE AS COAGULANTS.**

**Author: Renata Sâmia Sobral de Assis**

**Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão**

**Environmental Technology and Water Resources Postgraduation Program**

**Brasília, September of 2006.**

The occurrence of cyanobacterial blooms is a matter of concern and it has been more intense in Brazil. Toxic cyanobacterial species can release toxins to the water, which pose risk to humans and animals that have had contact or consumed this water, even leading to death. There are many studies that show that dissolved air flotation (DAF) is a very efficient process to treat waters with low turbidity values and high algae concentrations. However, very few of these studies have investigated the use of DAF to remove cyanobacteria and cyanotoxins and pursued to conciliate DAF with enhanced coagulation. In this scenario, the present work aimed to evaluate the use of conventional coagulation and enhanced coagulation followed by flotation to remove *Microcystis aeruginosa* ( $10^6$  cells/mL) and microcystins (150 a 450 µg/L). Two coagulants were evaluated, aluminum sulfate and ferric chloride. Bench scale experiments were carried out using a “Flotest” equipment. The performance of the treatment sequence (coagulation/flocculation/flotation) was evaluated by measuring turbidity, chlorophyll-a, microcystins concentration, nonpurgeable dissolved organic carbon (NPDOC) and coagulant residuals (aluminum and iron) in both raw and treated water. The results suggested that lower coagulation pH values, around 5, promote a higher removal efficiency of turbidity, chlorophyll-a and intra-cellular microcystins, independently of the coagulant used. Nevertheless, the removal efficiencies of extra-cellular microcystins were low. Comparing the use of aluminum sulfate and ferric chloride, it is identified that both coagulants have their advantages. The aluminum sulfate promoted a higher intra-cellular microcystins and NPCOD removal, as the ferric chloride promoted a more stable flotation process.

**KEY-WORDS:** *Microcystis aeruginosa* removal, microcystins removal, enhanced coagulation, dissolved air flotation.



## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3 - FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 – COAGULAÇÃO .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1 – Mecanismos de coagulação .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.2 – Diagramas de coagulação .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2 – COAGULAÇÃO MELHORADA .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.1 – Conceito .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2 – Aplicabilidade da coagulação melhorada .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3 – FLOTAÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.1 – Histórico .....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.2 – Conceito e tipos de flotação .....</b>	<b>16</b>
3.3.2.1 – Flotação por ar disperso ou induzido .....	16
3.3.2.2 – Flotação eletrolítica ou eletroflotação .....	17
3.3.2.3 – Flotação por ar dissolvido (FAD) .....	17
<b>3.3.3 – Características .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4 – CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.1 – Cianobactérias .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.2 – Cianotoxinas .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4.3 – Problemas e efeitos sobre a saúde .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.4 – Ocorrências no Brasil .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5 – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS .....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1 – Processos que envolvem coagulação química .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5.2 – Outros processos .....</b>	<b>41</b>
<b>4 - METODOLOGIA .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.1 – Materiais .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.2 – Equipamentos .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1.3 – Métodos .....</b>	<b>49</b>
4.1.3.1 – Carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP) ...	50
4.1.3.2 – Clorofila-a .....	51

4.1.3.3 – Microcistinas .....	52
4.1.3.4 – Outros métodos .....	54
<b>4.2 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
4.2.1 – Cultivo de células .....	55
4.2.2 – Água de estudo .....	55
4.2.3 – Ensaios de coagulação/floculação/flotação .....	56
4.2.3.1 – Etapa 1 - Ensaios referentes à remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistinas utilizando sulfato de alumínio .....	57
4.2.3.2 – Etapa 2 - Ensaios referentes à remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistinas utilizando cloreto férrico .....	59
<b>5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>62</b>
5.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	62
5.2 – AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E DE FLOTAÇÃO NA REMOÇÃO DE <i>Microcystis aeruginosa</i> E DE MICROCISTINAS UTILIZANDO SULFATO DE ALUMÍNIO COMO COAGULANTE .....	62
5.2.1 – Construção do diagrama de coagulação .....	62
5.2.2 – Remoção de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> e de microcistinas utilizando sulfato de alumínio e dois valores de pH de coagulação .....	68
5.2.3 – Remoção de microcistinas utilizando sulfato de alumínio e dois valores de pH de coagulação .....	73
5.3 – AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E DE FLOTAÇÃO NA REMOÇÃO DE <i>Microcystis aeruginosa</i> E DE MICROCISTINAS UTILIZANDO CLORETO FÉRRICO COMO COAGULANTE .....	76
5.3.1 – Construção do diagrama de coagulação .....	76
5.3.2 – Remoção de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> e de microcistinas utilizando cloreto férrico e dois valores de pH de coagulação .....	81
5.3.3 – Remoção de microcistinas utilizando cloreto férrico e dois valores de pH de coagulação .....	86
<b>6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>90</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE A – DADOS REFERENTES À FASE 1 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO (CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO) .</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE B – DADOS REFERENTES À FASE 2 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO .....</b>	<b>110</b>
<b>APÊNDICE C – DADOS REFERENTES À FASE 3 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO .....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICE D – DADOS REFERENTES À FASE 1 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO (CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO) ....</b>	<b>114</b>
<b>APÊNDICE E – DADOS REFERENTES À FASE 2 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO .....</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE F – DADOS REFERENTES À FASE 3 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO .....</b>	<b>119</b>

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação geral das cianotoxinas (Sivonen e Jones, 1999) .....	30
Tabela 3.2	Florações de cianobactérias ocorridas no Brasil .....	35
Tabela 4.1	Métodos de análise adotados .....	50
Tabela 5.1	Remoção de turbidez empregando-se diferentes taxas de aplicação superficial na flotação .....	63
Tabela 5.2	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.1 dos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com sulfato de alumínio .....	64
Tabela 5.3	Caracterização da água de estudo AE1.1 utilizada nos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com sulfato de alumínio .....	64
Tabela 5.4	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.2 dos ensaios de flotação com sulfato de alumínio .	68
Tabela 5.5	Caracterização da água de estudo AE1.2 utilizada nos ensaios de flotação com sulfato de alumínio .....	69
Tabela 5.6	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.3 dos ensaios de flotação com sulfato de alumínio .	74
Tabela 5.7	Caracterização da água de estudo AE1.3 utilizada nos ensaios de flotação com sulfato de alumínio .....	74
Tabela 5.8	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.1 dos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com cloreto férrico .....	77
Tabela 5.9	Caracterização da água de estudo AE1.1 utilizada nos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com cloreto férrico	77
Tabela 5.10	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.2 dos ensaios de flotação com cloreto férrico .....	81
Tabela 5.11	Caracterização da água de estudo AE1.2 utilizada nos ensaios de flotação com cloreto férrico .....	81
Tabela 5.12	Resumo da remoção de clorofila-a, turbidez e microcistinas intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante .....	85

Tabela 5.13	Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.3 dos ensaios de flotação com cloreto férrico .....	87
Tabela 5.14	Caracterização da água de estudo AE1.3 utilizada nos ensaios de flotação com cloreto férrico .....	87

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 3.1	Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Amirtharajah e O’Melia, 1990) .....	5
Figura 3.2	Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e sua relação com o potencial zeta (Amirtharajah e O’Melia, 1990) .....	9
Figura 3.3	Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 UC; turbidez $\approx$ 0 UT) (Amirtharajah e O’Melia, 1990) .....	10
Figura 3.4	Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 20 mg/L; cor verdadeira = 450 UC; turbidez $\approx$ 0 UT) (Amirtharajah e O’Melia, 1990) .....	11
Figura 3.5	Diagrama de coagulação do ferro – regiões com remoção de cor verdadeira superior a 90% para água com cor verdadeira de 100 UC e 500 UC (Amirtharajah e O’Melia, 1990) .....	11
Figura 3.6	Arranjos básicos do processo de FAD sob pressão. (a) pressurização total do afluente; (b) pressurização parcial do afluente; (c) recirculação e pressurização parcial do efluente (Reali e Campos, 1985) .....	19
Figura 3.7	Diagrama de seleção de processo de tratamento (Janssens e Buekens, 1993) .....	39
Figura 4.1	Equipamento Floteste .....	49
Figura 4.2	(a) Jarro de flotação; (b) Câmara de pressurização .....	49
Figura 4.3	Apresentação dos componentes do <i>kit</i> ELISA Envirologix® .....	52
Figura 4.4	Esquema de funcionamento do <i>kit</i> ELISA Envirologix® .....	53
Figura 4.5	Fluxograma genérico de uma etapa experimental ( <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistinas) .....	61
Figura 5.1	(a) Floculação e (b) lodo flotado em um experimento de flotação com sulfato de alumínio .....	65
Figura 5.2	Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH $4,6\pm 0,1$ ; (b) pH $5,1\pm 0,1$ ; (c) pH $5,5\pm 0,1$ ; (d) pH $6,0\pm 0,1$ ; (e) pH $6,5\pm 0,1$ ; (f) pH $7,0\pm 0,1$ .....	66

Figura 5.3	Diagrama de coagulação para flotação utilizando sulfato de alumínio com referência à remoção de clorofila-a .....	67
Figura 5.4	Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 7,0±0,1 .....	69
Figura 5.5	CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante e água de estudo AE1.2	71
Figura 5.6	Residuais de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 7,0±0,1 .....	71
Figura 5.7	Alumínio residual para os diferentes valores de pH de coagulação .....	73
Figura 5.8	Residuais de turbidez para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,0±0,3; (b) pH 6,7±0,1 .....	75
Figura 5.9	CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante e água de estudo AE1.3	75
Figura 5.10	Residuais de microcistinas extracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante .....	76
Figura 5.11	(a) Floculação e (b) lodo flotado em um experimento de flotação com cloreto férrico .....	78
Figura 5.12	Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 4,5±0,1; (b) pH 5,1±0,1; (c) pH 5,5±0,1; (d) pH 6,1±0,1; (e) pH 6,5±0,1; (f) pH 6,9±0,1 .....	79
Figura 5.13	Diagrama de coagulação para flotação utilizando cloreto férrico com referência à remoção de clorofila-a .....	80
Figura 5.14	Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 6,9±0,1 .....	82
Figura 5.15	CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante e água de estudo AE1.2 .....	83

Figura 5.16	Residuais de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 6,9±0,1 .....	84
Figura 5.17	Residual de ferro para os diferentes valores de pH em função da: (a) dosagem de cloreto férrico; (b) concentração de ferro no coagulante .....	86
Figura 5.18	Residuais de turbidez para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 4,9±0,3; (b) pH 6,8±0,2 .....	87
Figura 5.19	CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante e água de estudo AE1.3 .....	88
Figura 5.20	Residuais de microcistinas extracelular para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. ....	88



## LISTAS DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

atm .....	Atmosfera
AUVE .....	Absorbância de ultravioleta específico
C .....	C-toxina
CAG .....	Carvão ativado granular
CAP .....	Carvão ativado em pó
COA .....	Carbono orgânico assimilável
COD .....	Carbono orgânico dissolvido
CODB .....	Carbono orgânico dissolvido biodegradável
CODNP .....	Carbono orgânico dissolvido não purgável
COT .....	Carbono orgânico total
DBPR .....	Disinfectants and Disinfection By-Products Rule
ECR .....	Eriochrome cyanine R
ELISA .....	Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay
FAD .....	Flotação por ar dissolvido
GTX .....	Goniautoxina
HPLC .....	High Pressure Liquid Chromatography
KPa .....	KiloPascal
LAA .....	Laboratório de Análise de Águas
LPS .....	Lipopolissacarídeo
M .....	Molar
MON .....	Matéria orgânica natural
nm .....	Nanômetro
OMS .....	Organização Mundial de Saúde
PAC .....	Cloreto de polialumínio
pH .....	Potencial hidrogeniônico
ppb .....	Partes por bilhão
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PSD .....	Paralytic shellfish diarrhea
PSP .....	Paralytic shellfish poison
SPD .....	Sub-produtos da desinfecção
STX .....	Saxitoxina

THM .....	Trihalometano
USEPA .....	United States Environmental Protection Agency
UT .....	Unidade de turbidez
$\mu\text{g}$ .....	Micrograma
$\mu\text{L}$ .....	Microlitro
$\mu\text{m}$ .....	Micrômetro
$\mu\text{M}$ .....	Micromolar

# 1 – INTRODUÇÃO

O crescente quadro de poluição dos corpos d'água, em função do desenvolvimento industrial e da intensa ocupação urbana, faz com que a questão do tratamento de água seja vista como de fundamental importância para que a população abastecida receba água segura e de boa qualidade, uma vez que essas mudanças não têm sido acompanhadas por medidas de controle de poluição com a mesma intensidade, favorecendo a degradação da qualidade dos mananciais.

A descarga de efluentes domésticos e industriais, além de fertilizantes e defensivos agrícolas utilizados na agricultura brasileira, podem atingir os corpos d'água levando a um enriquecimento artificial do ecossistema aquático, a eutrofização.

A eutrofização dos corpos d'água promove um intenso crescimento biológico, com o desenvolvimento de uma comunidade fitoplanctônica, geralmente com predominância das cianobactérias em relação às demais espécies de algas. Também produz mudanças na qualidade da água, incluindo redução do oxigênio dissolvido, perda das características estéticas do meio ambiente e de seu potencial para recreação, morte extensiva de peixes, com conseqüências negativas sobre a eficiência e o custo do tratamento de água.

A ocorrência de florações de cianobactérias tem se tornado mais intensa no Brasil, levando a uma preocupação com efeito sobre a saúde pública, uma vez que as cianobactérias tóxicas podem liberar toxinas, que são um risco em potencial aos animais e homens que possam ingerir ou entrar em contato com as mesmas, promovendo doenças neurológicas, hepáticas e dermatológicas.

O tratamento de água convencional é predominante no Brasil tanto em relação ao número de unidades de tratamento quanto ao volume de água tratada. Segundo a literatura, esse tratamento não é eficiente para remover cianotoxinas, podendo resultar em um agravamento do risco à saúde em função da ação do coagulante químico sobre a célula, que pode provocar lise celular, e, portanto, a liberação de toxinas. A ocorrência da liberação de cianotoxinas no tratamento convencional tem sido associada ao armazenamento do lodo nos sedimentadores.

A flotação por ar dissolvido é reconhecida como sendo uma tecnologia mais efetiva para o tratamento de águas contendo concentrações elevadas de microalgas e baixa turbidez mineral. No caso das cianobactérias, pela similaridade de densidade dos flocos, acredita-se que esse processo possa ser também efetivo, com a vantagem de um menor tempo de contato do lodo flotado com a água clarificada.

Nesse sentido o presente trabalho procura avaliar a eficiência da flotação na remoção de *Microcystis aeruginosa*. Entretanto, buscando encontrar um mecanismo eficiente na remoção de cianotoxinas que seja ajustável às estações de tratamento de água em operação, este trabalho procura também analisar a capacidade da coagulação melhorada em remover esses compostos tóxicos, especificamente microcistinas.

A coagulação melhorada foi concebida e incentivada pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) para remover matéria orgânica natural (MON) da água. A MON reage com desinfetantes (cloro) para formar sub-produtos da desinfecção (SPD), que representam risco à saúde humana. A remoção da MON antes do processo de desinfecção reduz a formação de SPD.

A coagulação melhorada é uma nova exigência nas estações de tratamento convencional de água dos Estados Unidos, e é geralmente obtida com o aumento da dosagem do coagulante e o controle do pH durante a coagulação em valores abaixo do usual, entre 5 e 6.

O sucesso da coagulação melhorada na remoção da MON e de alguns outros compostos orgânicos sugere que essa modalidade de coagulação pode oferecer benefícios também na remoção de cianotoxinas. É nesse contexto que o presente trabalho se insere.

Entretanto, é sempre importante ressaltar que a prevenção é a melhor opção para evitar problemas de qualidade na água associados às florações de cianobactérias. Um rigoroso controle das cargas poluentes e o monitoramento constante e efetivo dos mananciais para evitar o desenvolvimento de condições apropriadas para florações de cianobactérias são imperativos. Isso porque o tratamento, mesmo apresentando níveis de remoções elevados, pode não ser capaz de garantir uma água potável e segura para a população.

## 2 – OBJETIVOS

Configura-se como objetivo principal do trabalho proposto avaliar a aplicabilidade dos processos de coagulação convencional e de coagulação melhorada seguido de flotação por ar dissolvido na remoção de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas.

Em uma análise mais específica, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- Avaliação comparativa da eficiência da coagulação convencional e da coagulação melhorada na remoção de *Microcystis aeruginosa*, utilizando dois coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico;
- Avaliação comparativa da eficiência da coagulação convencional e da coagulação melhorada na remoção de microcistinas, utilizando dois coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico;
- Avaliação da eficiência da flotação por ar dissolvido na remoção de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas, utilizando dois coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico.

### **3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 – COAGULAÇÃO**

Segundo Kawamura (2000), a coagulação é definida como a desestabilização das cargas superficiais das partículas coloidais e em suspensão, incluindo bactérias e vírus, por meio da adição do coagulante. Esse processo permite que impurezas de pequenas dimensões se combinem formando agregados maiores, que são mais facilmente removidos em processos de separação sólido-líquido, como a sedimentação ou filtração. É um processo rápido, da ordem de segundos, que ocorre nas unidades de mistura rápida.

Como consequência da coagulação, tem-se naturalmente o processo de floculação, que pode vir a ser incorporado no fluxograma dos processos de uma estação de tratamento de água, principalmente quando a etapa de clarificação é a sedimentação ou a flotação por ar dissolvido. Constitui-se numa etapa de mistura lenta com objetivo de acelerar a taxa de colisão das partículas previamente desestabilizadas na coagulação, aumentando suas chances de contato, com ou sem adição de substâncias químicas suplementares, como os auxiliares de floculação, de modo que ocorra a agregação dessas, com formação de flocos.

Para O'Melia (1972), a expressão coagulação engloba as etapas de desestabilização e transporte das partículas desestabilizadas, dessa forma, para esse autor, a coagulação engloba a floculação.

Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), cloreto de polialumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{Cl})_y$ ) e polímeros catiônicos. O tipo e a dosagem do coagulante dependem de alguns fatores como a natureza dos sólidos suspensos e as características químicas da água afluente. A seleção do coagulante e do auxiliar de floculação a ser usado no tratamento de água é geralmente baseada em questões econômicas, juntamente com confiabilidade, segurança e modo de armazenamento do material (Wesner, 1998).

### 3.1.1 – Mecanismos de coagulação

Grande parte das partículas presentes na água encontra-se carregada eletricamente com carga negativa. Os íons positivos dissolvidos na água, atraídos pela carga elétrica da partícula, formam uma camada “rígida”, compacta, denominada camada de *Stern*, que se caracteriza por mover-se junto com o colóide. No plano de cisalhamento da camada dos íons positivos se inicia a camada difusa, ou camada de *Gouy-Chapman*, onde a concentração de íons diminui com o aumento da distância em relação à superfície da partícula (Masschelein, 1992). A Figura 3.1 mostra a configuração da dupla camada elétrica.

A camada difusa resulta da atração eletrostática de contra-íons, da repulsão eletrostática de íons de carga igual a da partícula e da difusão térmica ou molecular (Amirtharajah e O’Melia, 1990). Em função da distribuição de cargas da partícula, ao longo da camada difusa desenvolve-se uma diferença de potencial que é responsável por manter as partículas de cargas similares afastadas, evitando a agregação das mesmas.

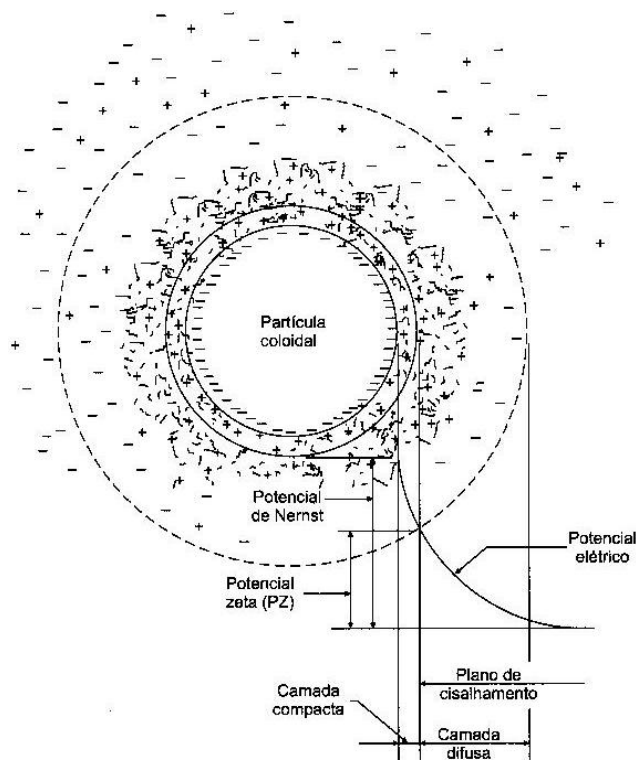


Figura 3.1 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Amirtharajah e O’Melia, 1990).

A desestabilização das partículas coloidais, que consiste em minimizar ou eliminar as forças de repulsão entre elas, pode ocorrer de diferentes formas. Os mecanismos de desestabilização das partículas podem ser: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização de carga; varredura; e, adsorção e formação de pontes. A desestabilização pode ocorrer por meio de um mecanismo ou pela combinação de mecanismos distintos.

A predominância de um mecanismo de coagulação depende do valor do pH de coagulação, do coagulante usado e sua dosagem, das características de qualidade da água, da carga e da concentração das partículas (O'Melia, 1972).

A desestabilização do colóide por um eletrólito indiferente (sais simples, como cloreto de sódio) pode ser realizada pela ação dos íons de carga positiva. Assim, a adição de sais muda a concentração iônica, que reduz a diferença de potencial elétrico, que é o responsável pelas forças de repulsão que se deseja eliminar ou reduzir. Reduzindo as forças de repulsão entre os colóides, as forças de atração de van der Waals predominam. Esse mecanismo é conhecido como compressão da dupla camada elétrica. A eficiência da coagulação aumenta com a carga iônica do coagulante, assim, quanto maior for a carga do íon positivo, menor será a quantidade necessária de coagulante (Amirtharajah e O'Melia, 1990).

Arboleda (1992) destaca que, nesse mecanismo, mesmo se o coagulante for adicionado em excesso, o colóide não é restabilizado, pois esse não incorpora mais contra-íons do que sua carga superficial permite, e que quanto maior a carga elétrica do íon positivo, maior será a redução da carga do colóide e mais rápida sua desestabilização.

Entretanto, os coagulantes mais utilizados, os sais de alumínio e de ferro, quando adicionados à água, sofrem reações de hidrólise produzindo espécies hidrolisadas em solução, que não são íons indiferentes, e hidróxidos, que precipitam quando o limite de solubilidade é excedido. A formação e equilíbrio entre as espécies hidrolisadas dependem da dosagem do coagulante e do pH de coagulação.

No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, o íon positivo adicionado não é um íon indiferente e tem maior afinidade pela superfície da partícula do que pela água, sendo adsorvido na superfície do colóide reduzindo sua carga, e, as forças de repulsão, podendo



neutralizar a carga da partícula ou promover sua restabilização (reversão de carga) se houver disponibilidade de coagulante e superfície livre no colóide, já que, segundo Masschelein (1992), a adsorção de íons na superfície do colóide não é regida pela carga superficial da partícula. Assim, qualquer energia que se aplique no sistema provocará a agregação das partículas. Como para a formação posterior do floco a partícula não precisa ser necessariamente neutralizada, alguns pesquisadores preferem denominar esse mecanismo de adsorção e desestabilização de cargas.

O mecanismo de varredura ocorre quando a dosagem de coagulante é tão alta, que excede o limite de solubilidade do mesmo na água. Assim, os hidróxidos, formados a partir das reações do coagulante metálico com a alcalinidade da água, se precipitam, envolvendo os colóides e as partículas suspensas (Arboleda, 1992).

Em geral, os flocos formados pelo mecanismo de varredura, quando comparados aos formados por adsorção e neutralização de cargas, são maiores e sedimentam com maior facilidade.

A desestabilização por adsorção e formação de pontes ocorre quando um ponto de adsorção disponível na superfície do colóide é coberto, deixando outros pontos disponíveis para uma segunda adsorção. Um composto de cadeia longa (polímero) pode ser adsorvido na superfície de uma partícula, deixando segmentos livres para serem adsorvidos por outras partículas, fazendo a ligação entre elas, formando as pontes.

Segundo Amirtharajah e O'Melia (1990), polímeros catiônicos, aniônicos e neutros podem ser coagulantes eficientes e desestabilizar colóides carregados negativamente. O mecanismo de adsorção e formação de pontes necessita que os segmentos livres dos polímeros adsorvidos estejam distantes da superfície do colóide o suficiente para que sejam atraídos por outro colóide que apresente superfície disponível para adsorção desse segmento polimérico livre. A coagulação por esse mecanismo também pode levar o colóide à restabilização.

Uma vez desestabilizadas, por um ou mais dos mecanismos de coagulação, as partículas têm a oportunidade de se unir por sucessivas colisões até formar flocos. A rapidez com que ocorre a formação dos flocos depende do tamanho das partículas em relação ao estado de

agitação do líquido, da concentração das mesmas e do seu grau de desestabilização, que é o que permite que as colisões sejam efetivas para produzir aderência (Arboleda, 1992).

Segundo Amirtharajah e O'Melia (1990), o contato entre as partículas desestabilizadas pode ocorrer por três processos físicos: floculação pericinetica, ortocinetica ou sedimentação/flotação diferencial.

Na floculação pericinetica, as colisões ocorrem em função do movimento aleatório das partículas causado pelas moléculas do líquido, denominado movimento browniano. A força que induz ao movimento é a energia térmica do fluido. Esse mecanismo predomina em partículas inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

Na floculação ortocinetica, as colisões são resultado de um gradiente de velocidade induzido pela turbulência da massa líquida. Esse mecanismo é promovido nas unidades de mistura lenta, os floculadores. As partículas seguem o movimento do fluido em suspensão, que promove o contato entre as mesmas.

A sedimentação/flotação diferencial gera o transporte vertical das partículas resultando em possíveis colisões. A força que guia o movimento é a gravitacional, e a velocidade de sedimentação/flotação da partícula é o parâmetro de controle do mecanismo. Esse mecanismo promove a melhoria da sedimentação/flotação.

### **3.1.2 – Diagramas de coagulação**

Os diagramas de coagulação são ferramentas generalizadas para previsão das condições químicas em que a coagulação pode ocorrer. Por meio dos diagramas, pode-se definir a dosagem do coagulante, o melhor valor de pH de coagulação para remoção de turbidez e cor e a seleção do dispositivo de mistura rápida. (Arboleda, 1992; Amirtharajah e O'Melia, 1990).

O diagrama de coagulação é específico para cada coagulante e para cada água bruta em que é empregado. Consiste na sobreposição do diagrama de solubilidade do coagulante com as condições químicas em que a coagulação ocorre, avaliadas por meio de teste de jarros, onde se variam a dosagem do coagulante aplicado e o valor do pH de coagulação.

A Figura 3.2 mostra o diagrama de coagulação do sulfato de alumínio desenvolvido por Amirtharajah e Mills (1982) para remoção de turbidez.

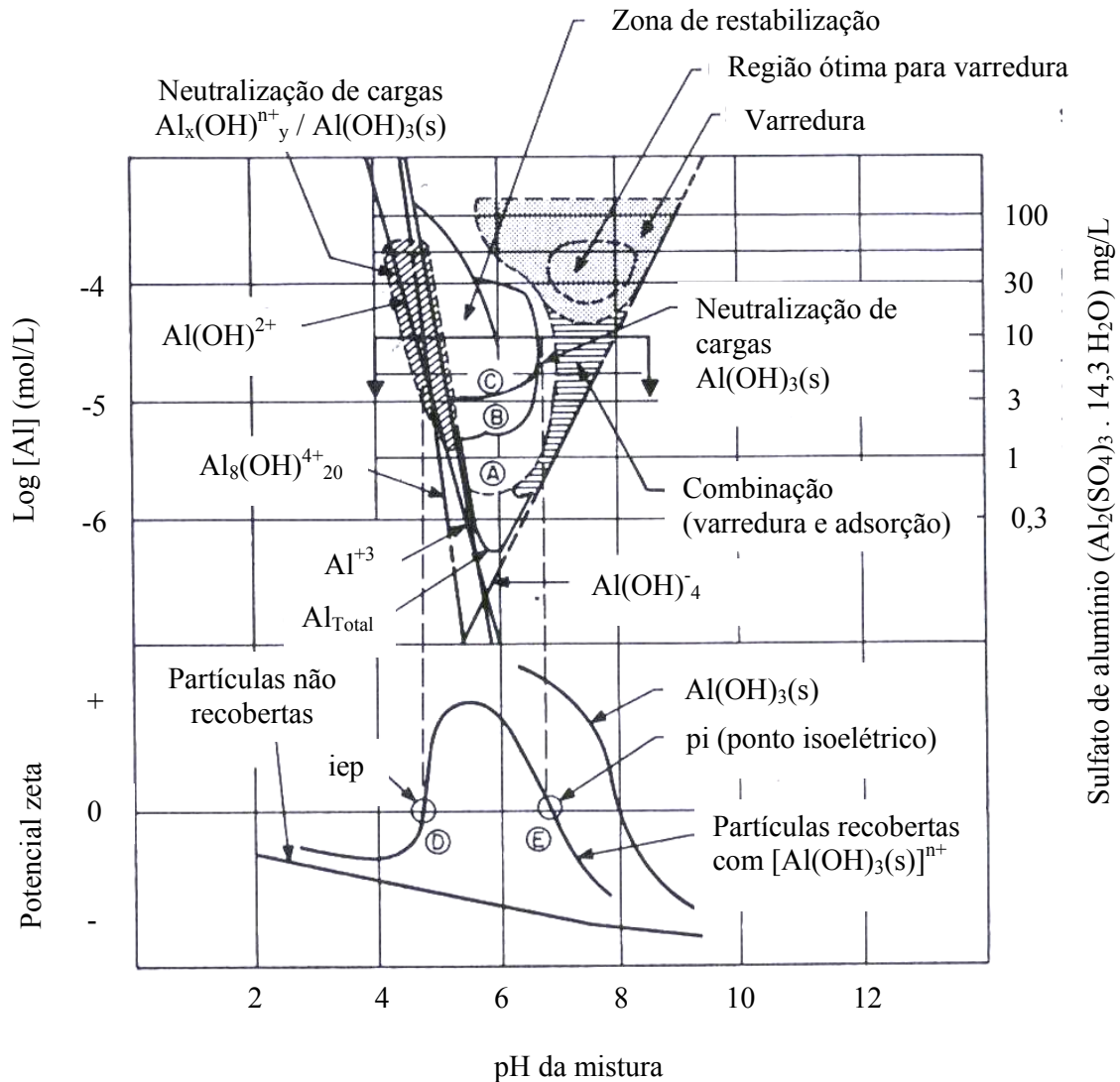


Figura 3.2 – Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e sua relação com o potencial zeta (Amirtharajah e O’Melia, 1990).

Na Figura 3.2, é possível visualizar quatro regiões diferentes referentes aos mecanismos de coagulação de adsorção e neutralização de cargas com predomínio de espécies hidrolisadas, de adsorção e neutralização de cargas com predomínio de hidróxido de alumínio solúvel, de varredura e de combinação de mecanismos. Por exemplo, com dosagem de sulfato de alumínio em valores próximos a 30 mg/L e pH de 7 a 8, o mecanismo de coagulação por varredura tende a ser o dominante. Por outro lado, para uma dosagem de 10 mg/L, é possível observar que, a depender do valor do pH, a coagulação

pode ocorrer por meio do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas ou pela combinação de mecanismos, passando inclusive por uma zona de restabilização.

Em função da característica da água, o diagrama de coagulação pode assumir outras configurações. As Figuras 3.3 e 3.4 exemplificam as regiões onde ocorre uma eficiente remoção de cor para duas concentrações iniciais de ácido húmico, 4mg/L e 20mg/L, respectivamente. Quando a cor encontra-se em menor concentração (100 UC), são definidas duas regiões de sua remoção, associadas a dois mecanismos. Na faixa de pH de 6 a 8, a remoção provavelmente ocorre por varredura devido a formação do precipitado de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Para valores de pH entre 4 e 5,5, o mecanismo dominante é o de neutralização de cargas por meio das espécies hidrolisadas de alumínio. Em águas com elevada concentração de cor inicial (450 UC), as duas zonas reúnem-se em uma só região de remoção de cor (Amirtharajah e O'Melia, 1990).

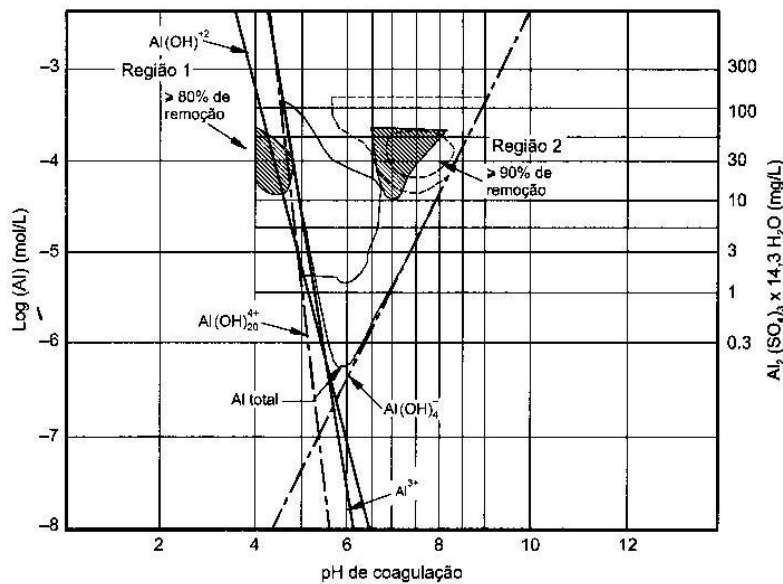


Figura 3.3 – Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 UC; turbidez  $\approx$  0 UT) (Amirtharajah e O'Melia, 1990).

A distribuição das espécies hidrolisadas do ferro é mais complexa que as do alumínio e depende da concentração das mesmas. O mecanismo de coagulação predominante quando se utilizam sais de ferro é a varredura (Masschelein, 1992).



Desses exemplos, observa-se que as regiões em que a coagulação é eficiente dependem tanto do pH de coagulação, do tipo e da dosagem do coagulante, como das características da água, enfatizando a necessidade de construir o diagrama de coagulação para cada situação específica.

## **3.2 – COAGULAÇÃO MELHORADA**

### **3.2.1 – Conceito**

Coagulação melhorada é a expressão utilizada pela Agência Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency - USEPA*) para o processo de coagulação de algumas águas de abastecimento operado para promover uma maior remoção de matéria orgânica, medida através do carbono orgânico total (COT) (Wesner, 1998). O uso do COT é devido à sua fácil medição e monitoramento. Esse conceito é parte da legislação específica voltada para o controle e redução da formação de sub-produtos da desinfecção (SPD), a chamada *Disinfectants and Disinfection By-Products Rule (DBPR)*.

A DBPR exige que estações de tratamento convencional de águas de superfície nos Estados Unidos utilizem o processo de coagulação melhorada para atingir uma remoção específica da concentração de COT por meio do aumento da dosagem do coagulante químico e do controle do pH de coagulação na faixa ótima referente ao coagulante aplicado, geralmente em torno de 6 ou menor (Najm *et al.*, 1998; Wesner, 1998).

O termo coagulação melhorada refere-se, portanto, ao processo de melhora da remoção de precursores de SPD no tratamento convencional. A matéria orgânica natural (MON) presente na água reage com o desinfetante para formar SPD, dessa forma, ao diminuir a concentração de MON, reduz-se a formação de SPD (USEPA, 1999). De acordo com Kawamura (2000), a coagulação melhorada está em prática há anos como alternativa de remoção de cor nas águas que contém elevado nível de MON, principalmente ácido húmico.

Além da remoção de COT e de precursores de SPD (THM, ácidos haloacéticos), a coagulação melhorada tem outros objetivos, como maximizar a remoção de partículas e turbidez por separação sólido-líquido (Edzwald e Tobiasson, 1999).

A remoção de COT depende de sua concentração na água bruta e da alcalinidade da mesma, sendo mais difícil em águas com elevada alcalinidade e com níveis de COT baixos. A remoção de MON por coagulação depende da concentração e natureza do carbono orgânico dissolvido (COD), tipo e dosagem do coagulante e valor do pH de coagulação (Edzwald e Tobiason, 1999).

Edzwald e Tobiason (1999) desenvolveram o uso da absorvância ao ultravioleta específico (AUVE), que é a absorção de raios ultravioleta (UV) a um comprimento de onda de 254nm por unidade de COD em mg/L, como um processo indicador da natureza da MON, do conteúdo húmico da água e da eficiência da coagulação na remoção de MON, COD e precursores de SPD. Águas com baixo valor de AUVE contêm principalmente matéria orgânica não-húmica, e não são sensíveis à coagulação melhorada (USEPA, 1999).

O grande fenômeno relacionado à coagulação melhorada é que o floco formado apresenta capacidade adsortiva, possibilitando a remoção da matéria orgânica dissolvida. Entretanto, a coagulação melhorada apresenta algumas desvantagens, que incluem a produção de águas muito corrosivas para metais e concreto, produção de níveis elevados de alumínio dissolvido na água decantada onde o sulfato de alumínio foi usado como coagulante. Dessa forma, o pH da água decantada deve ser corrigido por meio de substância alcalina, como a cal, prevenindo a corrosão de metais submersos e concreto (Wesner, 1998).

### **3.2.2 – Aplicabilidade da coagulação melhorada**

Edzwald e Tobiason (1999) reportaram que como a remoção de COT é dependente de sua concentração na água, a coagulação melhorada não é recomendada para fontes de água com COT menor ou igual a 2 mg/L.

Volk *et al.* (2000) obtiveram com a coagulação melhorada ou otimizada uma remoção adicional de COD de 32% e de COD biodegradável (CODB) de 20% em comparação com o tratamento convencional. A fração de CODB é constituída por substâncias húmicas, moléculas grandes e matéria envolvida por substâncias húmicas, que podem ser removidas pela coagulação. A fração de carbono orgânico assimilável (COA), que representa os compostos mais facilmente assimiláveis, foi mais difícil de ser removida que o CODB, provavelmente por ser composta por moléculas de pequeno peso molecular, compostos

não-húmicos, que não são sensíveis à coagulação. A remoção de CODB durante a coagulação está relacionada à de COD. Conclui-se que a eficiência do processo de tratamento pode ser diferente para COD, CODB e COA.

Nos experimentos de Volk *et al.* (2000), observou-se uma elevada remoção de MON em amostras com moderado e elevado valor de COD. A remoção de CODB apresentou a mesma tendência.

A aplicação de sulfato de alumínio e sais de ferro como coagulante, além de cloreto de polialumínio (PAC) e polímeros catiônicos, tem se mostrado eficiente na remoção de COT da água (USEPA, 1999). Edzwald (1994, *apud* Volk *et al.*, 2000) reportou que o PAC foi tão eficiente quanto o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico na remoção de COT. Kawamura (2000) e Volk *et al.* (2000) concluíram que em águas com valor de pH baixo, o cloreto férrico é mais efetivo que o sulfato de alumínio ou o PAC na remoção de COT.

Volk *et al.* (2000) concluíram que, principalmente em função do pH de coagulação mais favorável, os sais de ferro apresentaram melhor remoção de COD e CODB, 28% e 21%, respectivamente, enquanto o PAC apresentou a mais baixa remoção. O modelo de remoção de COD desenvolvido por Kastl *et al.* (2004) confirmou a maior remoção de COD na coagulação melhorada aplicando elevadas dosagens de cloreto férrico, enquanto o sulfato de alumínio obteve melhor desempenho em dosagens pequenas.

Testes de jarros realizados por Rizzo *et al.* (2004) mostraram que a remoção de COT pode atingir 30% ou mais aplicando dosagens de 40 a 70 mg/L sulfato ferroso. Entretanto, a turbidez residual cresceu devido ao aumento da dose do coagulante. Em outras amostras em que foram utilizados o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o PAC para remover COT e turbidez em água com baixa AUV, pH elevado (8,2) e baixa alcalinidade, a aplicação de dosagens de 80 mg/L de sulfato de alumínio e de cloreto férrico promoveu remoção de COT similar para os dois coagulantes, para alcançar o pH de coagulação alvo de 7. Doses de 10 mg/L de sulfato de alumínio e PAC promoveram a remoção de 10% de COT. Aumentando a dosagem dos coagulantes para 20 mg/L, o PAC removeu cinco vezes mais COT, entretanto, em doses de 30 mg/L a remoção começou a decrescer devido à excessiva diminuição do pH de coagulação.



### **3.3 – FLOTAÇÃO**

#### **3.3.1 – Histórico**

De acordo com Gregory e Zabel (1990), há mais de 2.000 anos os gregos já aplicavam a flotação para separar minérios. A flotação por ar dissolvido (FAD) foi primeiramente utilizada no setor industrial. Na década de cinquenta, a flotação era utilizada no tratamento de águas residuárias domésticas e de algumas indústrias, como a petroquímica (Zabel, 1984). No final dos anos sessenta, a flotação passou a ser utilizada como processo de tratamento de água potável, sendo aplicada primeiramente na África do Sul e na Escandinávia (Longhurst e Graham, 1987; Gregory e Zabel, 1990).

As primeiras pesquisas sobre a FAD aplicada ao tratamento de água no Brasil tiveram início em meados da década de 80 na Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (Reali e Campos, 1985 e 1995). A ETA-Meaípe, no estado do Espírito Santo, foi a primeira estação no Brasil a utilizar a FAD como processo de clarificação de água potável, operando desde 1994 (Lobato *et al.*, 1995).

O processo de flotação surge como alternativa para o tratamento de águas que apresentam dificuldades de serem tratadas pelo processo de sedimentação, como as águas com partículas de baixa densidade que possuam tendência natural para flutuar, águas ricas em nutrientes, com alta concentração de algas, cor elevada, baixa turbidez e alcalinidade e águas turvas com baixo conteúdo orgânico, que ao serem submetidas ao tratamento químico utilizando produtos normalmente empregados para coagulação, produzem flocos com baixa velocidade de sedimentação (Hyde *et al.*, 1977; Gregory e Zabel, 1990; Malley e Edzwald, 1991; Fukushi *et al.*, 1995; Reali e Campos, 1995). Para o tratamento desses tipos de águas por sedimentação, normalmente são aplicadas altas dosagens de coagulante, que, conseqüentemente, aumentam os custos e produzem uma quantidade exagerada de lodo nos decantadores, dificultando sua disposição final (Reali e Marchetto, 1997).

O processo de clarificação (sedimentação ou flotação) apropriado para uma aplicação particular depende da água a ser tratada e das circunstâncias e necessidades locais.

### 3.3.2 – Conceito e tipos de flotação

A flotação é um processo físico de separação gravitacional de fases sólido-líquido e líquido-líquido, no qual bolhas de gás entram em contato com as partículas sólidas ou líquidas em suspensão, resultando em um aglomerado floco-bolha de densidade aparente inferior à do líquido. A densidade diferencial causa o aumento da força de empuxo do aglomerado, que flutua até a superfície do líquido, onde se acumula em forma de lodo para ser removido posteriormente. O ar atmosférico é o gás mais empregado para geração de bolhas em função de sua disponibilidade, baixo custo e segurança operacional (Hyde *et al.*, 1977; Zabel e Melbourne, 1980; Longhurst e Graham, 1987; Gregory e Zabel, 1990; Pinto Filho, 1999).

Diferentes formas de produção de bolhas promovem diferentes classificações de processos de flotação.

#### 3.3.2.1 – Flotação por ar disperso ou induzido

As bolhas são formadas a partir de forte agitação da massa líquida, usualmente por meio de rotores, que promovem, simultaneamente, a dispersão e a aeração da massa líquida (Hyde *et al.*, 1977). Esse processo pode ser classificado em *foam flotation*, se o gás é introduzido no líquido por um meio poroso, e *froth flotation*, em que o gás é difundido nas proximidades de um propulsor, que atua dispersando o ar em pequenas bolhas.

Para tornar a flotação mais eficiente, são utilizados nesse processo agentes tensoativos, que fazem com que as partículas apresentem características hidrofóbicas, promovendo uma melhor agregação dessas às bolhas de ar, e agentes escumantes, que promovem a redução do tamanho das bolhas e produzem uma espuma mais estável (Gochin, 1990). Na *froth flotation* são adicionados tanto agentes tensoativos como escumantes, enquanto na *foam flotation*, apenas os agentes tensoativos (Pinto Filho, 1999).

Esse processo de flotação não é adequado para o tratamento de água devido ao grande tamanho das bolhas produzidas (0,4 a 2 mm), à elevada turbulência gerada que pode ocasionar a quebra dos flocos formados, à baixa concentração de sólidos totais no lodo

flotado e à possível contaminação causada pela aplicação de agentes químicos (tensoativos e escumantes) (Gregory e Zabel, 1990; Malley e Edzwald, 1991).

### 3.3.2.2 – Flotação eletrolítica ou eletroflotação

A introdução de dois eletrodos em meio aquoso gera uma corrente elétrica de baixa voltagem que produz bolhas de hidrogênio e oxigênio a partir da quebra das moléculas de água (Zabel e Melbourne, 1980). No geral, como as bolhas formadas apresentam diâmetro pequeno (30  $\mu\text{m}$ ) e seu processo de formação provoca pouca turbulência, esse tipo de flotação é indicado para remoção de flocos frágeis e de baixa densidade (Zabel, 1984).

Segundo Stevenson (1988), a flotação eletrolítica apresenta baixo custo de capital, já que não é necessário o uso de bombas e compressores, sendo indicada para pequenas estações de tratamento. Entretanto, tem como desvantagens o elevado custo operacional, referente à energia elétrica e à reposição dos eletrodos, a possível contaminação da água por metais provenientes da dissolução dos eletrodos e a utilização de baixas taxas de aplicação (1 a 4  $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ) (Zabel, 1984; Pinto Filho, 1999).

### 3.3.2.3 – Flotação por ar dissolvido (FAD)

As bolhas de pequeno diâmetro (10 a 100  $\mu\text{m}$ ) são formadas devido à redução da pressão de um fluxo de água previamente saturada com ar (Zabel e Melbourne, 1980; Gregory e Zabel, 1990), com pouca agitação e em processo quiescente (Hyde *et al.*, 1977).

A FAD pode ser classificada de acordo com a forma como é realizada a redução de pressão em: flotação à vácuo, que é um processo intermitente em que o ar dissolvido na água à pressão atmosférica é liberado sob a forma de microbolhas devido à redução de pressão em uma câmara de pressão negativa (Hyde *et al.*, 1977; Reali e Campos, 1985); flotação sob pressão, onde a massa líquida é saturada com ar em uma câmara de pressurização e conduzida à outra câmara submetida à pressão atmosférica, onde se formam as microbolhas (Hyde *et al.*, 1977); e, microflotação, que de acordo com Zabel e Melbourne (1980), é um processo em que a saturação de ar é realizada pelo aumento da pressão hidrostática, entretanto, alguns autores, como Reali e Campos (1985), consideram a microflotação como um processo de flotação por ar disperso.

O processo de FAD sob pressão é o mais vantajoso para o tratamento de água por não promover forte agitação, permitir um melhor controle da produção de bolhas de ar, que está relacionada com a diferença entre a pressão de saturação e a atmosférica; não necessitar de aplicação de produtos escumantes que podem interferir na qualidade da água tratada; empregar altas taxas de aplicação superficial que levam a tempos de detenção reduzidos, tornando o processo de FAD o mais econômico em termos de custo de investimento, já que os gastos com construção civil são menores; remover com facilidade o lodo produzido, evitando desperdícios de água, já que o mesmo apresenta elevado teor de sólidos (Hyde *et al.*, 1977; Campos e Reali, 1985; Pinto Filho, 1999).

Existem três tipos de FAD sob pressão: com pressurização total do afluente ao tanque de flotação; com pressurização parcial do afluente; e, com recirculação e pressurização parcial do efluente. A Figura 3.6 ilustra essas formas de flotação.

Na FAD com pressurização parcial do efluente, como o nome diz, uma parcela da água clarificada é saturada com ar sob pressão elevada e, em seguida, injetada no tanque de flotação por meio de dispositivos redutores de pressão. Na saída desses dispositivos ocorre a formação de microbolhas de ar que entram em contato com a água floculada, produzindo um aglomerado floco-bolha que ascende à superfície do tanque, formando uma camada de lodo a ser removida posteriormente.

Essa forma de FAD sob pressão é o tipo mais recomendado para o tratamento de águas para abastecimento e águas residuárias, pois minimiza a ruptura dos flocos formados na etapa de coagulação/floculação, uma vez que esses não são submetidos ao sistema de pressurização e aos dispositivos redutores de pressão como no caso das alternativas (a) e (b) da Figura 3.6. Dessa forma, a flotação com recirculação pressurizada proporciona menor nível de turbulência na água floculada (Reali e Campos, 1985; Coelho *et al.*, 1991; Di Bernardo, 1993; Lacerda *et al.*, 1997).

O controle da quantidade de ar que entra no tanque de flotação pode ser realizado alterando a pressão de saturação ou a taxa de reciclo ou ambos. A qualidade da água tratada depende apenas da quantidade de ar fornecido (Gregory e Zabel, 1990). Longhurst e Graham (1987) confirmaram melhora na clarificação da água tratada com o aumento da quantidade de ar disponível. Entretanto, pode ocorrer aumento da turbulência no ponto de introdução de ar

com o aumento do percentual recirculado, de forma que se esse valor for muito elevado, pode resultar na quebra dos flocos formados e na deterioração da qualidade da água tratada.

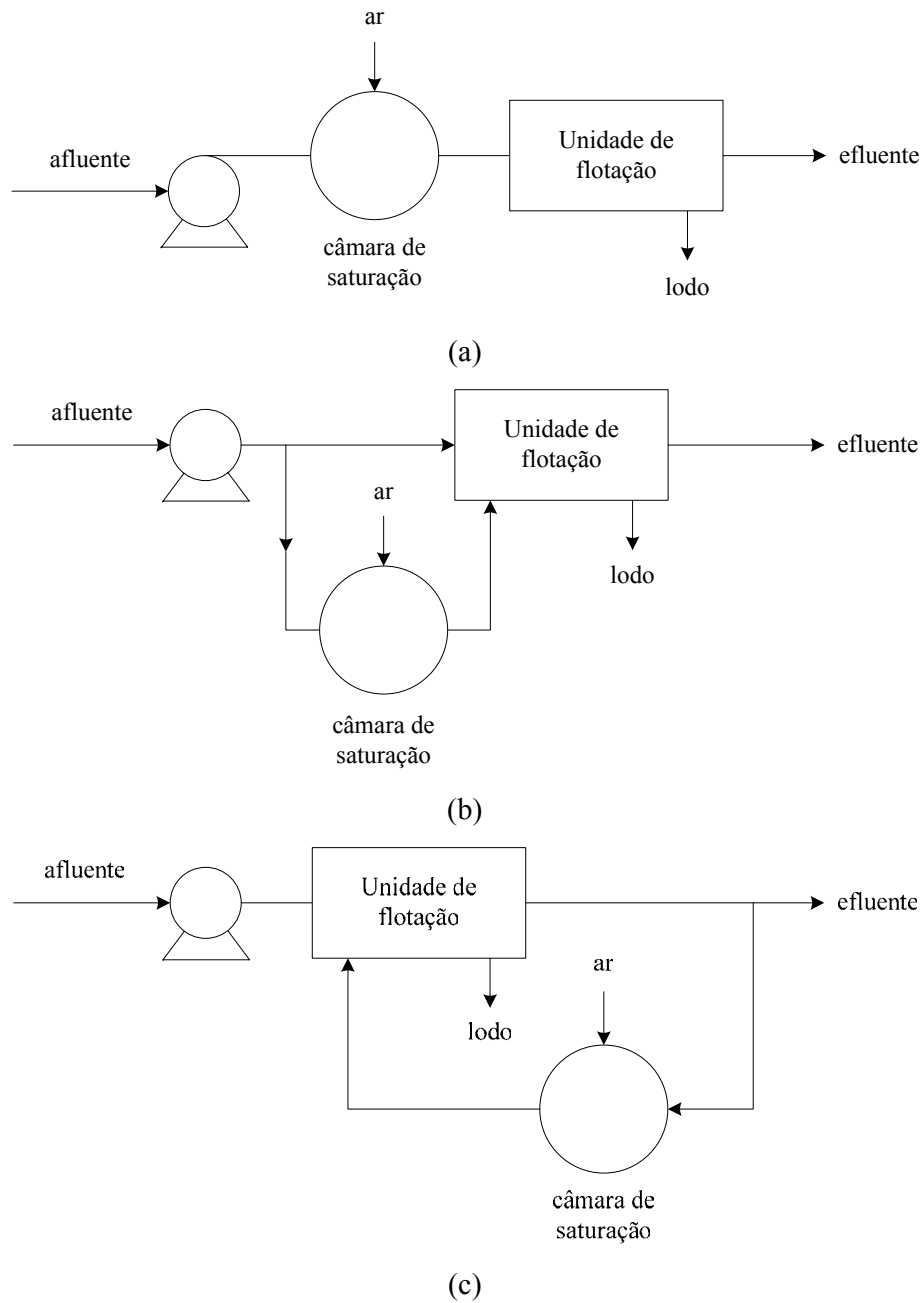


Figura 3.6 – Arranjos básicos do processo de FAD sob pressão. (a) pressurização total do afluente; (b) pressurização parcial do afluente; (c) recirculação e pressurização parcial do efluente (Reali e Campos, 1985).

Outro fator favorável ao uso da FAD com pressurização do efluente para clarificação de águas é a necessidade da vazão de recirculação ser relativamente pequena (7 a 15%) para se obter uma relação ar/sólidos (A/S) aceitável.

A única desvantagem da FAD, segundo Janssens e Buekens (1993), é o elevado gasto operacional de energia se comparada à sedimentação, em função, principalmente, da saturação do reciclo. Entretanto, o custo de implantação (capital) da FAD pode ser substancialmente menor do que outros processos de clarificação.

### 3.3.3 – Características

A realização dos processos de coagulação e de floculação adequadamente é um requisito essencial para atingir a eficiência na clarificação de água por flotação (Coelho *et al.*, 1991). As condições ótimas de coagulação (pH de coagulação e dosagem do coagulante) podem ser determinadas utilizando o equipamento de teste de jarros (Gregory e Zabel, 1990). Edzwald e Wingler (1990) sugerem que a dosagem do coagulante aplicada para a flotação deve ser um pouco menor do que a dosagem aplicada para a sedimentação, em função do processo de flotação não necessitar de flocos grandes como a sedimentação necessita para serem removidos. Segundo Longhurst e Graham (1987), o ideal seria a formação de flocos com diâmetro entre 0,5 e 1 mm para serem removidos por FAD, portanto, menores do que Di Bernardo (1993) indica para a sedimentação, flocos com 3 a 4 mm de diâmetro.

Para a formação de flocos pequenos, ideais à flotação, é necessária a adoção de um grau de agitação superior ao empregado na formação de flocos a serem sedimentados (Φdegaard, 1995), aplicando-se alta energia ( $G$  de 30 a  $120 \text{ s}^{-1}$ ) em um tempo de detenção menor (15 a 20 min) de floculação (Kawamura, 2000).

O mecanismo de coagulação mais apropriado para a FAD é objeto de divergência entre autores. Gochin e Solari (1983), Edzwald (1995), Vlaski *et al.* (1996a) e Janssens e Buekens (1993) recomendam que a coagulação ocorra sob o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, uma vez que os flocos formados apresentam características ideais para a remoção por FAD, como a hidrofobicidade e a neutralização de cargas, que facilitam a formação do aglomerado floco-bolha. Entretanto, Reali (1994) e Fukushi *et al.* (1995) relatam que o mecanismo de varredura tende a formar flocos maiores e de estrutura

aberta, e, dessa forma, de menor densidade e maior área de contato com as bolhas, favorecendo, também, a formação do aglomerado floco-bolha. Como já mencionado, a predominância de um mecanismo de coagulação sobre outro depende do valor do pH de coagulação, do coagulante aplicado e da sua dosagem, da qualidade da água bruta, da carga e concentração de partículas.

Em relação à influência do tamanho das bolhas na eficiência da FAD, as bolhas de menor tamanho apresentam algumas vantagens, incluindo, maior número de bolhas produzidas para um determinado volume de ar dissolvido, maior facilidade de penetração nos espaços vazios dos flocos, menor velocidade ascensional, que proporciona um aumento do tempo de detenção da bolha no tanque de flotação e das chances de contato com os flocos. Entretanto, se as bolhas forem muito pequenas, a velocidade ascensional também será, necessitando de um tanque de flotação de maior área para permitir que as bolhas cheguem à superfície (Gregory e Zabel, 1990; De Rijk *et al.*, 1994).

De acordo com Longhurst e Graham (1987), as bolhas de ar devem ter diâmetro menor que os flocos para permitir sua aderência na superfície das partículas. Bolhas grandes criam distúrbios hidráulicos que quebram os flocos formados e, conseqüentemente, alteram a camada de lodo. Segundo Edzwald (1995), o diâmetro médio das bolhas produzidas no sistema de FAD é de 40  $\mu\text{m}$ , podendo estar dentro da faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Para a produção de bolhas com diâmetro pequeno, o autor recomenda que a diferença de pressão de saturação seja entre 4 e 6 atm.

Para que a flotação ocorra eficientemente, deve estar presente um volume mínimo de ar. Para o tratamento de águas superficiais, esse volume depende apenas do volume total de água a ser tratada e independe dos sólidos suspensos presentes, exceto quando a concentração desses for muito elevada (maior que 1000 mg/L). No tratamento de esgoto, o conteúdo de sólidos é mais importante (Longhurst e Graham, 1987; Gregory e Zabel, 1990), ou seja, nesse caso a razão ar/sólidos é importante. Malley e Edzwald (1991) afirmaram que o volume de bolhas deve ser muito maior que o de partículas para garantir boas oportunidades de colisão e redução da densidade dos flocos.

Segundo Kitchener e Gochin (1981), o aglomerado floco-bolha formado durante a flotação pode estar relacionado aos seguintes mecanismos: aprisionamento de bolhas pré-formadas

na estrutura do floco ou encontro entre os flocos em sedimentação e as bolhas em ascensão; crescimento de bolhas a partir de núcleos existentes sobre as partículas ou entre os flocos; colisão da bolha com o floco devido à turbulência ou à atração eletrostática entre ambas. Esses mecanismos podem ocorrer simultaneamente, sendo o último o principal mecanismo para o tratamento de água potável (Pinto Filho, 1999).

De acordo com Malley e Edzwald (1991), o aglomerado floco-bolha tem sua estabilidade relacionada a duas causas: as interações de carga elétrica entre partículas e bolhas; e, os efeitos devido à camada de água ao redor das partículas, que pode ser deslocada devido às colisões entre as partículas e as bolhas. Essa camada de água é mais difícil de ser deslocada em águas com temperatura mais baixa devido à viscosidade elevada. Fukushi *et al.* (1995) afirmam que o primeiro mecanismo citado é o mais importante para a formação do agrupamento floco-bolha e que o progresso desse agrupamento e o aumento da taxa de remoção dos mesmos ocorrem com o aumento do tempo de mistura rápida.

Segundo Edzwald (1995), o ângulo de contato entre a bolha e o floco também influencia a flotação, de modo que ele deve ser finito e grande o suficiente para que o trabalho ou energia de adesão da água à partícula seja menor que a energia de coesão da água. Um ângulo de contato grande indica hidrofobicidade do floco e boa adesão entre eles. A magnitude do ângulo de contato, entretanto, depende da escala de tamanho das bolhas e partículas.

A forma do tanque de flotação também interfere na eficiência do processo de flotação. Longhurst e Graham (1987) concluíram que os tanques de flotação retangulares são os mais adequados por minimizarem a quebra dos flocos formados, por maximizarem a eficiência hidráulica e pela simplicidade na construção.

Kawamura (2000) destaca que a largura do tanque de flotação é limitada pelo equipamento de remoção do lodo, e o comprimento do tanque está associado à distância necessária para que o aglomerado floco-bolha atinja a superfície. Em geral, o tanque deve ter comprimento máximo de 12 m e sua máxima profundidade deve ser de 2,6 m.

O lodo formado na superfície da unidade de flotação pode ser removido tanto continuamente como intermitentemente por meio de equipamentos mecânicos ou por



transbordamento (Coelho *et al.*, 1991). A remoção por transbordamento (hidráulico) apresenta a vantagem de necessitar de pouco investimento com equipamentos e de não causar efeitos à qualidade da água tratada, entretanto leva a um grande desperdício de água clarificada (acima de 2%) ao remover o lodo e à formação de um lodo com baixa concentração de sólidos (0,2% a 0,5%). A remoção por equipamentos mecânicos produz um lodo com teor de sólidos entre 1 e 3%, que é desidratado com maior facilidade (Gregory e Zabel, 1990; Kawamura, 2000).

Os dispositivos mecânicos são instalados sobre a água, tendo manutenção mais fácil do que os raspadores de fundo de decantadores. Eles podem ser de translação, que são equipamentos com lâminas dotadas de rodos de borracha ou nylon, que se deslocam por meio de um mecanismo de corrente e rodas dentadas, arrastando o lodo; ou de rotação, que também possuem lâminas dotadas de rodos de borracha que giram, arrastando e descarregando uma porção do lodo na canaleta lateral de descarga, sendo indicados para tanques de flotação de menor comprimento (menor que 6 m), mas apresentam a desvantagem de levar junto com o lodo um pouco de água (Richter, 2001).

Com base em seus experimentos, Campos e Reali (1985) relataram que a concentração de sólidos no lodo produzido na flotação foi consideravelmente maior que a obtida em clarificadores do tipo manta de lodo, variando de 1 a 14% dependendo da qualidade da água bruta e frequência de remoção. A remoção contínua do lodo flotado resultou em menor teor de sólidos no lodo, entretanto não ocorreu nenhuma deterioração na qualidade da água, enquanto a remoção intermitente produziu um lodo com maior teor de sólidos, mas apresentou deterioração na qualidade da água tratada durante o período de remoção.

O sistema adequado de remoção do material flotado deve ser selecionado de acordo com a qualidade da água bruta a ser tratada (Kawamura, 2000). Para atingir a melhor combinação na clarificação da água e no conteúdo de sólidos no lodo, Longhurst e Graham (1987) recomendam a remoção contínua do material flotado utilizando dispositivos mecânicos. O custo desses equipamentos pode atingir de 10 a 20% do total do custo da unidade de flotação.

Segundo Kawamura (2000), o sistema de FAD, no geral, possui custos de investimento (capital) menores do que os processos de sedimentação, entretanto a adição dos

equipamentos mecânicos na FAD pode tornar os custos de capital dos dois processos equivalentes. Os custos de operação de uma unidade de FAD são superiores aos custos de sistema de sedimentação convencional, devido ao sistema de saturação de ar, às bombas de recirculação e à instalação, manutenção e operação dos equipamentos mecânicos do sistema de remoção de lodo. O sistema de saturação de ar custa aproximadamente 50% do custo total da unidade de flotação, sendo necessário que os custos de operação sejam minimizados, otimizando o projeto do sistema de recirculação (Gregory e Zabel, 1990).

### **3.4 – CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS**

#### **3.4.1 – Cianobactérias**

As cianobactérias, também referenciadas, equivocadamente, como cianofíceas ou algas azuis, são microrganismos aeróbios fotoautotróficos, que obtém energia para seu metabolismo pela fotossíntese; são procariontes, portanto, semelhantes bioquimicamente e estruturalmente às bactérias. A morfologia básica das cianobactérias abrange as formas unicelular, colônia e filamentos multicelulares.

Estes organismos estão entre os primeiros a existir no planeta, e algumas espécies são capazes de sobreviver longos períodos em ambientes de completa escuridão. Estão frequentemente presentes em ecossistemas marinhos e ambientes de água doce, onde seu crescimento é favorecido devido às águas apresentarem pH entre 6 e 9 (neutro-alcálicas), temperatura entre 15°C e 30°C e alta concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo).

Todas as cianobactérias contêm como pigmentos clorofila-a e ficocianina (azul), que em conjunto permitem às cianobactérias armazenar energia luminosa e até específicas qualidades de luz (luz verde). Elas são caracterizadas por apresentarem um balanço de energia favorável, portanto, podem manter uma taxa de crescimento relativamente elevada quando a intensidade de luz é baixa em comparação a outros organismos fitoplanctônicos. Muitas cianobactérias são sensíveis a prolongados períodos de alta intensidade luminosa, as que formam florações superficiais parecem ter uma maior tolerância (Carmichael, 1992a; Mur *et al.*, 1999).

As florações de microalgas e cianobactérias resultam da eutrofização dos ambientes aquáticos. A eutrofização gera o aumento da biomassa em rios, lagos e reservatórios causado pelo aumento do nível de nutrientes, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, em função das atividades humanas, incluindo as descargas de esgotos domésticos e industriais, escoamento superficial de fertilizantes, poluição devido a áreas agricultáveis. A eutrofização promove a redução da biodiversidade aquática e do oxigênio dissolvido e a morte de peixes. As florações de microalgas e cianobactérias podem também aumentar o custo do tratamento de água e gerar efeitos nocivos sobre a saúde humana.

As cianobactérias têm a capacidade de armazenar nutrientes essenciais e metabólitos dentro de seu citoplasma (Mur *et al.*, 1999). Dentre os organismos fitoplanctônicos, as cianobactérias são menos eficientes que as microalgas na assimilação de nitrogênio e fósforo, e, em condições normais do corpo d'água, crescem menos do que as microalgas. Ao aumentar a concentração de nutrientes nos reservatórios, cresce a oferta de nitrogênio, e, conseqüentemente, a facilidade de sua assimilação pelas cianobactérias, favorecendo seu crescimento (Azevedo e Brandão, 2003). Uma baixa razão entre as concentrações de nitrogênio e fósforo (N:P) pode favorecer o desenvolvimento da floração de cianobactérias (Mur *et al.*, 1999).

Algumas cianobactérias, incluindo os gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Nodularia* e *Nostoc*, conseguem os nutrientes necessários para sobreviver por meio do processo metabólico de fixação de nitrogênio, onde a enzima nitrogenase converte o nitrogênio atmosférico diretamente em amônia, que é a forma como o nitrogênio entra na cadeia alimentar; e por meio da energia solar para guiar seu metabolismo. Apenas N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, água e elementos minerais são necessários para o crescimento das cianobactérias.

As espécies de cianobactérias que são fixadoras de nitrogênio freqüentemente dominam ecossistemas sob condições limitantes de nitrogênio. Entretanto, o inverso não é necessariamente aplicado, ou seja, em condições de disponibilidade de nitrogênio, a dominância dessas cianobactérias é condicionada, provavelmente, pela baixa disponibilidade de luz, pois a fixação de nitrogênio requer elevada quantidade de energia luminosa, que pode ser insuficiente em ambientes com elevada turbidez (Mur *et al.*, 1999). Os gêneros *Microcystis* e *Oscillatoria*, que não são capazes de fixar nitrogênio, necessitam

de condições eutróficas a hipereutróficas referentes à concentração de nitrogênio para se tornar dominantes (Carmichael, 1992a).

Muitas espécies de cianobactérias possuem vesículas de gás que deixam suas células com densidade menor que a da água, capacitando-as de regular sua flutuação e fornecendo um importante mecanismo de ajuste de sua profundidade ótima na coluna d'água, buscando a posição vertical adequada para seu crescimento, com obtenção de luz e nutrientes necessários (Mur *et al.*, 1999). Os gases utilizados na flutuação são provenientes da fotossíntese. Em grandes florações de cianobactérias, pode haver a formação de espuma superficial em consequência dessa capacidade de algumas cianobactérias de regular sua flutuação (Carmichael, 1992a).

O tempo para se formar e a duração da floração sazonal e a dominância da população de cianobactérias e de algas dependem da estação climática e de específicas condições geoquímicas do corpo d'água. Em lagos com histórico de florações, se não ocorrerem maiores mudanças nessas condições, espera-se que a floração ocorra novamente todos os anos (Sivonen e Jones, 1999).

O crescimento de cianobactérias pode ser influenciado por fatores ambientais como idade da cultura (em culturas intermitentes), temperatura, luz, nutrientes, salinidade, pH, concentração de micronutrientes. As células de cianobactérias não se proliferam dentro do organismo humano, somente no ambiente aquático antes de serem ingeridas (Bartram *et al.*, 1999).

Do ponto de vista positivo, as cianobactérias são consideradas fontes de compostos de interesse biomédico. Sabe-se que elas produzem compostos antitumor, antiviral, antibiótico e antifungo (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999; Sivonen e Jones, 1999).

O controle de florações de cianobactérias pode ser realizado por meio de fatores físicos, como redução de luz, desestratificação do corpo d'água, barreira de espuma; biológicos, que incluem organismos planctívoros, como peixes, zooplânctons; e, químicos, como a aplicação de algicidas (Carmichael, 1992a).

O uso de produtos químicos para controlar as populações de cianobactérias é eficiente, mas não é freqüentemente recomendado por ser uma solução a curto prazo. Ao adicionar o composto químico, usualmente sulfato de cobre ou cloro, consegue-se matar as cianobactérias, mas seu conteúdo, incluindo as toxinas, é liberado no meio aquático. A melhor aplicação do sulfato de cobre é quando a floração está se formando, pois se consegue minimizar sabor, odor e toxicidade que é liberado na água (Carmichael, 1992a; Kuiper-Goodman, *et al.*, 1994).

Buscando o controle das cianobactérias em mananciais usados para abastecimento público e a minimização dos riscos para a saúde humana, a Portaria n° 518 do Ministério da Saúde (2004) estabelece em seu capítulo 5, artigo 19, inciso 1 que “*o monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer freqüência mensal, quando o número de cianobactérias não exceder 10.000 células/mL, e semanal, quando o número de células exceder este valor*” e no inciso 2 que “*é vedado o uso de algicidas para o controle do crescimento de cianobactérias ou qualquer intervenção no manancial que provoque a lise das células desses microrganismos, quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/mL, sob pena de comprometimento da avaliação de riscos à saúde associados às cianotoxinas.*”

A prevenção é a melhor opção para evitar problemas de qualidade da água associados às florações de cianobactérias. As medidas preventivas que podem ser tomadas incluem: controle das fontes de poluição, buscando minimizar a entrada de nutrientes nos corpos d'água; técnicas de manejo em reservatórios para criar condições menos favoráveis ao crescimento das cianobactérias, por exemplo, aeração ou agitação e controle biológico (biomanipulação) (Yoo *et al.*, 1995).

### **3.4.2 – Cianotoxinas**

A grande preocupação em relação às florações de cianobactérias é devido à capacidade de algumas de suas espécies de produzir e liberar no meio líquido metabólitos secundários tóxicos, as cianotoxinas. Essas cianotoxinas podem afetar a saúde humana por meio do consumo de água sem tratamento adequado para remoção dessas toxinas e do contato em atividades de recreação, além do consumo de pescados contaminados. Pelo menos um terço dos mais de cinquenta gêneros de cianobactérias de água doce identificados pode

apresentar propriedades tóxicas. As toxinas podem agir como inibidoras de predadores, algas e macrófitas competidoras (Yoo *et al.*, 1995).

A população de cianobactérias pode ser dominada por uma única espécie ou composta por uma variedade delas, onde se pode encontrar espécies tóxicas e não tóxicas. Em uma floração de uma espécie, pode-se ter uma mistura de cepas tóxicas e não tóxicas. A proporção entre as espécies presentes pode resultar em uma variação temporal da toxicidade das florações de cianobactérias (Azevedo e Brandão, 2003). Uma mesma cianobactéria pode produzir mais de uma toxina simultaneamente, incluindo neurotoxinas e hepatotoxinas (Sivonen e Jones, 1999), como ocorre com os gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis* e *Oscillatoria*, sendo que as neurotoxinas dominam as síndromes que ocorrem por terem ação mais rápida no organismo (Carmichael, 1992a).

Assim como as cianobactérias, a produção de cianotoxinas depende de fatores ambientais, como idade da cultura (em culturas intermitentes), temperatura, luz, nutrientes, salinidade, pH, concentração de micronutrientes. As cianobactérias produzem mais toxinas sob condições favoráveis ao seu crescimento. Entretanto, Sivonen e Jones (1999) afirmam que o momento em que ocorre a máxima concentração de toxinas e a máxima biomassa de cianobactérias não é necessariamente o mesmo.

As cianotoxinas produzidas ficam contidas dentro das células de cianobactérias em crescimento ativo (toxinas intracelulares); são liberadas para a água quando as células envelhecem, morrem ou se rompem (lise), tornando-se toxinas dissolvidas (ou extracelulares). As cianotoxinas são liberadas por dois mecanismos, o natural, devido à morte das células, ou o induzido, resultante de fatores mecânicos e químicos (algicidas) que afetam a estabilidade das células (Schmidt *et al.*, 2002). A toxina dissolvida é mais persistente que a particulada (Sivonen e Jones, 1999), podendo permanecer no meio aquático por semanas a meses (Yoo *et al.*, 1995). As toxinas podem ser diluídas rapidamente pela grande massa de água, especialmente se a mistura na água através da ação do vento ou de correntes é vigorosa.

Em função de sua ação farmacológica, as cianotoxinas podem ser classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas.

As neurotoxinas são alcalóides, apresentam ação rápida e ocorrência menos comum, e incluem anatoxina-a, anatoxina-a(s) e saxitoxinas. Os alcalóides têm estabilidade química variada, freqüentemente são submetidos a transformações espontâneas em sub-produtos, que podem ser mais ou menos potentes que os tóxicos que lhes deram origem (Sivonen e Jones, 1999).

As saxitoxinas são toxinas paralisantes de mariscos (*paralytic shellfish poison* - PSP) que inibem a transmissão do impulso nervoso ao bloquear o canal de sódio (Yoo *et al.*, 1995), mas sem afetar a permeabilidade ao potássio. Elas sofrem uma série de lentas reações de hidrólise em temperatura ambiente e no escuro.

As saxitoxinas são um grupo de alcalóides carbamatos, que podem ser não sulfatados, a saxitoxina (STX), com um grupamento sulfato, a goniautoxina (GTX), ou com dois grupamentos sulfatos, a C-toxina (C). Dentre os alcalóides identificados, a saxitoxina é a PSP com maior potencial tóxico (Sivonen e Jones, 1999), enquanto a C-toxina é uma das menos tóxicas (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

As hepatotoxinas são peptídeos cíclicos e apresentam ação lenta. Seus tipos conhecidos são as microcistinas (heptapeptídeos), as nodularinas (pentapeptídeos) e a cilindrospermopsina. As duas primeiras são as cianotoxinas encontradas com maior freqüência em águas doce e salobra, e, portanto, causam o tipo mais comum de intoxicação envolvendo cianobactérias.

As hepatotoxinas são incapazes de atravessar diretamente a membrana celular de animais, plantas e bactérias, conseqüentemente não penetram na maioria dos tecidos; conseguem chegar aos hepatócitos (células do fígado) através de receptores dos ácidos biliares (Falconer, 1996; Kuiper-Goodman *et al.*, 1999). As hepatotoxinas são solúveis em água, exceto algumas microcistinas mais hidrofóbicas que podem cruzar membranas celulares por mecanismos como a difusão (Sivonen e Jones, 1999).

Em 1999, Sivonen e Jones relataram que foram caracterizadas em torno de sessenta variações estruturais de microcistinas em amostras de florações e cepas isoladas de cianobactérias; poucas dessas variantes foram identificadas como não tóxicas.

As espécies do gênero *Microcystis*, que inclui a espécie mais comumente encontrada, a *Microcystis aeruginosa*, estão associadas às mais freqüentes florações de hepatotóxicos no mundo. *Microcystis* é um gênero não fixador de nitrogênio, freqüentemente dominante sob ricas condições de nutrientes, especialmente quando existe um suprimento significativo de amônia; e que também forma florações em águas menos poluídas. A microcistina-LR foi a primeira microcistina quimicamente identificada e é considerada a que ocorre com maior freqüência nas florações de cianobactérias (Sivonen e Jones, 1999). As microcistinas são muito estáveis em pH próximo da neutralidade

As dermatotoxinas, irritantes ao contato, foram identificadas como lipopolissacarídeos (LPS), são pirogênicas e tóxicas. São geralmente encontradas na membrana de fora da parede celular de bactérias gram-negativas, incluindo as cianobactérias.

A Tabela 3.1 mostra a classificação de algumas toxinas, suas respectivas cianobactérias produtoras e onde elas atuam em mamíferos.

Tabela 3.1 – Classificação geral das cianotoxinas (Sivonen e Jones, 1999).

<b>Grupo tóxico</b>	<b>Sistema ou órgão afetado</b>	<b>Gênero de cianobactéria identificada como produtora</b>
Anatoxina-a	Sistema nervoso	<i>Anabaena, Oscillatoria, Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a(s)	Sistema nervoso	<i>Anabaena</i>
Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Oscillatoria, Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularina	Fígado	<i>Nodularia</i>
Cilindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Saxitoxinas	Sistema nervoso	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
Lipopolissacarídeo	Irritação cutânea e na mucosa	Todas as espécies são potencialmente produtoras

### 3.4.3 - Problemas e efeitos sobre a saúde

As algas, incluindo as próprias células e a matéria orgânica extracelular (MOE), são precursoras de THM. Algumas algas e cianobactérias e seus sub-produtos podem conferir odor e sabor desagradável à água, e podem servir de substrato para o desenvolvimento de



bactérias que causam corrosão de tanques de reservação e de tubulações de distribuição de água.

Uma grande quantidade de cianobactérias é capaz de produzir uma ou mais toxinas. Se a água contém elevada concentração de cianobactérias tóxicas ou se suas toxinas são ingeridas ou entram em contato com pessoas, essas podem representar um risco à saúde humana.

A mais freqüente via de exposição humana às cianobactérias é o uso recreacional de lagos e rios (via oral e dermatológica), o consumo de água (via oral) e o consumo de alimentos à base de algas (via oral). Outra via de exposição, mas que ocorre em menor freqüência, é a inalação (Kuiper-Goodman *et al.*, 1994; Yoo *et al.*, 1995). As toxinas têm ação mais rápida e potente quando consumidas por via intravenosa ou intraperitoneal se comparadas à via oral.

Os relatos de danos à população humana devido ao consumo oral de cianotoxinas em águas de abastecimento geralmente estão associados a acidentes, desconhecimento ou erros na operação do sistema de tratamento de água. Muitas vezes as cianobactérias causadoras dos danos desaparecem do reservatório antes que sua floração seja considerada a possível causadora do problema.

Cianotoxinas têm causado a morte de animais por envenenamento, mas nenhum caso de morte humana por ingestão foi confirmado (Yoo *et al.*, 1995). As mortes de pessoas ocorreram devido à exposição intravenosa durante o tratamento de diálise renal.

Entretanto, exposições humanas a toxinas por um curto período de tempo e maior concentração ou exposições prolongadas a baixos níveis de toxinas podem resultar em danos a longo prazo para a saúde humana. Até mesmo exposições de menor contato com cianobactérias, como durante o banho ou recreação, podem resultar em irritação na pele e aumentar a possibilidade de sintomas gastrointestinais (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999). Os principais fatores que afetam o potencial da exposição humana a níveis indesejáveis de cianobactérias são a heterogeneidade da distribuição populacional das cianobactérias e as características das atividades que estão sendo realizadas no corpo d'água (Yoo *et al.*, 1995).

O envenenamento de animais por cianotoxinas pode ocorrer pelo consumo direto de cianobactérias da água, ou indiretamente pelo consumo de outros animais que tenham se alimentado de cianobactérias e acumulado suas toxinas. Sabe-se que as cianotoxinas são bio-acumuladas em vertebrados e invertebrados aquáticos, incluindo peixes, moluscos e zooplâncton, conseqüentemente, a possibilidade de ocorrer intoxicação na cadeia alimentar aquática cresce (Sivonen e Jones, 1999).

Em particular, as saxitoxinas são acumuladas em elevadas concentrações pela biota marinha e de água doce. Pessoas que consomem moluscos contendo elevados níveis de PSPs podem apresentar sinais e sintomas de intoxicação que podem ir de um leve formigamento e dormência nos lábios à completa paralisia e morte por parada respiratória. Nenhum caso de possível doença em função do consumo por humanos de águas de abastecimento contendo PSPs foi reportada (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

As neurotoxinas interferem no funcionamento do sistema nervoso (Carmichael, 1994). Os sinais de envenenamento por anatoxina-a em animais são dificuldade de movimentação, respiração ofegante, convulsões. Essa toxina pode levar à morte por parada respiratória em alguns minutos a poucas horas dependendo da espécie da cianobactéria, da dosagem de toxina ingerida e da quantidade de alimento no estômago de quem a consumiu. Não existe nenhum antídoto para intoxicação por anatoxina-a (Carmichael, 1992a), entretanto, segundo Yoo *et al.* (1995), a respiração artificial pode dar tempo suficiente para desintoxicação e recuperação do controle respiratório.

A anatoxina-a(s) é um composto improvável de ocorrer em concentrações tóxicas em águas para consumo devido a sua instabilidade, mas pode representar um grande risco à saúde humana se inalado. Efeitos visíveis de envenenamento por essa toxina são excessiva salivagem e lacrimejamento com ataxia e diarreia (Falconer, 1996). Ainda não foi estabelecido um limite máximo aceitável para o consumo oral humano da anatoxina-a(s). Esta toxina tem as propriedades de um inseticida organofosforado, portanto, pode ser possível utilizar atrofina para neutralizar sua toxicidade (Carmichael, 1992b).

De todas as cianotoxinas que se tem conhecimento, as hepatotoxinas representam a maior preocupação à saúde humana. As hepatotoxinas atingem os hepatócitos causando uma desorganização do citoesqueleto das células e danos ao fígado, podendo causar morte por

hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico em poucas horas a poucos dias (Carmichael, 1992a; Carmichael, 1994). Por inibirem a proteína fosfatase, as hepatotoxinas, como a microcistina-LR, promovem o aparecimento de tumores. Segundo Carmichael (1994), essas toxinas não parecem iniciar a formação de um câncer, porém, se as mudanças iniciais já tiverem ocorrido, as hepatotoxinas podem acelerar o desenvolvimento de tumores cancerígenos.

Pacientes de diálise renal são extremamente vulneráveis se expostos às microcistinas por meio da água usada para diálise, uma vez que o tratamento expõe o paciente de forma intravenosa a grandes volumes de água. Outros órgãos afetados por hepatotoxinas podem ser rins, pulmão e intestino (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) adotou como limite máximo aceitável de microcistinas em águas para consumo humano o valor de 1,0 µg/L (WHO, 1998). Nenhuma orientação foi desenvolvida em relação à máxima concentração aceitável das neurotoxinas, em função destas não serem consideradas tão difundidas, nem apresentarem o grau de risco de toxicidade crônica, incluindo promoção de tumores, como ocorre com as microcistinas (Yoo *et al.*, 1995).

As dermatotoxinas, irritantes ao contato, podem causar reações irritantes e alérgicas nos tecidos de animais e humanos que tiveram contato com os compostos, incluindo dermatites, inflamações oral e gastrointestinal, erupções e bolhas na pele (Falconer, 1996; Sivonen e Jones, 1999). LPSs provenientes de cianobactérias podem causar reações alérgicas e tóxicas em humanos (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Microrganismos aquáticos, assim como peixes, sofreram evoluções e adaptações fisiológicas e comportamentais que os permite viver junto às cianobactérias tóxicas. Dessa forma, espécies com baixas adaptações às toxinas ou células tóxicas podem ter seus indivíduos reduzidos ou eliminados, causando desordem no balanço ecológico do corpo d'água natural (Carmichael, 1992a).

#### 3.4.4 – Ocorrências no Brasil

As águas superficiais de abastecimento no Brasil têm as características ambientais ideais para o crescimento de cianobactérias durante todo o ano, incluindo grande intensidade de luz, temperatura da água entre 15°C e 30°C e pouco movimento das águas.

Em levantamento realizado por Sant'Anna e Azevedo, em 2000, no Brasil, foram registradas ocorrências de vinte espécies de cianobactérias com potencial tóxico, provenientes de quatorze gêneros. Nesse estudo, a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta a distribuição mais ampla, e o gênero *Anabaena* é o que possui maior número de espécies potencialmente tóxicas.

O primeiro caso relatado no Brasil de presença de microcistinas ocorreu na Lagoa das Graças, em São Paulo, devido à floração da espécie *Microcystis aeruginosa*. A lagoa recebia despejos do zoológico de São Paulo e foi classificada como hipereutrófica. Uma colônia dessa espécie foi coletada e isolada de uma floração ocorrida em junho de 1988 e observou-se que ela produzia duas variantes de microcistinas, a microcistina-LR e a microcistina-LF. Foi o primeiro caso reportado de ocorrência de microcistina-LF (Azevedo *et al.*, 1994).

O mais grave caso de letalidade atribuído (mas não confirmado) à presença de cianotoxinas em águas de abastecimento ocorreu em Paulo Afonso, Bahia, em 1988, onde uma grande floração causou uma epidemia de gastroenterite, levando a ocorrência de 2.000 casos, com 88 mortes num período de 42 dias. A fonte da floração foi a água represada na barragem, onde cianobactérias presentes, incluindo espécies dos gêneros *Anabaena* e *Microcystis*, produziram toxinas. Nenhum outro agente infeccioso ou toxina foi identificado (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Um surto de hepatotoxicose ocorreu em uma clínica de hemodiálise em Caruaru, Pernambuco, em 1996. Dos 136 pacientes faziam tratamento por hemodiálise, 117 apresentaram distúrbios visuais, náusea, vômito, fraqueza dos músculos, dores no fígado. Em consequência, 100 pacientes desenvolveram falência do fígado, e desses, 70 morreram. A causa das mortes dos pacientes foi a presença de microcistinas no reservatório de água. A ocorrência de microcistinas na água usada para diálise era devido ao tratamento

inadequado da água dos caminhões que abasteciam a cidade em época de racionamento e ao funcionamento e manutenção insuficientes do sistema de tratamento de água da clínica (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

A partir desses eventos, o estudo da ocorrência de florações de cianobactérias aumentou no Brasil. A Tabela 3.2 mostra alguns trabalhos que relatam ocorrência de florações de cianobactérias no país.

Tabela 3.2 – Florações de cianobactérias ocorridas no Brasil.

Localidade	Data	Cianobactéria ou toxina detectada	Autor
Lagoa das Garças (SP)	Junho de 1988	<i>Microcystis aeruginosa</i> ; Microcistina-LR e LF	Azevedo <i>et al.</i> (1994)
Amparo e Taquacetuba (SP)	1994 e 1996	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ; Saxitoxinas	Lagos <i>et al.</i> (1999)
Santa Catarina	1996 e 1997	Saxitoxinas	Proença <i>et al.</i> (1999)
Lagoa das Garças (SP)	1996 e 1997	<i>Microcystis aeruginosa</i> ; <i>Planktothrix agardhii</i>	Sant'Anna e Azevedo (2000)
Reservatório Santa Rita (SP)	1997	<i>Microcystis wesenbergii</i>	Sant'Anna e Azevedo (2000)
Reservatório Gargalheiras, Acari (RN)	Novembro de 1999 a maio de 2000	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ; <i>Raphidiopsis curvata</i> ; <i>Microcystis aeruginosa</i> ; <i>Oscillatoria</i>	Chellappa e Costa (2003)
Mananciais de PE	1997 e 1998	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	Carvalho <i>et al.</i> (1999) Silvestre <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Tapacurá (PE)	Março a maio de 2002	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ; <i>Microcystis aeruginosa</i> ; <i>Anabaena spiroides</i> ; Saxitoxinas	Molica <i>et al.</i> (2005)
Região Sul	1999, 2000, 2001	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ; <i>Anabaena spiroides</i> ; Saxitoxinas	Yunes <i>et al.</i> (2003)

### 3.5 – REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

A presença de cianobactérias na água bruta pode causar problemas operacionais nas estações de tratamento, como interferências nos processos de coagulação e de floculação, colmatção dos filtros, sabor e odor indesejáveis, aumento da demanda de produtos para a

desinfecção, formação de THM e de outros SPD, e conseqüentemente, redução da eficiência dos processos de tratamento, resultando em problemas de qualidade da água tratada. As cianotoxinas representam um desafio ao tratamento de águas de abastecimento, pois envolvem remoção de substâncias orgânicas nas formas solúvel (extracelular) e particulada (intracelular).

As hepatotoxinas, particularmente microcistinas hidrofílicas como a microcistina-LR, são relativamente solúveis em água, tornando-se muito difíceis de serem removidas. Dessa forma, é desejável que se removam as cianobactérias evitando a lise das células, reduzindo a carga tóxica ainda na forma intracelular (Yoo *et al.*, 1995).

### **3.5.1 – Processos que envolvem coagulação química**

As microalgas e as cianobactérias são coaguladas pelos mesmos mecanismos que atuam na remoção de partículas orgânicas e inorgânicas responsáveis pela turbidez. Segundo Benhardt e Clasen (1991 e 1994), algas esféricas e com superfície suave são geralmente desestabilizadas por adsorção e neutralização de cargas, enquanto que para algas não esféricas, grandes ou filamentosas, o mecanismo predominante é o da varredura. O importante é que a alga ou a cianobactéria possua uma estrutura geométrica que permita a agregação entre as células.

Assim a remoção efetiva das células de cianobactérias depende da otimização da dosagem do coagulante e do pH de coagulação, que por sua vez depende das características morfológicas das células de cianobactérias e das demais características da água.

A literatura (Keijola *et al.*, 1988; Himberg *et al.*, 1989; Carmichael, 1992a; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994; Yoo *et al.*, 1995; Lambert *et al.*, 1996; Hart *et al.*, 1998; Schimdt *et al.*, 2002) sugere que, sob condições ótimas de coagulação, os processos de separação sólido-líquido, como sedimentação, flotação e filtração, são capazes de remover células de cianobactérias eficientemente. Entretanto, a remoção de cianotoxinas dissolvidas pelos processos que envolvem coagulação química ainda é considerada baixa (Carmichael, 1992b; Donati *et al.*, 1994; Hruddy *et al.*, 1999; Drikas *et al.*, 2001).

Falconer *et al.* (1989) conseguiu remover apenas 20% da toxicidade de uma floração neurotóxica de *Anabaena circinalis* utilizando doses de sulfato de alumínio de 120 mg/L, aplicadas sozinha ou combinada com polieletrólitos. A realização de testes de coagulação com sulfato de alumínio demonstrou que a redução da toxicidade foi mais em função da remoção de células do que de toxina extracelular.

Hoeger *et al.* (2004a), utilizando coagulação com sulfato de alumínio, com adição opcional de CAP, sedimentação, filtração em areia e cloração, obtiveram 99% de remoção das células de cianobactérias por coagulação/sedimentação e abaixo de 40% na eliminação de cianotoxinas. A filtração em areia removeu 84,9% de *Microcystis aeruginosa*. A combinação de coagulação com filtração em areia removeu mais de 99% das células e menos de 60% das toxinas. A proporção de toxina extracelular aumentou de 17,5% na água bruta para 97,5% depois da coagulação e filtração, sugerindo que devido ao colapso da floração de *Microcystis aeruginosa* deve ter ocorrido a lise celular, o que também pode explicar a baixa eliminação de microcistinas por coagulação (Hoeger *et al.*, 2004b).

O favorecimento da lise celular pelo uso do coagulante no tratamento de águas contendo cianobactérias é um tema controverso que vem sendo investigado por diversos pesquisadores.

Himberg *et al.* (1989) analisou, em escala de laboratório, a remoção das hepatotoxinas de *Microcystis* e *Oscillatoria* por diferentes processos de tratamento de água. Experimentos individuais de floculação, com doses de 55 mg/L de cloreto férrico, filtração e cloração resultaram em nenhuma remoção das toxinas, e até em valores negativos, indicando que ocorreu lise celular e liberação de toxinas durante a floculação.

Similarmente, estudos realizados por Lam *et al.* (1995) com a adição de elevadas doses (200mg/L) de sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) a culturas de *Microcystis aeruginosa* resultou em um pequeno acréscimo de microcistina-LR extracelular, sugerindo que os íons de alumínio podem causar a lise das células, mas em menor extensão quando comparado aos tratamentos que utilizam outros produtos químicos como Reglone A, hipoclorito de sódio (NaOCl), permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) ou Simazina.

Por outro lado, Chow *et al.* (1998 e 1999), avaliando os efeitos dos processos de tratamento convencional utilizando *Microcystis aeruginosa*, sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes, confirmaram a remoção de células da cianobactéria intactas, sem ocorrência de lise celular e, portanto, sem nenhum adicional de microcistinas na água final.

Nas amostras da água de estudo contendo as células de *Microcystis aeruginosa* foram adicionados os coagulantes em dosagem ótima (30 mg/L de cloreto férrico e 4,8 mg/L de alumínio para o sulfato de alumínio) e metade da dosagem ótima (15 mg/L de cloreto férrico e 2,4 mg/L de alumínio para o sulfato de alumínio), e comparados com amostras de controle (sem adição de coagulante). O número total de células para as três séries de experimentos (controle, dosagem ótima e meia dosagem), tanto com cloreto férrico quanto com sulfato de alumínio, aumentou com o tempo do experimento (24 horas), indicando aumento da população da cianobactérias durante o período experimental. Os autores observaram que a concentração de microcistina-LR por células diminuiu durante o experimento, indicando que a adição de sulfato de alumínio e de cloreto férrico não causou danos às células viáveis, mantendo a integridade de sua membrana.

Investigações realizadas por Schmidt *et al.* (2002) vão ao encontro dos trabalhos de Chow e colaboradores, indicando que sistemas ótimos de coagulação, floculação e filtração direta promovem a remoção de cianobactérias da água a níveis seguros para seu consumo, mesmo quando ocorre um acréscimo do número de células na água bruta, sem provocar aumento da concentração de microcistinas dissolvidas.

Em estudo mais aprofundado, Drikas *et al.* (2001) analisaram o comportamento do armazenamento do lodo de unidades de decantação do tratamento convencional durante quatorze dias. Utilizando *Microcystis aeruginosa* e sulfato de alumínio como coagulante, a concentração da microcistinas extracelulares era inicialmente zero, aumentando até o segundo dia, quando a concentração extracelular era essencialmente equivalente a concentração total de microcistinas. Este aumento sugere a completa ruptura das células e liberação de toxinas em apenas dois dias de experimento. Depois de cinco dias, a concentração de microcistinas totais e extracelulares diminuiu, indicando sua degradação.

Os resultados dos experimentos de Drikas sugerem que há risco de contaminação da água clarificada (sobrenadante dos decantadores) em função da permanência do lodo em contato



com essa água. Nesse sentido, o uso da flotação em comparação com a sedimentação pode apresentar vantagens, uma vez que o lodo flotado é removido com maior frequência que o lodo sedimentado.

Na mesma linha de pensamento, para minimizar o risco das células retidas no meio filtrante se romperem, deve-se otimizar a retro-lavagem dos filtros, evitando longas carreiras de filtração.

A flotação é reconhecida como sendo um processo efetivo para remoção de algas (Edzwald e Wingler, 1990; Vlaski *et al.*, 1996b; Lacerda, 1997; Lobato *et al.*, 1997; Marques *et al.*, 1999; Centurione Filho e Di Bernardo, 2000 e 2002; Pinto Filho e Brandão, 2001), indicando sua aplicabilidade também na remoção de cianobactérias. Entretanto, na literatura existem poucos trabalhos que relatam experimentos em que a flotação é aplicada especificamente na remoção de cianobactérias, e, em nenhum deles a remoção de cianotoxinas dissolvidas é avaliada.

A Figura 3.7 apresenta o diagrama de seleção para o processo de clarificação proposto por Janssens e Buekens (1993). Observa-se que para águas com baixa turbidez e concentração de clorofila-a elevada, indicativo de elevada biomassa algácea, o tratamento mais recomendado é a flotação por ar dissolvido (FAD). Segundo Kawamura (2000), águas com turbidez de até 50 UT são tratadas facilmente por FAD, sendo possível suportar valores de até 100 UT por um período de tempo curto.

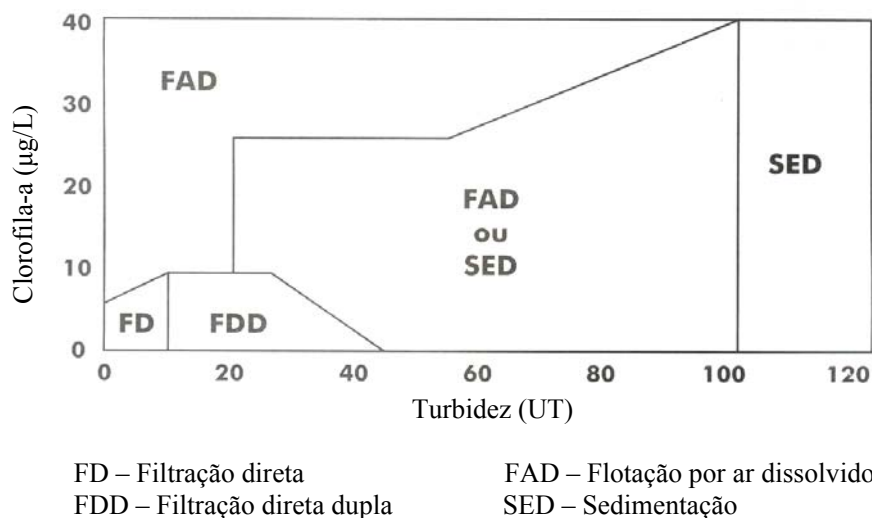


Figura 3.7 – Diagrama de seleção de processo de tratamento (Janssens e Buekens, 1993).

Segundo Lobato *et al.* (1997), um dos primeiros exemplos de utilização da FAD no tratamento de água de abastecimento no Brasil é a ETA de Mantenópolis, no Espírito Santo. Nessa ETA, o decantador de alta taxa que não apresentava uma eficiência satisfatória na clarificação de águas nos períodos chuvosos, nos quais a água afluenta apresentava elevados teores de algas em suspensão, além de cor, turbidez, ferro total e manganês, foi substituído por um flotação por ar dissolvido, que estabeleceu a eficiência do tratamento, produzindo água dentro dos padrões de qualidade.

Embora reconhecida como o processo mais indicado para o tratamento de águas com presença de algas, Vlaski *et al.* (1996a), em experimentos de bancada com *Microcystis aeruginosa*, obtiveram resultados em que a sedimentação apresentou uma remoção de algas superior à da flotação, 87% e 71%, respectivamente, considerando condições ótimas de coagulação utilizando um sal de ferro como coagulante. Kaur *et al.* (1994) também não obtiveram resultados satisfatórios em uma unidade de FAD em uma estação piloto para tratamento de água contendo cianobactérias do gênero *Oscillatoria*. Entretanto, Edzwald e Wingler (1990), utilizando culturas de uma clorofícea (*Chlorella vulgaris*) e de uma diatomácea (*Cyclotella*), obtiveram melhor desempenho na remoção de turbidez e de microalgas por FAD (99% a 99,9%) do que por sedimentação (90% a 99%), principalmente em baixas temperaturas, devido à viscosidade da água. Em relação à remoção de matéria orgânica dissolvida, não houve diferença entre os dois processos em função de a remoção estar associada à mudança de estado da matéria solúvel para particulada, realizado pela coagulação.

De acordo com os resultados dos experimentos em escala de bancada realizados por Oliveira (2005), a flotação promoveu maior remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* que a sedimentação, atingindo, respectivamente, 90% e 80% de remoção de clorofila-a na dosagem ótima de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 5,5. A taxa de aplicação superficial de 72 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia da FAD era 10 vezes superior a da sedimentação. Entretanto, verificou-se que mesmo para condições ótimas de coagulação, o residual de clorofila-a continuava elevado, uma vez que a água de estudo continha cerca de 10<sup>6</sup> células/mL com valores iniciais de clorofila-a em torno de 250 µg/L, podendo comprometer o desempenho do filtro. Em relação à matéria orgânica dissolvida, os melhores resultados foram em torno de 35% de remoção de CODNP para os experimentos com pH de coagulação de 6,5.

Nos experimentos realizados por Teixeira e Rosa (2006), o processo de FAD seguido da nanofiltração mostrou-se um tratamento eficiente para remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas, garantindo remoção de 100% de clorofila-a e das microcistinas associadas, além de um excelente controle da turbidez e da formação de SPD. As eficiências de remoções obtidas com o uso da FAD somente, também foram elevadas (cerca de 80% para turbidez, 90% para clorofila-a e 85% para microcistinas intracelulares). Entretanto, a realização do experimento com pH de coagulação de 5,6 resultou em efeito negativo sobre a estabilidade das células de cianobactérias, já que houve liberação de toxinas para água, o que não foi observado com uso do pH de coagulação de 7,7. Os autores relatam também maiores eficiências de remoção de turbidez e clorofila-a com o aumento da dosagem de coagulante policloreto de alumínio de 1 para 7 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, quando pH de coagulação de 7,7 era adotado.

### **3.5.2 – Outros processos**

Em função da limitada remoção de cianotoxinas dissolvidas nos tratamentos com uso de coagulantes, tem-se buscado combinar esse tipo de tratamento com outras técnicas, como a adsorção em carvão ativado e a oxidação.

No tratamento de água, o carvão ativado em pó (CAP) pode ser adicionado quando necessário, de forma intermitente, e em dosagens variadas, ao passo que o carvão ativado granular (CAG) é de uso contínuo, podendo ser mais caro, entretanto mais efetivo e seguro na remoção de compostos orgânicos solúveis. Em condições de elevada concentração de toxinas, o uso do CAP por período prolongado pode não ser a melhor opção em função do custo (Newcombe e Nicholson, 2004).

CAG e CAP foram considerados eficientes na remoção de microcistina-LR dissolvida por Hart *et al.* (1998) e Schmidt *et al.* (2002), respectivamente. Entretanto, um problema relatado na adsorção é o carvão se tornar saturado pela MON presente na água, permitindo o traspasse de toxinas (Kuiper-Goodman *et al.*, 1994; Yoo *et al.*, 1995). Os filtros de CAG têm limitado tempo de vida para adsorção de cianobactérias, entretanto, podem apresentar grande potencial para biodegradar cianotoxinas (Newcombe e Nicholson, 2004).

Donati *et al.* (1994) avaliaram diferentes CAPs e relataram que a adsorção de microcistina-LR depende do tamanho relativo das moléculas da toxina e dos poros do carvão (volume de mesoporos). Dentre os carvões estudados, eles concluíram que o derivado da madeira foi o mais eficiente adsorvente por apresentar maior volume de microporos e mesoporos. De acordo com Pendleton *et al.* (2001), o principal critério para seleção do adsorvente é a combinação do volume de microporos secundários (0,7 a 1,6 nm) e de mesoporos do carvão, em função da microcistina-LR ser orientada para ser adsorvida nos microporos secundários.

A dosagem de CAP aplicada depende da concentração de MON, e é normalmente superior à aplicada para remoção de sabor e odor. O tipo de carvão a ser selecionado deve se mostrar efetivo para adsorver a toxina específica (Cook *et al.*, 2001). Newcombe e Nicholson (2004) afirmaram que o CAP pode ser eficiente na remoção de todas as toxinas, desde que seja utilizado o carvão e a dosagem adequada.

Segundo Hoeger *et al.* (2004b), CAG e CAP apresentaram-se muito eficientes para eliminar saxitoxinas. Entretanto, cada variante das saxitoxinas foi adsorvida em diferentes graus. A ordem decrescente de eficiência na adsorção de saxitoxinas é geralmente saxitoxina > goniautoxina > C-toxina, enquanto a ordem de tamanho dos compostos é saxitoxina < goniautoxina < C-toxina (Newcombe e Nicholson, 2002). Ou seja, os compostos de menor tamanho tendem a ser mais adsorvidos pelo carvão ativado.

Nos filtros de CAG é possível o desenvolvimento de biofilmes que podem metabolizar compostos orgânicos. Nesse tipo de filtro ocorrem processos de adsorção e de degradação. Segundo Hoeger *et al.* (2004a), a biodegradação de microcistinas pelo biofilme parece não ocorrer e a habilidade do CAG adsorver toxina pode ser prejudicada. Entretanto, Drikas (1994) atribui a superior remoção de microcistinas obtida em filtros de CAG à atividade biológica. Similarmente, Hrudey *et al.* (1999) constataram que quando a atividade biológica é estabelecida, o CAG promove uma remoção de microcistina-LR elevada em 15 minutos de tempo de contato, tempo esse menor do que o necessário no filtro de CAG sem desenvolvimento do biofilme.

O tratamento de água utilizando oxidantes químicos tem como objetivos a remoção de cor, o controle de odor, a melhora da coagulação e da floculação, a oxidação de ferro e de

manganês, a desinfecção, o controle do crescimento de biofilme. Os oxidantes mais comumente utilizados são cloro, cloraminas, ozônio, dióxido de cloro e permanganato de potássio.

A pré-oxidação pode ser problemática se a dosagem do oxidante aplicada for capaz de promover a lise das células de cianobactérias, mas não o suficientemente elevada para destruir as toxinas (Hart *et al.*, 1998; Yoo *et al.*, 1995). Entretanto, uma vez removidas as células de cianobactérias da água, as cianotoxinas dissolvidas são susceptíveis à oxidação com dosagens de oxidante utilizadas normalmente para desinfecção (pós-oxidação).

A ozonização é considerada um método muito efetivo para a destruição rápida de toxinas (Carmichael, 1992a; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994). Himberg *et al.* (1989), Keijola *et al.* (1988) e Hart *et al.* (1998) a consideram o método mais eficiente na destruição de microcistinas intracelulares e extracelulares. A maior limitação do processo está relacionada à elevada concentração de ozônio, uma vez que a dosagem aplicada deve ser suficiente para degradar outras substâncias presentes na água (COD) além das toxinas (Hrudey *et al.*, 1999). Por isso, a pós-ozonização pode ser uma melhor alternativa para a remoção de toxinas, porque a capacidade de oxidação seria usada apenas pelas toxinas, e não por reações secundárias com outra matéria orgânica e inorgânica presente na água bruta (Keijola *et al.*, 1988; Hart *et al.*, 1998).

A ozonização é considerada por Himberg *et al.* (1989) mais vantajosa em relação à cloração, pois a concentração de ozônio aplicada para promover uma efetiva remoção de toxinas é relativamente baixa em comparação à concentração de cloro necessária. A aplicação de elevadas doses de cloro em águas com grande conteúdo orgânico gera problemas como formação de THM e outros halogênios orgânicos.

Nicholson *et al.* (1994) consideram que a cloração é eficiente na destruição de toxinas se a quantidade de cloro adicionada for suficiente. As hepatotoxinas são destruídas sob certas condições, como presença de no mínimo 0,5 mg/L de cloro residual livre após 30 minutos de tempo de contato, e dependem do valor do pH. Os autores concluíram que o valor do pH deve estar abaixo de 8 para garantir a destruição das hepatotoxinas. Yoo *et al.* (1995) ressaltam que resultados insatisfatórios da cloração envolvem doses inadequadas de cloro para atingir a quantidade necessária de residual livre ou operação realizada com elevado

valor de pH. Nos processos que envolvem cloração, a eficiência é afetada pelo nível de matéria orgânica presente na água e sua demanda de cloro.

Segundo Newcombe e Nicholson (2002 e 2004), a cloração e a ozonização são processos eficientes para destruição de microcistinas em águas, entretanto, não se mostraram técnicas indicadas para remoção de saxitoxinas, exceto a cloração em pH elevado. Uma elevada remoção de saxitoxinas foi possível com pH igual a 9, residual de 0,5 mg/L de cloro livre depois de 30 minutos de tempo de contato. Importante destacar que Nicholson *et al.* (1994) obtiveram os piores resultados para remoção de microcistinas com valores de pH acima de 8.

Hart *et al.* (1998) afirmaram que a oxidação com permanganato de potássio em dosagens de 2 mg/L é um dos processos mais eficientes na remoção de microcistina-LR. Hrudey *et al.* (1999) obtiveram remoção de 95% de microcistina-LR em 30 minutos com doses de 1,0 mg/L de permanganato de potássio, entretanto, esta remoção é diminuída na presença de células vivas intactas de cianobactérias, sugerindo que o permanganato não é capaz de penetrar ou romper as células, portanto, incapaz de entrar em contato com as toxinas. Contraditoriamente, Lam *et al.* (1995) reportaram que o permanganato de potássio causou a lise de algumas células de *Microcystis aeruginosa* e liberação de microcistina-LR. Experimentos realizados por Schmidt *et al.* (2002) com aplicação de permanganato de potássio na pré-oxidação, confirmaram o proposto por Lam *et al.* (1995), e não resultaram em nenhuma degradação de toxina extracelular.

Segundo Hart *et al.* (1998) e Nicholson *et al.* (1994), os outros agentes oxidantes, incluindo peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e cloraminas, não têm efeito significativo de oxidação de toxinas.

Atualmente, existem várias pesquisas utilizando outros processos para remoção de cianotoxinas, como a filtração em membranas. Dentre os processos em estudo, a filtração lenta é considerada um dos mais promissores tanto para remoção de células viáveis de cianobactérias quanto de cianotoxinas.

Mouchet e Bonnelye (1998) reportaram uma remoção de 99% de células de microalgas utilizando filtração lenta. Keijola *et al.* (1988) avaliaram o desempenho de filtros lentos de

areia em escala de laboratório e obtiveram remoção de microcistinas superior a 80%. Os autores destacaram que o processo físico de filtração não é capaz de promover esses níveis de remoção de toxinas extracelular, portanto, os resultados sugerem que os filtros lentos apresentaram pelo menos o mecanismo de bioadsorção, e talvez alguma capacidade de biodegradação.

Altas concentrações de algas ou cianobactérias na água bruta podem levar a uma rápida colmatação dos filtros, exigindo a remoção da camada biológica superficial, que reduz temporariamente a eficiência de retenção de substâncias orgânicas dissolvidas, inclusive cianotoxinas. O problema da colmatação dos filtros pode ser amenizado adotando-se uma etapa de pré-tratamento da água, que pode ser a pré-ozonização, a pré-filtração em pedregulho com ou sem adição de coagulante, a adição de uma camada de CAG no filtro lento (filtro sanduíche).

Sá (2002) obteve remoção de células de *Microcystis aeruginosa* superior a 99%, quando a taxa de filtração aplicada foi igual ou inferior a 3 m/d, e de microcistinas extracelulares superior a 98%, quando a toxina já se encontrava dissolvida na água bruta. Os mesmos experimentos mostraram que houve traspasse de células, em função da concentração destas na água bruta e da taxa de filtração empregada.

Arantes (2004) conseguiu remoção superior a 98% de células de *Cylindrospermopsis raciborskii*, quando foi empregada uma taxa de filtração de 3 e 2 m/d, e não foi detectada presença de saxitoxinas dissolvida na água filtrada. Além disso, os resultados obtidos pelo autor não sugeriram ocorrência de traspasse de células, contrariando o estudo de Sá (2004). Essa divergência pode estar associada às diferenças de dimensões e formas das cianobactérias estudadas por cada autor.

Os resultados dos trabalhos de Sá e Brandão (2006) indicaram que a eficiência de remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas dissolvidas da água por meio de filtração lenta em areia estão associadas à características do leito filtrante (tamanho efetivo da areia e profundidade do leito), entretanto, a taxa de filtração aplicada não afetou significativamente a eficiência do filtro. Segundo os autores, o grau de maturação do filtro e sua aclimação à toxina são os fatores que exercem maior influência na eficiência do tratamento de água contendo microcistinas dissolvidas.

Dentre os processos apresentados, observa-se que os processos que envolvem coagulação química não são eficientes na remoção de cianotoxinas, entretanto, a adsorção em carvão ativado, a ozonização e a filtração lenta mostraram-se capazes em removê-las.



## 4 – METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Águas (LAA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB.

Foram realizados estudos em escala de bancada em duas etapas distintas: uma referente aos experimentos em que se utilizou o sulfato de alumínio como coagulante, e outra, o cloreto férrico. Cada etapa foi dividida em três fases: ensaios de coagulação/floculação/flotação para construção do diagrama de coagulação para remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção tanto de células de *Microcystis aeruginosa* como de microcistinas e ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção de microcistinas.

A primeira fase do trabalho forneceu subsídios para definição dos valores de pH de coagulação adotados na segunda e terceira fases, onde foram realizados ensaios de coagulação melhorada e de coagulação convencional.

### 4.1 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

#### 4.1.1 – Materiais

Os principais materiais utilizados nos experimentos foram:

- células de cianobactérias: *Microcystis aeruginosa*, cepa NPLJ-4, produtora de microcistinas, fornecidas pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ;
- água base: proveniente do lago Paranoá, Brasília-DF, escolhida devido à presença de sais que lhe conferem capacidade tampão, que facilitou os ensaios e forneceu ao experimento características próximas aos corpos d'água superficiais reais sujeitos à floração de algas;
- coagulantes: sulfato de alumínio e cloreto férrico, por serem os mais comumente utilizados nas estações de tratamento de água do Brasil.

#### 4.1.2 – Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram:

- Floteste - utilizado para realização de ensaio de coagulação/floculação/flotação;
- Leitora para ELISA (Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay) BIO-RAD 550 para leitura da placa - utilizada para determinação de microcistinas;
- Microscópio óptico Leica modelo DM LB2 - utilizado junto com a câmara Neubauer para quantificação de células de *Microcystis aeruginosa*.

O floteste utilizado é composto por uma câmara de pressurização, conjunto motor-agitador do teste de jarros, três jarros em acrílico transparente com dimensões de 115 x 115 mm, cada um com capacidade para 2 L.

A diferença entre estes jarros e os utilizados para teste de jarros convencional é a base, que foi alterada para permitir a introdução e a distribuição uniforme de água saturada com ar, e consiste de uma placa contendo 121 orifícios de 2 mm uniformemente distribuídos, assentada a 5 mm da placa de fundo do jarro. A amostra clarificada é coletada em um ponto a 12 cm de altura acima da base do jarro.

A câmara de pressurização funciona como unidade de saturação e os jarros como unidades de coagulação, floculação e flotação. A câmara de pressurização é dotada de uma válvula reguladora de pressão com filtro de ar, manômetro, para medir a pressão interna, dispositivo de segurança e registro de agulha, para controlar a pressão. A saturação da água ocorre por meio da injeção de ar comprimido fornecido por um compressor. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o equipamento utilizado no floteste, o jarro específico para flotação e a câmara de pressurização.



Figura 4.1 – Equipamento Floteste.

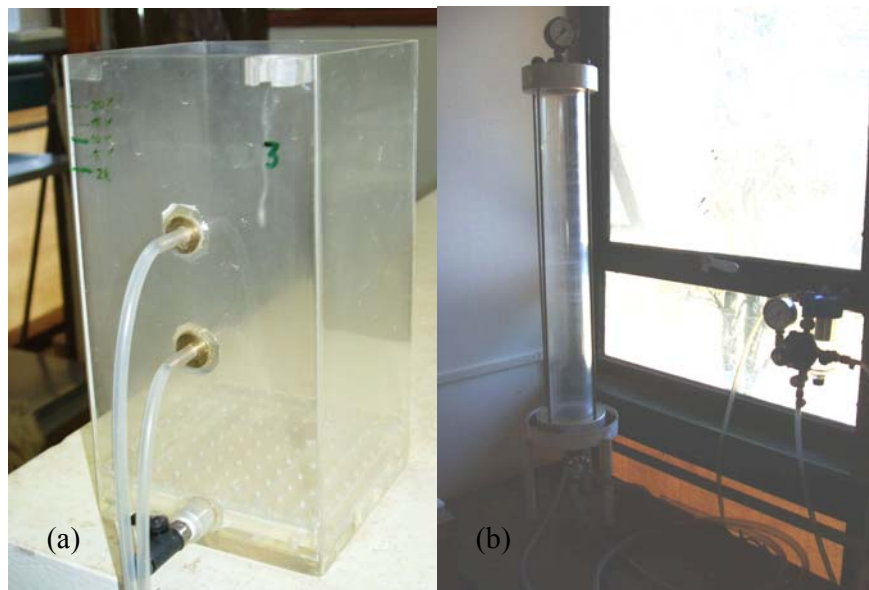


Figura 4.2 – (a) Jarro de flotação; (b) Câmara de pressurização.

#### 4.1.3 – Métodos

Os parâmetros analisados durante o experimento foram turbidez, alcalinidade, absorvância ao ultravioleta específico, clorofila-a, pH, contagem de células de *Microcystis aeruginosa*, concentração de microcistinas nas formas total e extracelular, alumínio e ferro residual, além do monitoramento da temperatura. A Tabela 4.1 resume os parâmetros e seus respectivos métodos e equipamentos utilizados.

Tabela 4.1 – Métodos de análise adotados.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>
Turbidez (UT)	Nefelométrico	Turbidímetro HACH/2100AN
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Titulométrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,02M)	Titulador TITREX 2000
pH	Potenciométrico	pHmetro ORION/Model 310
Carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP)	Oxidação catalítica a 680°C e detecção em infravermelho próximo	Analizador de COT Shimadzu modelo TOC – 5000A
Absorbância ao ultravioleta específico (AUVE)	Absorbância ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	Espectrofotômetro HACH/DR4000
Clorofila-a ( $\mu\text{g/L}$ )	Extração em clorofórmio-metanol com medição de absorbância em $\lambda=665 \text{ nm}$ e $\lambda=750 \text{ nm}$	Espectrofotômetro HACH/DR4000
Contagem de células de cianobactérias	Contagem em microscópio ótico utilizando câmara Neubauer	Microscópio ótico Leica
Microcistinas ( $\mu\text{g/L}$ )	Imuno-químico	Kit ELISA - Envirologix® Espectrofotômetro BIO-RAD 550
Alumínio	Colorimétrico – ECR método n° 8326 - Hach	Espectrofotômetro HACH/DR2010
Ferro	Colorimétrico – Fenantrolina método n° 8008 - Hach	Espectrofotômetro HACH/DR2010

#### 4.1.3.1 – Carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP)

O carbono orgânico dissolvido não purgável presente nas amostras era determinado utilizando o analisador de COT da marca Shimadzu, modelo 5000A, cujo procedimento analítico é baseado na combustão da amostra sob temperatura de 680°C na presença de um catalisador (platina), produzindo CO<sub>2</sub>. Esse CO<sub>2</sub> é detectado por um detector operando na

região do infravermelho e o carbono orgânico era quantificado com o auxílio de uma curva de calibração.

Primeiramente, a amostra a ser analisada era filtrada em membrana de microfibras de vidro de 1 µm de retenção e, em seguida, em membrana de 0,45 µm de retenção (membrana HA em éster de celulose, Millipore). Para preservar a amostra, que era analisada posteriormente, era necessário que a mesma fosse acidificada com HCl até que seu pH atingisse um valor inferior a 2, eliminando o carbono inorgânico presente, convertendo-o a CO<sub>2</sub>. A amostra era conservada em frasco âmbar, sob refrigeração a 4°C até ser analisada.

No início da análise pelo equipamento, o CO<sub>2</sub> presente na amostra era purgado por meio de borbulhamento com ar sintético (White Martins®, 5.0 emissão) por aproximadamente três minutos. Com esse procedimento era purgado também as frações voláteis do carbono orgânico. Na análise propriamente dita, eram realizadas três injeções da amostra, e o resultado final da concentração de CODNP era obtido por meio da média entre os valores de cada injeção da amostra.

#### 4.1.3.2 – Clorofila-a

O procedimento adotado para analisar a clorofila-a foi proposto por Wood (1985), onde o pigmento é extraído utilizando uma solução de clorofórmio-metanol 2:1.

A amostra era filtrada em filtro de microfibras de vidro de 1 µm de retenção. As células de algas e cianobactérias com tamanho superior a esse ficavam retidas no filtro, que era deixado em repouso por 24 horas na geladeira, juntamente com sílica para reduzir a umidade, para depois ser imerso em 10 mL de solução de clorofórmio-metanol. O conjunto de filtro e solução era mantido em ambiente escuro por quatro horas para extração de clorofila-a. Após esse intervalo de tempo, a absorbância do extrato era medida em dois comprimentos de onda, 665 nm e 750 nm, utilizando-se espectrofotômetro HACH/DR4000. A concentração de clorofila-a é obtida utilizando a Equação 4.1.

$$\text{Clorofila} - a (\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{P(A_{665} - A_{750}) \times F \times V}{S \times PL} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde:

$P = 13,2 \text{ mg.cm/L}$  = constante de proporcionalidade;

$A_{665}$  e  $A_{750}$  = valores da absorvância do extrato medidos nos comprimentos de onda de 665 nm e 750 nm, respectivamente;

$F = 1000 \text{ } \mu\text{g/mg}$  = fator de correção de unidades;

$V$  = volume da solução de clorofórmio-metanol utilizada na extração, em mL;

$S$  = volume de amostra filtrada, em mL;

$PL$  = caminho ótico da cubeta, em cm.

#### 4.1.3.3 – Microcistinas

O método utilizado para análise de microcistinas foi o ELISA, por ser reconhecido como um método de detecção confiável, de fácil execução e de limite de detecção baixo,  $0,16 \mu\text{g/L}$  a  $2,5 \mu\text{g/L}$  (Harada *et al.*, 1999).

No mercado existem vários tipos de *kits* ELISA, neste trabalho foi utilizado *kit* ELISA quantitativo da marca Envirologix®, contendo placa com 96 poços. Utilizou-se para leitura da placa o espectrofotômetro BIO-RAD 550. A Figura 4.3 mostra os componentes do *kit* Elisa utilizado.

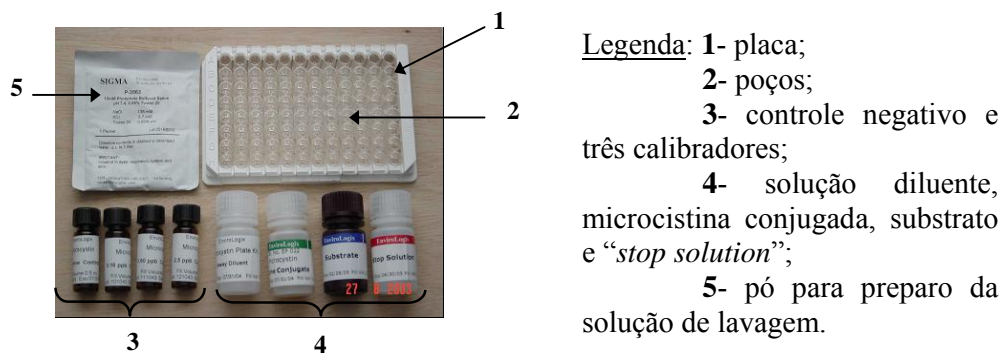


Figura 4.3 – Apresentação dos componentes do *kit* ELISA Envirologix®.

Em cada poço da placa do *kit* ELISA existe um número definido de anticorpos, que inicialmente são ativados com a solução diluente. É adicionado, em poços distintos, o controle negativo (CN), o calibrador 1 ( $0,16 \text{ ppb}$ ), o calibrador 2 ( $0,6 \text{ ppb}$ ), o calibrador 3 ( $2,5 \text{ ppb}$ ) e as respectivas amostras. As amostras que continham mais microcistinas que o limite superior eram diluídas. Nesse momento, as moléculas de microcistinas são ligadas aos anticorpos presentes nos poços. Em seguida, adiciona-se à mistura o conjugado

contendo microcistinas ligada a uma enzima “marcada”. As microcistinas do conjugado se ligam aos anticorpos que se encontram livres, ou seja, aqueles que não foram ligados às microcistinas da amostra.

A placa é lavada com a solução de PBS para que o restante da solução de microcistinas conjugadas seja eliminado dos poços. Finalmente, adiciona-se o substrato que permite o desenvolvimento da coloração característica das enzimas “marcadas” presentes na placa e, lê-se a intensidade da coloração (densidade ótica) de cada poço da placa no espectrofotômetro. A Figura 4.4 ilustra o esquema de funcionamento do *kit* ELISA Enviroligix®.

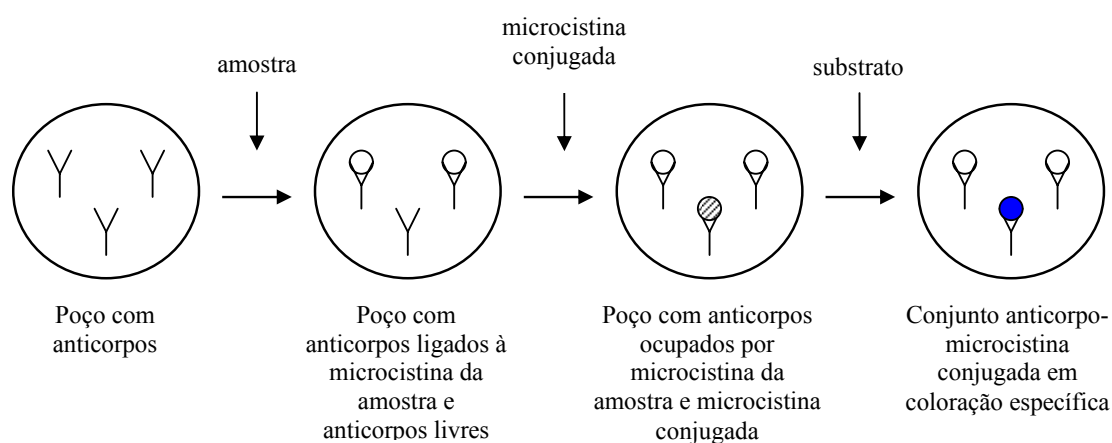


Figura 4.4 – Esquema de funcionamento do *kit* ELISA Enviroligix®.

Quanto maior a intensidade da coloração, menor é a concentração de microcistinas na amostra. O valor numérico da concentração é calculado a partir da curva de calibração construída com os calibradores 1, 2 e 3.

Para determinação das microcistinas, as amostras destinadas à análise eram filtradas em membrana de microfibras de vidro com retenção de 1  $\mu\text{m}$ . O material filtrado, que corresponde à parcela extracelular, era diretamente analisado nos *kits* ELISA (exceção de valores muito elevados que exigiam diluição para se enquadrar na faixa da curva de calibração).

A concentração das microcistinas intracelulares foi obtida por meio da diferença entre os valores de microcistinas totais e microcistinas dissolvidas. A determinação da

concentração da microcistinas totais era feita a partir de uma amostra na qual se promovia a lise celular, realizando o procedimento de gelo/degelo da amostra por três vezes. Após separação dos fragmentos de células, fazia-se a leitura diretamente em kit ELISA. Nesse caso, era importante que as amostras para quantificação das microcistinas totais e extracelulares fossem retiradas de um mesmo volume de água.

#### 4.1.3.4 – Outros métodos

Os métodos para determinação da turbidez, alcalinidade e pH seguiram a recomendação do *Standard Methods* (APHA, AWWA e WPCF, 1999).

A absorbância ao ultravioleta específico (AUVE) era medida diretamente no espectrofotômetro HACH/DR4000 no comprimento de onda de 254 nm.

A contagem de células de *Microcystis aeruginosa* era realizada por meio do microscópio óptico Leica em uma câmara Neubauer, onde eram contadas as células existentes em quatro quadrantes de duas áreas distintas. Dos valores obtidos nas duas áreas, calculava-se a média, que era dividida por 4, e esse valor, multiplicado por  $10^4$  células/mL (fator de volume), e, se a amostra fosse previamente diluída, também multiplicava-se o valor obtido pelo fator de diluição (Tavares e Rocha, 2001).

Os métodos utilizados para determinação do alumínio e do ferro residual estão descritos no manual do espectrofotômetro *Hach DR2010*. Para determinação do alumínio foi adotado o método 8326, que consiste na aplicação do *Eriochrome cyanine R* (ECR) que se combina com o alumínio presente na amostra, produzindo uma coloração laranja-avermelhado. A intensidade da cor é proporcional à concentração de alumínio. Para determinação do ferro total foi adotado o método 8008, onde o reagente *FerroVer* reage com todas as formas solúveis do ferro e com a maioria das insolúveis para produzir ferro ferroso solúvel, que reage com a 1,10-fenantrolina presente no reagente para formar uma cor alaranjada na proporção da concentração de ferro.



## **4.2 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.2.1 – Cultivo de células**

As células de *Microcystis aeruginosa* (cepa NPLJ-4) eram cultivadas em uma sala mantida sob condições de máxima assepsia, temperatura controlada em torno de 24°C, foto-período de 12 horas. Dependendo do volume de cultivo, era necessária aeração contínua para conservar as células em suspensão. O cultivo era unialgal em meio de cultura ASM-1, composto apenas por substâncias inorgânicas.

As microcistinas eram obtidas submetendo o concentrado de células de *Microcystis aeruginosa* ao processo de gelo/degelo por três vezes consecutivas. Dessa forma, rompiam-se as células, liberando a toxina e outros compostos orgânicos intracelulares para a água.

### **4.2.2 – Água de estudo**

Foram utilizadas três diferentes águas de estudo:

- AE1.1: água do lago Paranoá inoculada com células de *Microcystis aeruginosa*;
- AE1.2: água do lago Paranoá inoculada com células de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas;
- AE1.3: água do lago Paranoá contaminada com material de lise celular, incluindo microcistinas dissolvidas.

Para preparação da água de estudo, era realizada uma filtração em rede de plâncton da água proveniente do lago Paranoá, para que fossem removidas algas e outras impurezas em suspensão. A água base era então caracterizada quanto à turbidez, alcalinidade, valor do pH e clorofila-a.

Para a água de estudo AE1.1, eram inoculadas células de *Microcystis aeruginosa* em uma concentração que simulasse a de uma floração à água base. Essa água de estudo era caracterizada quanto aos parâmetros pH, turbidez, CODNP, AUVE, clorofila-a, contagem de células de cianobactérias.

A água de estudo AE1.2 é similar à água de estudo AE1.1, porém também era adicionada a parcela de microcistinas dissolvidas. Além dos mesmos parâmetros que caracterizavam a água de estudo 1.1, também era medida a concentração de microcistinas totais e extracelulares para essa água de estudo.

A água de estudo AE1.3 era constituída da água base e de microcistinas dissolvidas, sendo monitorada quanto ao pH, turbidez, CODNP, AUVÉ, clorofila-a e concentração de microcistinas extracelulares.

A situação ideal é que a concentração de células fosse igual nas águas de estudo, para facilitar a comparação entre os resultados. A concentração de células de *Microcystis aeruginosa* era da ordem de  $10^6$  células/mL, simulando uma situação de floração. A concentração de toxinas era correspondente à lise de  $10^6$  células/mL, ficando entre 100 e 200µg/L de microcistinas.

#### **4.2.3 – Ensaios de coagulação/floculação/flotação**

Foram realizados estudos em escala de bancada em duas etapas: uma referente aos experimentos com sulfato de alumínio anidro como coagulante, e outra, ao cloreto férrico. Cada uma das duas etapas foi dividida em três fases:

- Fase 1: ensaios de coagulação/floculação/flotação para construção do diagrama de coagulação para remoção de células de *Microcystis aeruginosa* utilizando água de estudo AE1.1;
- Fase 2: ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas dissolvidas com água de estudo AE1.2 utilizando valores de pH de coagulação característicos da coagulação melhorada e da convencional;
- Fase 3: ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção de microcistinas dissolvidas com água de estudo AE1.3 utilizando valores de pH de coagulação característicos da coagulação melhorada e da convencional.

A flotação foi selecionada nesse trabalho como método de separação por se mostrar efetiva em águas de baixa turbidez mineral e elevada concentração de algas (Janssens e Buekens,

1993). O trabalho recentemente desenvolvido por Oliveira (2005) com células de *Cylindrospermopsis raciborskii* confirmou essa tendência.

Para evitar a contaminação do meio ambiente pelas células de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas utilizadas no experimento, após o término das atividades experimentais diárias, o resíduo gerado era oxidado utilizando-se cloro livre em dosagem suficiente para promover a morte das células da cianobactéria e a oxidação da toxina liberada.

4.2.3.1 – Etapa 1 - Ensaio referentes à remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas utilizando sulfato de alumínio

- Fase 1 - Ensaio de coagulação/floculação/flotação para construção do diagrama de coagulação de células de *Microcystis aeruginosa*

Essa fase teve como objetivo a construção do diagrama de coagulação do sulfato de alumínio para avaliar a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* utilizando a flotação como processo de separação.

Os ensaios foram realizados utilizando equipamentos de floteste (teste de jarros que simula os processos de coagulação/floculação/flotação) com água de estudo AE1.1, de forma que a toxina presente encontra-se na fração particulada (intracelular).

Os ensaios de coagulação foram executados variando-se o valor do pH de coagulação entre 4,5 e 7 (4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7), e a dosagem do sulfato de alumínio entre 0 e 60 mg/L, buscando uma faixa ampla de pH e de dosagem capaz de cobrir desde à coagulação melhorada até à coagulação convencional. Essa faixa de dosagem foi proposta com base nos experimentos realizados por Oliveira (2005), que tinha dosagem máxima de 30 mg/L do coagulante. Os ensaios foram realizados variando-se a dosagem do coagulante de 4 em 4 mg/L devido à limitação experimental imposta pelo volume de cultivo necessário para preparar a água de estudo. Para controlar o pH de coagulação, foi utilizado acidificante, ácido clorídrico, ou alcalinizante, bicarbonato de sódio.

Os parâmetros operacionais que foram utilizados nos ensaios de coagulação foram indicados pela equipe do tema 1 do Prosab Edital 4, que trabalha no tema de remoção de cianobactérias e cianotoxinas, a saber:

- mistura rápida: gradiente de velocidade =  $800 \text{ s}^{-1}$   
tempo de detenção = 30 s
- floculação: gradiente de velocidade =  $50 \text{ s}^{-1}$   
tempo de detenção = 15 min
- flotação: velocidade de flotação =  $144 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  (10 cm/min) e  
 $72 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  (5 cm/min)  
pressão na câmara de saturação = 5 atm = 500 KPa  
tempo de saturação = 10 min  
taxa de recirculação = 10%

Para cada par de valores de pH de coagulação e dosagem de coagulante, era feita a avaliação da eficiência do processo de remoção de células de cianobactérias por meio dos parâmetros turbidez e clorofila-a medidos na amostra clarificada pela flotação. Com os dados obtidos, foi construído o diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e selecionados dois valores de pH, um referente à região da coagulação melhorada, e outro, da coagulação convencional, que foram testados nas fases experimentais seguintes.

- Fase 2 - Ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas

Nessa fase, o objetivo foi avaliar a influência do valor do pH de coagulação, considerando valores associados à coagulação melhorada e à convencional, na eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas dissolvidas.

Os ensaios de coagulação foram realizados utilizando a água de estudo AE1.2. O valor de pH de coagulação correspondente à coagulação melhorada foi igual a 5, e outro correspondente à coagulação convencional, igual a 7, baseados nos resultados obtidos na fase anterior. A faixa de dosagem de sulfato de alumínio utilizada foi a mesma da fase anterior, de 0 a 60 mg/L, variada em intervalos de 4 em 4 mg/L de coagulante.

O equipamento floteste e os parâmetros operacionais utilizados nessa fase foram os mesmos da fase anterior.

Para avaliar a eficiência do processo de tratamento em cada situação estudada (coagulação melhorada e coagulação convencional), foram medidos turbidez, pH, CODNP, clorofila-a, concentrações de microcistinas totais e extracelulares, bem como os residuais do coagulante (alumínio) das amostras clarificadas.

- Fase 3 - Ensaio de coagulação/floculação/flotação para remoção de microcistinas

Similar à fase anterior, esta teve como objetivo avaliar a influência do valor de pH de coagulação correspondente à coagulação melhorada e à convencional, com a diferença de que é na eficiência de remoção apenas de microcistinas dissolvidas. Essa fase forneceu subsídios para uma melhor interpretação dos resultados da fase anterior.

Para os ensaios de coagulação utilizou-se a água de estudo AE1.3. Os ensaios foram realizados variando as dosagens do coagulante (0 a 60 mg/L, variadas em intervalos de 4 em 4 mg/L, e depois em intervalos de 8 em 8 mg/L) para os dois valores de pH de coagulação adotados, 5 e 7, referentes à coagulação melhorada e à convencional, respectivamente.

O equipamento floteste e os parâmetros operacionais foram os mesmos das fases anteriores. A água clarificada na flotação foi caracterizada quanto à turbidez, pH, CODNP, clorofila-a, concentração de microcistinas extracelulares, e dos residuais de alumínio.

#### 4.2.3.2 – Etapa 2 - Ensaio referentes à remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas utilizando cloreto férrico

- Fase 1 - Ensaio de coagulação/floculação/flotação para construção do diagrama de coagulação de células de *Microcystis aeruginosa*

Semelhante à fase 1 da etapa 1, a execução dessa etapa permitiu construir o diagrama de coagulação do cloreto férrico para avaliar a remoção de células de *Microcystis aeruginosa*

utilizando o equipamento floteste para simular os processos de coagulação/floculação/flotação.

Para os ensaios de coagulação variou-se o valor do pH de coagulação entre 4,5 e 7 (4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7), e a dosagem do cloreto férrico entre 0 e 40 mg/L. Mais uma vez, a dosagem do coagulante foi variada de 4 em 4 mg/L devido à limitação experimental em função do volume de cultivo necessário para preparar a água de estudo.

O diagrama de coagulação do cloreto férrico foi construído com base nos valores de clorofila-a das amostras clarificada por flotação para cada par de valores pH de coagulação e dosagem do coagulante. Além do residual de clorofila-a, a avaliação da eficiência do processo de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* também era baseado no residual de turbidez.

Os valores de pH de coagulação selecionados para a fase experimental seguinte foram os mesmos da etapa anterior, 5, para a coagulação melhorada, e 7, para a coagulação convencional, facilitando a avaliação da remoção de células de cianobactérias e de microcistinas dissolvidas entre os dois tipos de coagulante testados.

- Fase 2 - Ensaio de coagulação/floculação/flotação para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas

O objetivo dessa fase foi avaliar a influência do valor do pH de coagulação associado à coagulação melhorada e à convencional na eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas dissolvidas utilizando cloreto férrico como coagulante.

As condições operacionais dos ensaios eram similares às usadas na fase 2 da etapa 1, assim como os parâmetros de qualidade da água analisados. Lembra-se somente que nesse caso o residual de ferro era quantificado ao invés do alumínio.

- Fase 3 - Ensaios de coagulação/floculação/flotação para remoção de microcistinas

Nessa fase, avaliou-se a influência do valor de pH de coagulação correspondente à coagulação melhorada e à convencional na eficiência de remoção de microcistinas dissolvidas utilizando o cloreto férrico como coagulante.

Os ensaios de coagulação foram realizados utilizando a água de estudo AE1.3. O floteste era realizado variando as dosagens do coagulante para os dois valores de pH de coagulação adotados, 5 e 7, associados à coagulação melhorada e à convencional, respectivamente. As dosagens de cloreto férrico utilizadas foram de 0 a 40 mg/L, variadas, inicialmente, em intervalos de 4 em 4 mg/L, e depois em intervalos mais espaçados, de 8 em 8 mg/L.

O equipamento de floteste e os parâmetros operacionais que foram utilizados nessa fase são os mesmos das fases anteriores. A água flotada era caracterizada quanto à turbidez, pH, CODNP, clorofila-a, concentração de microcistinas extracelulares e do residual de ferro.

O fluxograma da Figura 4.5 ilustra o diagrama de execução dos experimentos que foram realizados com *Microcystis aeruginosa* e microcistinas dissolvidas para os dois coagulantes utilizados.

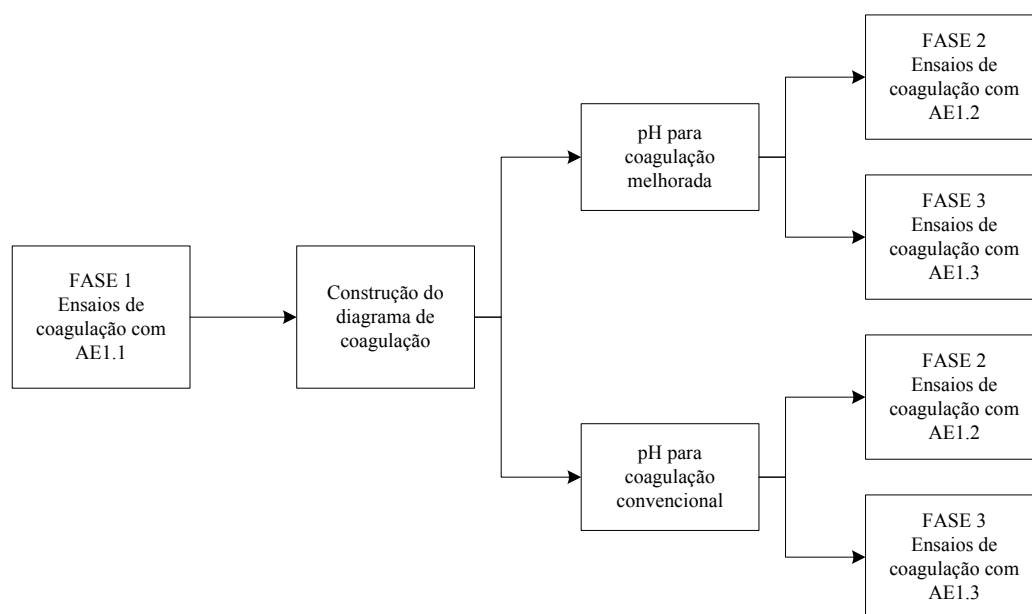


Figura 4.5 – Fluxograma genérico de uma etapa experimental (*Microcystis aeruginosa* e microcistinas).

## **5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **5.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho experimental em escala de bancada envolvendo a coagulação/floculação e flotação de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas. Serão abordados de forma independente os resultados referentes ao uso do sulfato de alumínio e do cloreto férrico como coagulantes.

Para cada coagulante, inicialmente, serão apresentados os resultados obtidos para remoção de *Microcystis aeruginosa* em uma ampla faixa de pH de coagulação (4,5 a 7). Em seguida, os resultados obtidos para remoção de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas em dois valores de pH de coagulação distintos, e, finalmente, a remoção de microcistinas isoladamente, nos mesmos valores de pH de coagulação da fase anterior.

### **5.2 – AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E DE FLOTAÇÃO NA REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E DE MICROCISTINAS UTILIZANDO SULFATO DE ALUMÍNIO COMO COAGULANTE**

#### **5.2.1 – Construção do diagrama de coagulação**

Como descrito no Capítulo 4, adotou-se para os ensaios de coagulação/floculação/flotação em escala de bancada os parâmetros operacionais indicados pela equipe do Tema 1 do Prosab 4, tendo em vista que a proposta deste trabalho não previa a otimização das condições de floculação e flotação.

Apesar disso, em função da importância, em particular, do parâmetro taxa de aplicação superficial (TAS), foi realizado um ensaio preliminar de flotação com três diferentes valores de pH de coagulação (4,5; 5; 6) e três diferentes dosagens de sulfato de alumínio. Foram coletadas amostras da água de estudo (água do lago Paranoá com células de *Microcystis aeruginosa*) após passar pelo processo de coagulação/floculação/flotação em três tempos diferentes, correspondentes à três taxas de aplicação superficial: 144 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia,



72 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e 36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. A Tabela 5.1 apresenta os resultados de turbidez obtidos nestes ensaios.

Tabela 5.1 – Remoção de turbidez empregando-se diferentes taxas de aplicação superficial na flotação.

pH de coagulação	Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)	Remoção de turbidez (%)		
		Taxa de aplicação superficial (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)		
		144	72	36
4,5	16	60	79	83
	20	48	76	81
	24	73	81	85
5,0	12	73	86	87
	16	60	73	78
	32	69	84	88
6,0	8	55	76	83
	12	37	59	75
	16	53	73	84

Dos resultados mostrados na Tabela 5.1, observa-se que as eficiências de remoção de turbidez para as taxas de aplicação superficial de 72 e 36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia foram maiores que para a taxa de 144 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, atingindo valores superiores a 80%. Dessa forma, a taxa de aplicação selecionada para ser empregada nos próximos ensaios foi a de 72 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, proposta pela rede do Tema 1 do Prosab 4. A taxa de 36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia, apesar de apresentar em algumas situações específicas eficiência na remoção de turbidez significativamente maior, é demasiadamente baixa para ser utilizada na prática.

A avaliação da remoção de células de *Microcystis aeruginosa* para construção do diagrama de coagulação empregando a flotação como processo de clarificação foi realizada em seis seqüências de experimentos, uma para cada valor de pH de coagulação. A faixa de dosagem de sulfato de alumínio anidro variou de 0 a 60 mg/L, de 4 em 4 mg/L.

Como descrito no Capítulo 4, inicialmente, a água do lago Paranoá era filtrada em uma rede de plâncton e caracterizada quanto aos parâmetros pH, alcalinidade, turbidez e clorofila-a. Em seguida, eram inoculadas as células cultivadas de *Microcystis aeruginosa* nessa água, constituindo a água de estudo AE1.1, que era monitorada quanto ao pH, turbidez, CODNP, AUVE, clorofila-a e contagem de células. As Tabelas 5.2 e 5.3

apresentam os valores de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.1, respectivamente.

Tabela 5.2 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.1 dos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com sulfato de alumínio.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>Alcalinidade (mgCaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 4,5	7,0	3,3	20	15,7
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 5,0	7,3	3,7	20	18,7
Coleta 3 – ensaios com pH de coagulação 5,5	6,8	3,3	20	15,7
Coleta 4 – ensaios com pH de coagulação 6,0	7,0	2,1	21	12,1
Coleta 5 – ensaios com pH de coagulação 6,5	7,1	1,8	19	7,8
Coleta 6 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,2	4,0	19	13,3
Média ± σ	7,1 ± 0,2	3,1 ± 0,9	20 ± 1	13,9 ± 3,8

Tabela 5.3 – Caracterização da água de estudo AE1.1 utilizada nos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com sulfato de alumínio.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>CODNP (mg/L)</b>	<b>AUVE (abs)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>	<b>Contagem de células (células/mL)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 4,5	7,4	26	6,0	0,18	376	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 5,0	7,7	27	5,0	0,17	428	8 x 10 <sup>5</sup>
Coleta 3 – ensaios com pH de coagulação 5,5	7,3	25	4,2	0,14	408	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 4 – ensaios com pH de coagulação 6,0	7,3	34	4,7	0,13	360	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 5 – ensaios com pH de coagulação 6,5	7,1	35	4,9	0,17	360	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 6 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,6	28	4,6	0,15	357	1 x 10 <sup>6</sup>
Média ± σ	7,4 ± 0,2	29 ± 4	4,9 ± 0,6	0,15	381 ± 30	

Pode-se observar nas Tabelas 5.2 e 5.3, que os desvios padrões correspondentes aos vários parâmetros medidos não são elevados, podendo ser aceitas comparações entre as águas de estudo.

A Figura 5.1 ilustra um ensaio de flotação sendo realizado, e, a Figura 5.2 apresenta os dados referentes ao residual de turbidez e clorofila-a das amostras de água clarificada, realizados com diferentes valores de pH de coagulação nos ensaios de floteste.

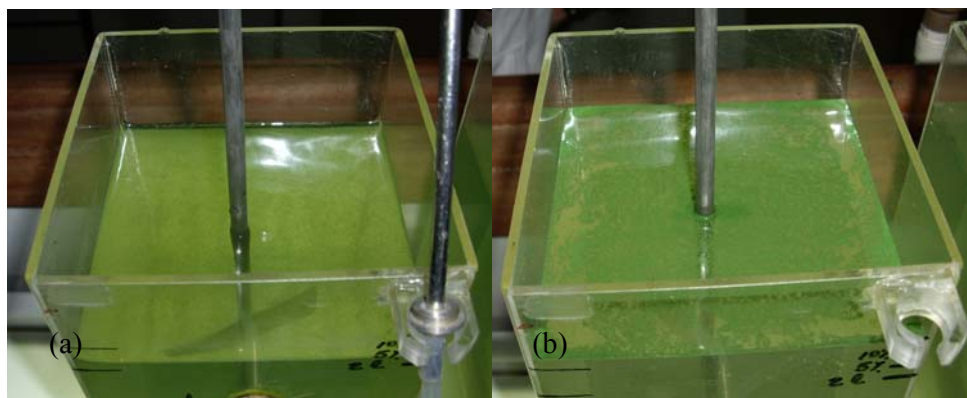


Figura 5.1 – (a) Floculação e (b) lodo flotado em um experimento de flotação com sulfato de alumínio.

A primeira observação extraída da Figura 5.2 é a similaridade do comportamento do residual de clorofila-a e de turbidez. Esse comportamento já era esperado uma vez que parte significativa da turbidez presente na água de estudo AE1.1 é devido à inoculação das células de *Microcystis aeruginosa*, como pode ser constatado na comparação dos valores de turbidez das Tabelas 5.2 e 5.3.

Nos experimentos com valores de pH de coagulação 5, 6, e 7, o valor de clorofila-a da água de estudo AE1.1 (ver Tabela 5.3) é inferior ao valor desse parâmetro na água clarificada sem aplicação de coagulante (dosagem zero), essa discrepância é possivelmente devido à homogeneização da água de estudo ou à questão do volume de água clarificada utilizada para realização da análise da clorofila-a ser muito inferior ao volume usado para determinação da clorofila-a da água de estudo.

Verifica-se ainda na Figura 5.2, que, geralmente a partir da dosagem de 8 mg/L, o aumento na dosagem de sulfato de alumínio anidro resulta em um decréscimo da turbidez e da clorofila-a independente do valor do pH de coagulação. Entretanto, o aumento excessivo

da dosagem promove uma degradação da qualidade do clarificado, exceto no caso do pH de coagulação em torno de 6. Notou-se que em todos os valores de pH de coagulação, a adição de dosagens mais elevadas de sulfato de alumínio, aproximadamente a partir de 40 mg/L, promovia a redução do tamanho dos flocos formados, e esse comportamento resultava em menores remoções de clorofila-a. A formação de flocos maiores promovia remoções mais elevadas de clorofila-a.

A Figura 5.2 também mostra que menores valores residuais, tanto de turbidez como de clorofila-a, são obtidos com uso do pH de coagulação em torno de 5, e que os piores resultados são obtidos com uso do pH de coagulação em torno de 7. Esse comportamento pode ser visualizado também no diagrama de coagulação apresentado na Figura 5.3.

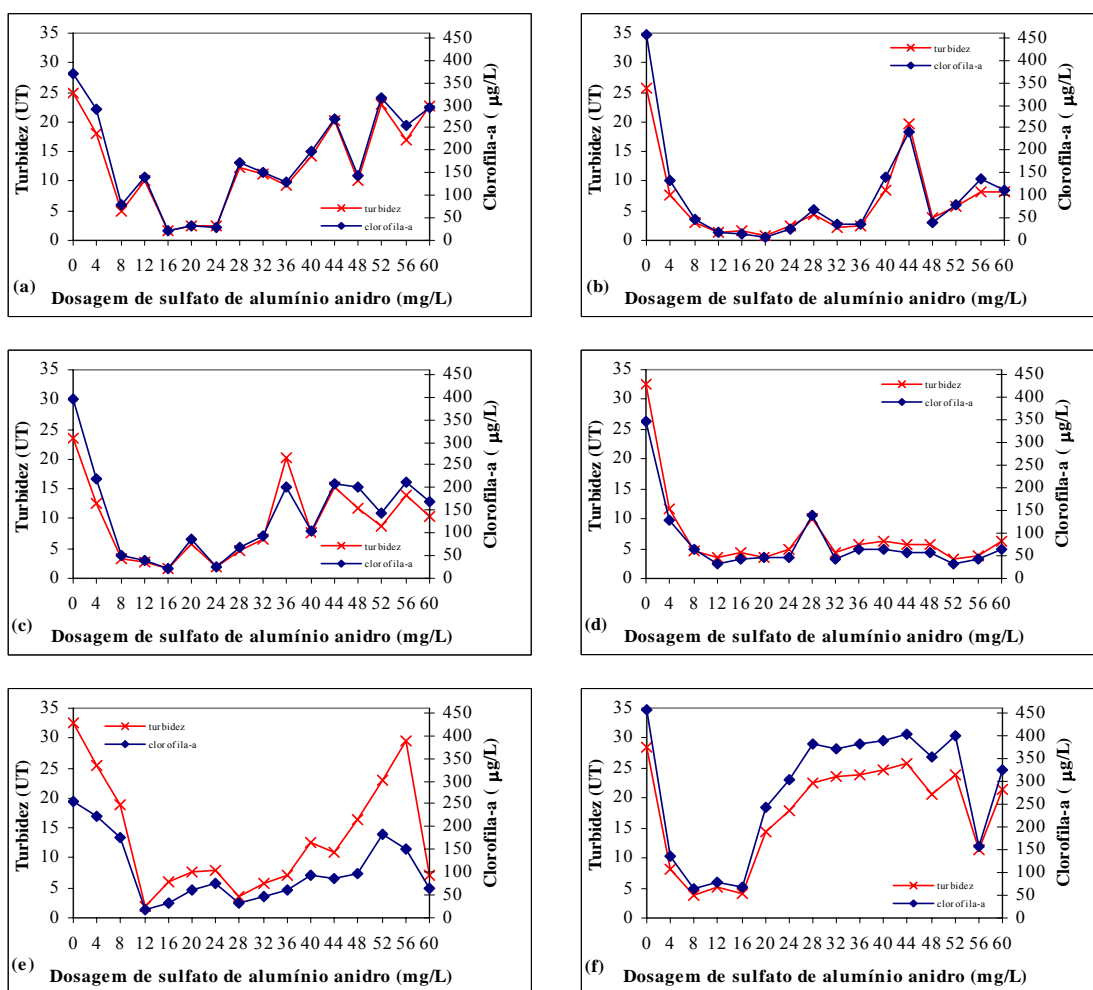


Figura 5.2 – Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante.  
 (a) pH 4,6±0,1; (b) pH 5,1±0,1; (c) pH 5,5±0,1; (d) pH 6,0±0,1; (e) pH 6,5±0,1; (f) pH 7,0±0,1.

Do diagrama de coagulação observa-se, de um modo geral, que a eficiência de remoção de clorofila-a tende a diminuir à medida que o valor do pH de coagulação aumenta, apresentando valores de remoção mais baixos para o pH de coagulação próximo a 7. Acredita-se que a remoção de clorofila-a reflita o comportamento da remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, tendo em vista que a contribuição de outras algas e/ou cianobactérias presentes na água do lago Paranoá não excederam 8% do total de clorofila-a presente na água de estudo AE1.1 (ver Tabelas 5.2 e 5.3).

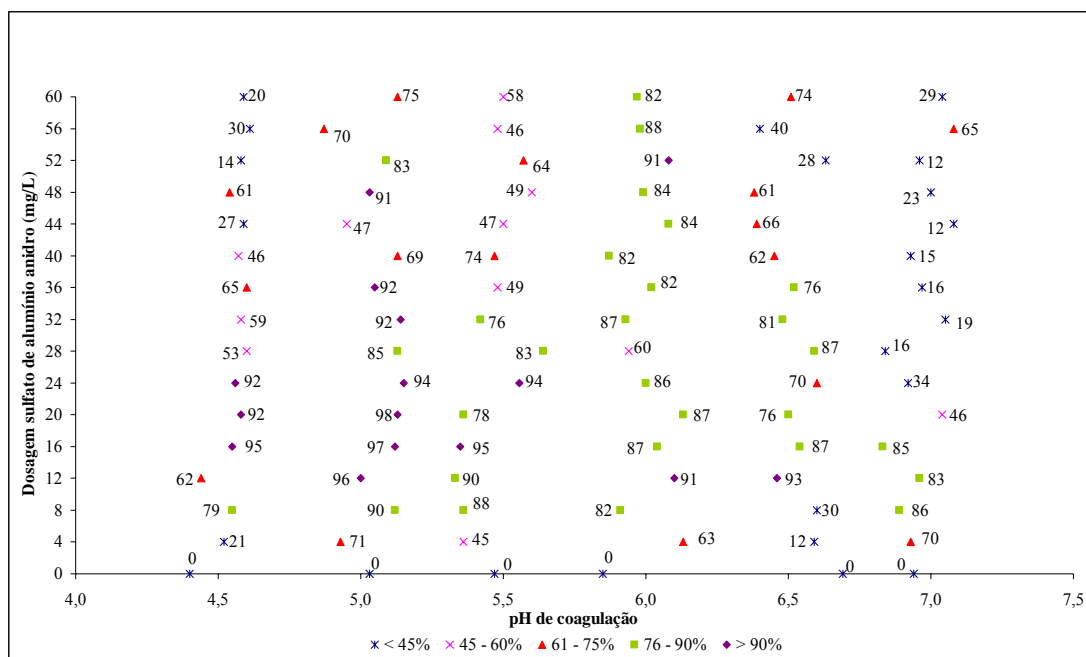


Figura 5.3 – Diagrama de coagulação para flotação utilizando sulfato de alumínio com referência à remoção de clorofila-a.

A melhor eficiência de remoção de células de cianobactérias em menores valores de pH de coagulação também foi observada por Oliveira (2005) em experimentos de flotação em escala de bancada, utilizando células de *Cylindrospermopsis raciborskii* na mesma concentração deste trabalho,  $10^6$  células/mL, e sulfato de alumínio como coagulante. O autor obteve maiores eficiências de remoção de clorofila-a com pH de coagulação 5,5, atingindo valores de 90%, valor próximo ao obtido no presente trabalho com pH de coagulação 5 e dosagem de 12 mg/L de sulfato de alumínio anidro.

Centurione Filho e Di Bernado (2002), por sua vez, relatam remoção total de algas do gênero *Aulacoseira*, que apresentava concentração inicial da ordem de  $10^5$  células/L, após tratamento da água utilizando equipamento floteste com pH de coagulação 7 e dosagem de

sulfato de alumínio de 50 mg/L. A diferença de comportamento em relação ao presente trabalho tanto pode estar associada tanto à menor concentração de algas, quanto ao gênero em questão. É importante mencionar que relatos bem discrepantes de eficiência de remoção de algas por flotação são encontrados na literatura. Kaur *et al.* (1994) conseguiram remover apenas 30% das células de espécies de cianobactérias do gênero *Oscillatoria* de uma água com concentração inicial da ordem de  $10^3$  células/mL em uma unidade piloto de FAD aplicando apenas 2 mg/L de sulfato de alumínio e com pH de coagulação em torno de 6,3.

A partir do diagrama de coagulação foram selecionados o valor de pH de coagulação 5, associado à coagulação melhorada, e o valor de pH de coagulação 7, típico da coagulação convencional, para o desenvolvimento das etapas posteriores.

### 5.2.2 – Remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas utilizando sulfato de alumínio e dois valores de pH de coagulação

Nessa fase foram realizadas duas seqüências de experimentos de coagulação/floculação/flotação, uma empregando pH de coagulação 7, geralmente relacionado à coagulação convencional, e outra, pH de coagulação 5, associado à coagulação melhorada. A faixa de dosagem de coagulante utilizada foi a mesma da fase anterior, 0 a 60 mg/L de sulfato de alumínio anidro. As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam a caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.2 utilizada em cada seqüência de experimento.

Tabela 5.4 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.2 dos ensaios de flotação com sulfato de alumínio.

	pH	Turbidez (UT)	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	CODNP (mg/L)	Clorofila-a (µg/L)
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,9	3,0	21	2,7	10,6
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,1	3,9	21	2,0	35,8
Média ± σ	7,0 ± 0,2	3,5 ± 0,6	21 ± 0	2,3 ± 0,4	23,2 ± 17,8

Tabela 5.5 – Caracterização da água de estudo AE1.2 utilizada nos ensaios de flotação com sulfato de alumínio.

	pH	Turbidez (UT)	CODNP (mg/L)	AUBE (abs)	Clorofila-a (µg/L)	Contagem de células (células/mL)	Microcistinas (µg/L)	
							total	extra
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	7,4	25	7,3	0,14	207	1 x 10 <sup>6</sup>	197	134
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	8,4	25	5,8	0,12	339	9 x 10 <sup>5</sup>	209	104
Média ± σ	7,9±0,7	25±0	6,6±1,1		273±93		203±8	119±21

A Figura 5.4 apresenta os valores dos residuais de turbidez e clorofila-a resultantes dos experimentos de flotação com os valores de pH de coagulação 5 e 7, utilizando água de estudo AE1.2.

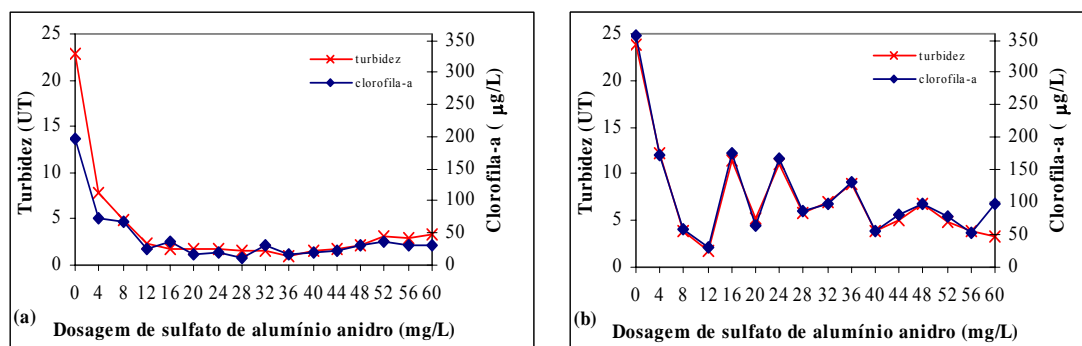


Figura 5.4 – Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 7,0±0,1.

Analisando a Figura 5.4, observa-se que o residual de clorofila-a e o de turbidez obtidos com pH de coagulação 5 permanecem aproximadamente constantes a partir da dosagem de 12 mg/L de sulfato de alumínio anidro. O residual de clorofila-a mantém-se aproximadamente constante e inferior a 40 µg/L, e o residual de turbidez varia entre 1 e 2,5 UT na faixa de dosagem de 12 a 48 mg/L do coagulante. Já, para o experimento com adoção do pH de coagulação 7, verifica-se, inicialmente, que até a dosagem de 12 mg/L de sulfato de alumínio anidro, o comportamento dos residuais de turbidez e de clorofila-a é semelhante ao dos experimentos com pH de coagulação 5, e posteriormente a essa

dosagem, o comportamento dos residuais torna-se instável, porém com tendência a diminuir com o aumento da dosagem, de forma similar ao observado no valor de pH de coagulação igual a 5.

Vale ressaltar que a concentração inicial de clorofila-a nos dois experimentos foi muito diferente, apesar das águas utilizadas apresentarem contagem de células de *Microcystis aeruginosa* e valores de turbidez próximos (ver Tabela 5.5). A intenção era que as concentrações de clorofila-a também fossem similares, mas como os cultivos de *Microcystis aeruginosa* inoculados para a preparação das águas de estudo foram diferentes, as águas de estudo AE1.2 mostraram-se bem distintas. A “saúde” (o desenvolvimento) das células no cultivo nos dois casos, provavelmente era distinto, fazendo com que a produção de clorofila-a por unidade de célula fosse significativamente maior na água utilizada no experimento com pH de coagulação 7. Importante verificar também que a água do lago Paranoá utilizada na preparação da água de estudo no experimento em que adotou-se pH de coagulação 7 apresentava maior concentração de clorofila-a, contribuindo para a diferença.

Verifica-se ainda na Figura 5.4, que, apesar da instabilidade do processo de clarificação com pH de coagulação 7, observada a partir das oscilações dos valores residuais, a remoção de clorofila-a atingiu valores elevados, em torno de 80%. Essa instabilidade pode ser reflexo da taxa de recirculação adotada (10%), considerada baixa para ser utilizada em experimentos em escala de bancada.

A proposta da coagulação melhorada refere-se a um aumento na remoção de matéria orgânica natural, podendo assim, por hipótese, ser aplicável à remoção de outros compostos orgânicos dissolvidos, no caso desse trabalho, as microcistinas. A Figura 5.5 e 5.6 ilustram, respectivamente, os residuais de CODNP e de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares obtidos nos experimentos de flotação para os valores de pH de coagulação 5 e 7.

O comportamento dos residuais de CODNP para os dois valores de pH de coagulação foi similar, considerando que os dois picos isolados referentes ao experimento com pH de coagulação 5 podem ser devido a erros analíticos. Obteve-se remoções de CODNP próximas a 70% para as dosagens mais elevadas do coagulante tanto para o pH de coagulação 5, como para o pH 7. Oliveira (2006) obteve em seus melhores resultados



remoção de CODNP em torno de 35% com uso de sulfato de alumínio com pH de coagulação de 6,5.

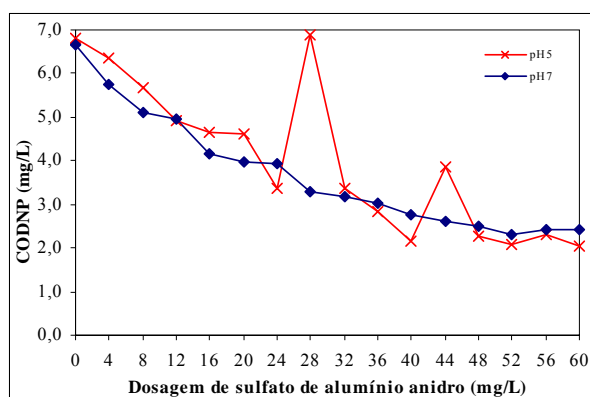


Figura 5.5 – CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante e água de estudo AE1.2.

Comparando o comportamento dos parâmetros turbidez e clorofila-a com o do CODNP, pode-se inferir que a maior instabilidade na remoção de turbidez e de clorofila-a para pH de coagulação 7 está relacionada a aspectos do processo de flotação, e não ao de coagulação, uma vez que a matéria orgânica dissolvida, representada pelo CODNP, apresentou comportamento similar ao observado com o pH de coagulação em torno de 5.

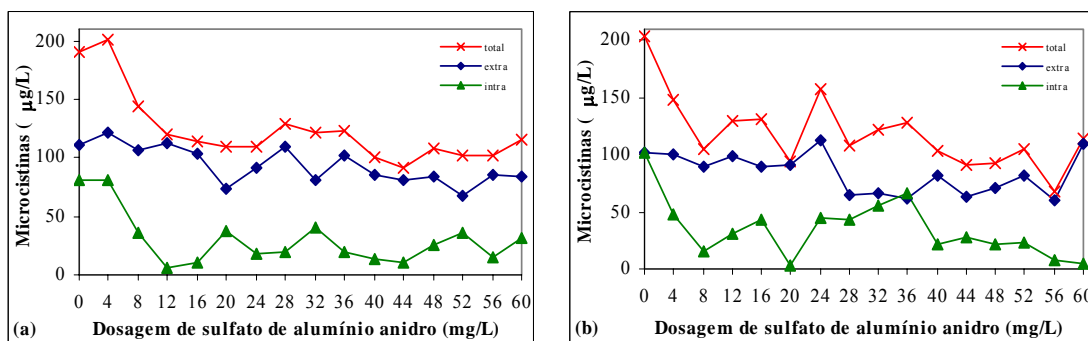


Figura 5.6 – Residuais de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 7,0±0,1.

Comparando-se o comportamento dos residuais de clorofila-a e microcistinas intracelulares mostrados nas Figuras 5.4(a) e 5.6(a), observa-se uma similaridade de comportamento com uma diminuição significativa dos residuais entre 0 e 12 mg/L de sulfato de alumínio anidro e um valor relativamente constante (oscilando em torno de um valor médio) a partir dessa dosagem de 12 mg/L. Entretanto, para os experimentos com pH de coagulação 7 (Figura

5.6(b)), observa-se a maior instabilidade dos residuais de microcistinas intracelulares, de forma similar ao observado nos residuais de clorofila-a.

Verifica-se que os residuais de microcistinas tanto extracelular como total apresentam grandes oscilações de valores de concentrações. Esse fato pode estar relacionado ao processo de detecção da toxina, uma vez que as amostras analisadas eram diluídas para serem enquadradas na faixa de detecção do *kit* ELISA utilizado. Dessa forma, pequenos erros de pipetagem durante o procedimento analítico podem ser significativamente ampliados em função do fator de diluição. As oscilações referentes às microcistinas intracelulares refletem as falhas nas análises de microcistinas totais e extracelulares, já que a primeira é resultado da diferença entre as últimas.

O comportamento (perfil) da concentração de microcistinas totais com a dosagem de coagulante se assemelha ao comportamento das microcistinas intracelulares. De fato, quando se analisa o comportamento das microcistinas extracelulares, observa-se que há apenas uma suave tendência de decaimento do valor residual com o aumento da dosagem do coagulante, não excedendo uma remoção de 30%. Esse comportamento é compatível com os relatos de remoções baixas de microcistinas extracelulares, ou até mesmo próximas a zero, encontrados na literatura (Falconer *et al.*, 1989 e Himberg *et al.*, 1989).

Apesar de Drikas *et al.* (2001) relatarem a lise celular com liberação de microcistinas em lodos sedimentados produzidos a partir do uso de sulfato de alumínio para a coagulação de águas com elevadas concentrações de *Microcystis aeruginosa*, acredita-se que esse fenômeno não é significativo nesses experimentos em função do pequeno tempo envolvido no desenvolvimento dos experimentos de flotação. Drikas *et al.* (2001) relataram a liberação de microcistinas presente no lodo decantado em concentração equivalente à concentração total da toxina após dois dias de armazenamento do lodo.

Teixeira e Rosa (2006) observaram a ocorrência de lise celular com liberação de microcistinas em experimentos de flotação realizados com pH de coagulação de 5,6. Nos experimentos realizados com pH de coagulação de 7,7 os autores não verificaram esse fenômeno. No presente trabalho não há evidências que confirmem ou se contraponha a influência do pH de coagulação na lise celular.

Devido à adição do coagulante, sulfato de alumínio, faz-se necessário analisar seu residual, uma vez que a Portaria n°. 518 do Ministério da Saúde admite o valor de 0,20 mg/L como o padrão de aceitação para consumo humano. A Figura 5.7 apresenta os residuais de alumínio.

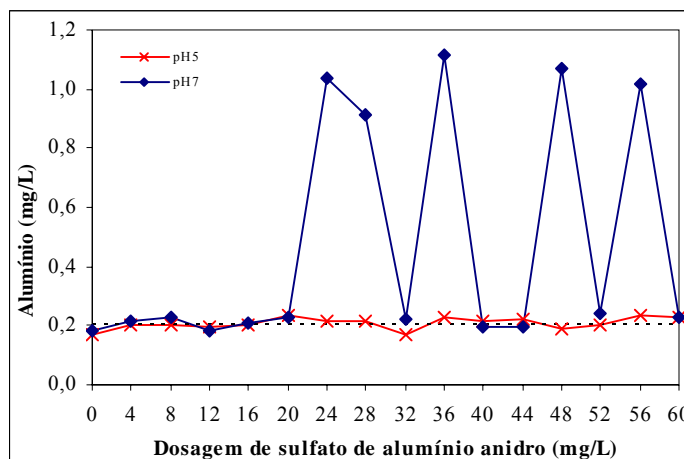


Figura 5.7 – Alumínio residual para os diferentes valores de pH de coagulação.

A concentração de alumínio na água clarificada encontra-se em valores bem próximos ao do padrão de aceitação para consumo humano. Sempre que os valores residuais de turbidez e de clorofila-a se apresentaram baixos na água clarificada, o residual do coagulante é aceitável, mesmo que sua dosagem seja elevada, indicando que a maioria do alumínio adicionado encontra-se na composição dos flocos.

Vale ressaltar que após a etapa de clarificação ainda tem a etapa de filtração, que reduziria significativamente o residual de alumínio.

### 5.2.3 – Remoção de microcistinas utilizando sulfato de alumínio e dois valores de pH de coagulação

A remoção de microcistinas dissolvidas na água foi realizada em experimentos de flotação utilizando-se os mesmos parâmetros das fases anteriores, diferindo apenas nas dosagens do coagulante, que passaram a ser acrescentadas de 8 em 8 mg/L, uma vez que esses experimentos buscavam a confirmação da tendência de remoção de microcistinas observada na etapa anterior. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os valores de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.3, respectivamente.

Tabela 5.6 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da AE1.3 dos ensaios de flotação com sulfato de alumínio.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>Alcalinidade (mgCaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>CODNP (mg/L)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,6	4,0	21	-	7,1
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	6,6	4,0	21	-	7,1

Tabela 5.7 – Caracterização da água de estudo AE1.3 utilizada nos ensaios de flotação com sulfato de alumínio.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>CODNP (mg/L)</b>	<b>AUVE (abs)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>	<b>Microcistinas extra (µg/L)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,4	5,6	7,1	0,13	17,6	210
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	6,4	5,6	7,1	0,13	17,6	210

Apesar da água de estudo AE1.3 ser preparada utilizando-se material oriundo do processo de gelo e degelo do cultivo de *Microcystis aeruginosa*, e pressupostamente conter apenas material da lise celular, observa-se um aumento tanto da turbidez como da clorofila-a na água de estudo, indicando que havia células ou fragmentos dessas nessa água.

Os valores dos residuais de turbidez resultantes dos experimentos de flotação com os valores do pH de coagulação 5 e 7, utilizando água de estudo AE1.3, estão ilustrados na Figura 5.8.

Na Figura 5.8, pode-se observar que diferentemente dos experimentos anteriores, o residual de turbidez seguiu a mesma tendência para os dois valores de pH de coagulação, apresentando, inicialmente, um rápido decréscimo, e posteriormente, mantendo-se constante, com eficiência de remoção em torno de 80%. Comportamento similar foi obtido para a clorofila-a. A diferença entre os resultados obtidos nesse experimento e nos anteriores deve estar associada às características da qualidade da água.

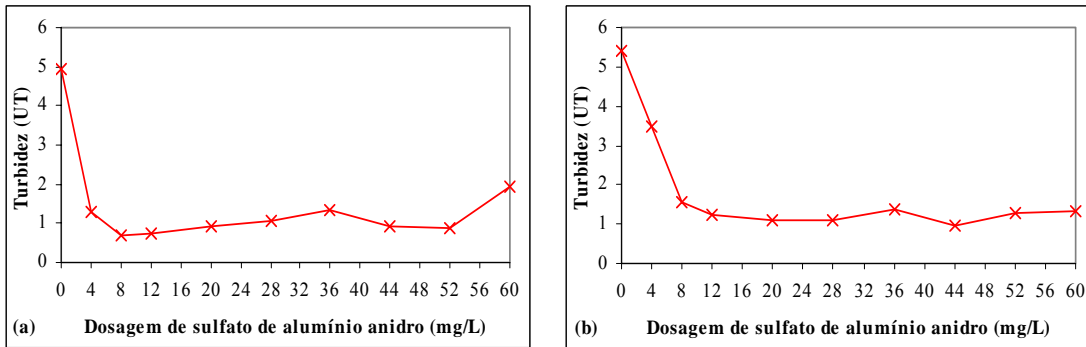


Figura 5.8 – Residuais de turbidez para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (a) pH 5,0±0,3; (b) pH 6,7±0,1.

As Figura 5.9 e 5.10 ilustram os residuais de CODNP e de microcistinas extracelulares obtidos nos experimentos de flotação realizados com os valores de pH de coagulação de 5 e de 7.

O residual de CODNP seguiu a mesma tendência independente do valor de pH de coagulação, qual seja, apresentando menor valor residual de CODNP com o aumento da dosagem do coagulante, podendo, a depender da dosagem, obterem-se remoções da ordem de 50 a 60% em ambos os valores de pH. O comportamento mostrado na Figura 5.9 é similar ao da Figura 5.5.

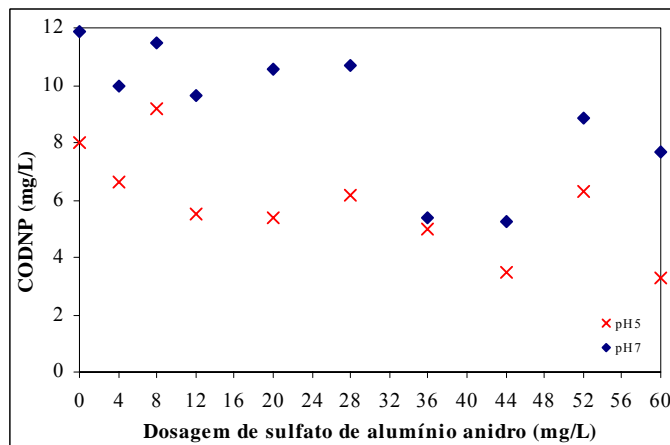


Figura 5.9 – CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante e água de estudo AE1.3.

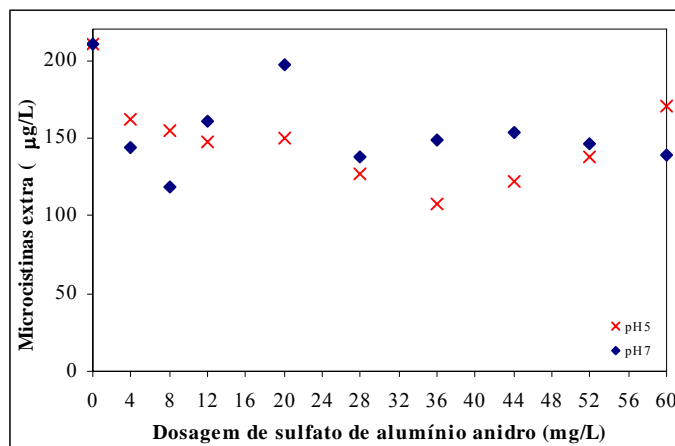


Figura 5.10 – Residuais de microcistinas extracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

Dos resultados mostrados na Figura 5.10 pode-se perceber que a remoção de microcistinas extracelulares foi baixa (entre 30 e 50%), da mesma forma que a obtida na fase anterior, em que a água de estudo continha células viáveis além da toxina extracelular, sugerindo a pouca capacidade do sulfato de alumínio de desestabilizar as microcistinas. Apesar disso, é importante considerar que para o valor inicial elevado de microcistinas extracelulares, talvez a faixa de dosagem aplicada não seja a mais adequada, particularmente se busca-se a coagulação melhorada.

A comparação entre as Figuras 5.9 e 5.10 sugere que as microcistinas são mais difíceis de serem removidas que outros compostos orgânicos presentes na água do lago Paranoá.

### 5.3 – AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E DE FLOTAÇÃO NA REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E DE MICROCISTINAS UTILIZANDO CLORETO FÉRRICO COMO COAGULANTE

#### 5.3.1 – Construção do diagrama de coagulação

Da mesma forma que a etapa anterior, a avaliação da remoção de células de *Microcystis aeruginosa* foi realizada em seis seqüências de experimentos, uma para cada valor de pH de coagulação, empregando a flotação como processo de clarificação. A faixa de dosagem do cloreto férrico anidro variou de 0 a 40 mg/L, sendo adicionada em cada jarro em intervalos de 4 em 4 mg/L.

A água de estudo AE1.1 consistia da água do lago Paranoá, filtrada em uma rede de plâncton, inoculada com células de *Microcystis aeruginosa*. As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam os valores de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.1, respectivamente.

Tabela 5.8 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.1 dos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com cloreto férrico.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>Alcalinidade (mgCaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 4,5	6,4	2,7	20	8,0
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,4	2,7	20	8,0
Coleta 3 – ensaios com pH de coagulação 5,5	6,4	2,7	20	8,0
Coleta 4 – ensaios com pH de coagulação 6,0	6,7	3,4	20	10,3
Coleta 5 – ensaios com pH de coagulação 6,5	6,3	3,5	20	9,1
Coleta 6 – ensaios com pH de coagulação 7,0	6,6	2,1	19	7,9
Média ± σ	6,5 ± 0,2	2,9 ± 0,5	20 ± 0	8,6 ± 1,0

Tabela 5.9 – Caracterização da água de estudo AE1.1 utilizada nos ensaios de flotação para construção do diagrama de coagulação com cloreto férrico.

	<b>pH</b>	<b>Turbidez (UT)</b>	<b>CODNP (mg/L)</b>	<b>AUVE (abs)</b>	<b>Clorofila-a (µg/L)</b>	<b>Contagem de células (células/mL)</b>
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 4,5	7,1	22	2,8	0,10	194	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,9	25	2,7	0,09	311	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 3 – ensaios com pH de coagulação 5,5	6,9	22	3,0	0,10	205	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 4 – ensaios com pH de coagulação 6,0	7,2	25	3,2	0,10	241	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 5 – ensaios com pH de coagulação 6,5	7,0	29	2,6	0,11	342	1 x 10 <sup>6</sup>
Coleta 6 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,3	22	3,2	0,10	209	1 x 10 <sup>6</sup>
Média ± σ	7,1±0,2	24±3	2,9±0,3		250±62	

A Figura 5.11 mostra exemplo de jarros com água de estudo AE1.1 após os processos de tratamento (coagulação/floculação/flotação) utilizando cloreto férrico como coagulante. Comparando as Figuras 5.1 e 5.11, pode-se observar que o conteúdo do jarro nos experimentos com cloreto férrico apresenta-se com uma coloração mais clara, em função da concentração de clorofila-a ser menor que a concentração nos experimentos com sulfato de alumínio, e em tons mais amarelados, devido ao ferro do coagulante.

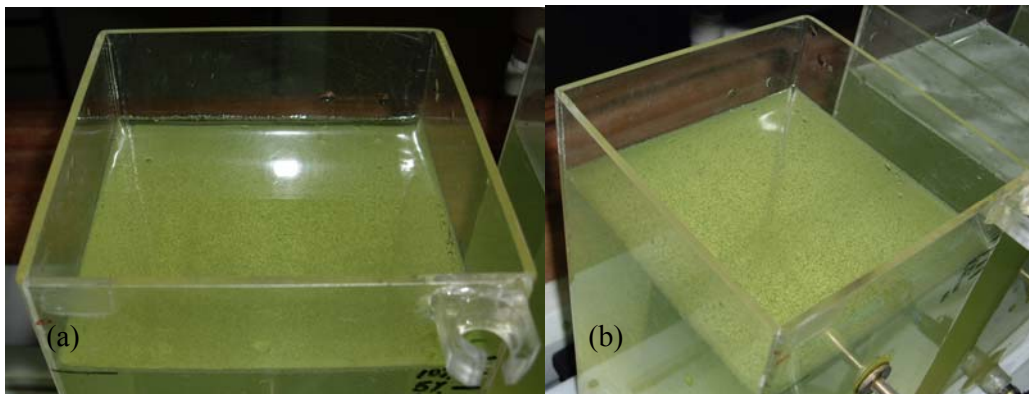


Figura 5.11 – (a) Floculação e (b) lodo flotado em um experimento de flotação com cloreto férrico.

A Figura 5.12 ilustra os residuais de turbidez e clorofila-a das amostras da água clarificada para os diferentes valores de pH de coagulação empregados nos ensaios de floteste.

Verifica-se que os experimentos realizados para cada valor de pH de coagulação apresentam praticamente o mesmo comportamento de residual de turbidez e de clorofila-a. Inicialmente, observa-se um rápido decaimento de turbidez e de clorofila-a com o aumento da dosagem do coagulante. Entretanto, depois de um determinado valor de dosagem do cloreto férrico anidro, que para a Figura 5.12(a), (b), (c), (d) e (f) é 8 mg/L e para a Figura 5.12(e) é 16mg/L, o aumento da dosagem do coagulante resulta em residuais de turbidez e clorofila-a praticamente constantes. Os percentuais de remoção de clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação são mostrados no diagrama de coagulação da Figura 5.13.



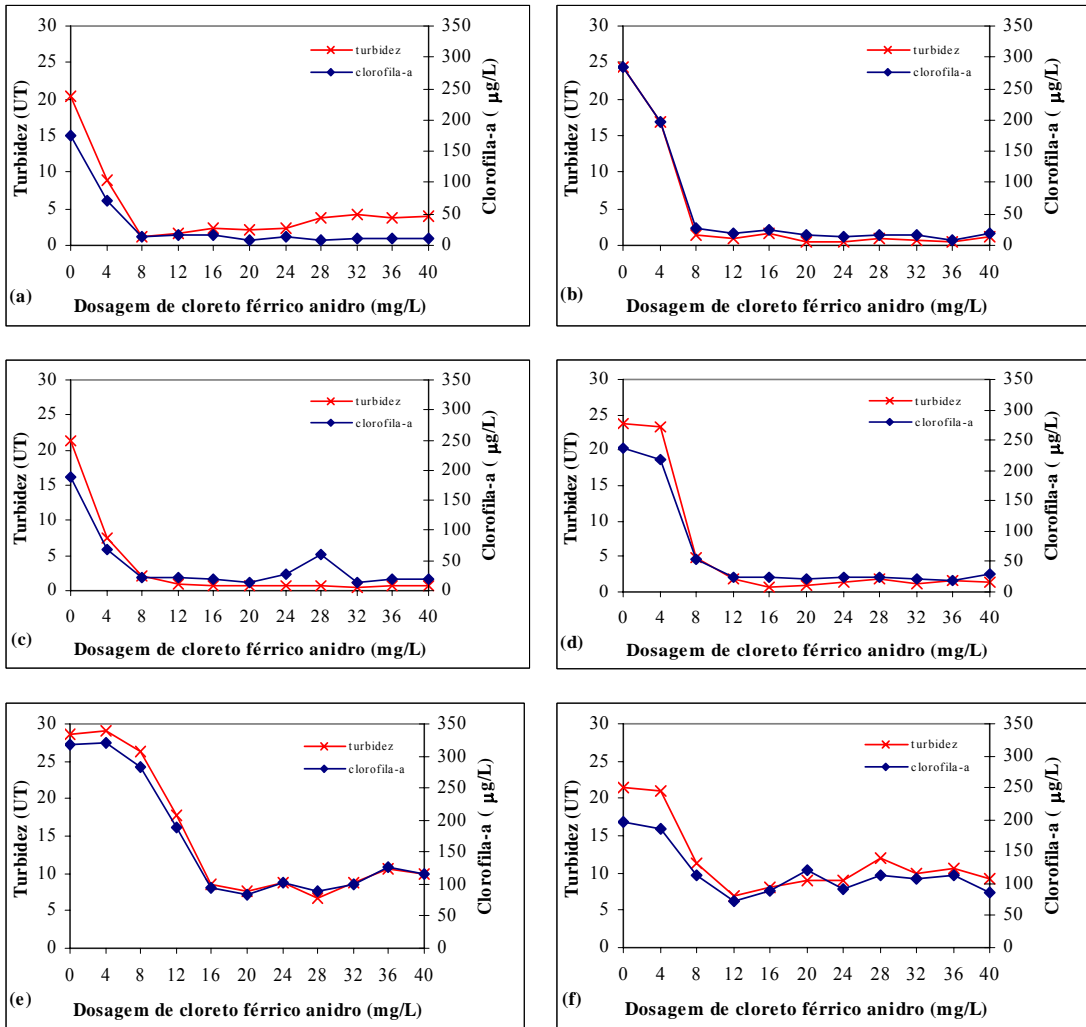


Figura 5.12 – Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante.  
 (a) pH 4,5±0,1; (b) pH 5,1±0,1; (c) pH 5,5±0,1; (d) pH 6,1±0,1; (e) pH 6,5±0,1; (f) pH 6,9±0,1.

Observa-se na Figura 5.13 que quanto menor o pH de coagulação, menor a dosagem de coagulante necessária para promover remoções de clorofila-a iguais ou superiores a 90%, o que pode ser explicado pelo fato de que quanto menor o valor do pH de coagulação, maior a tendência do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas predominar, que necessita de menor quantidade de coagulante para promover a desestabilização das partículas.

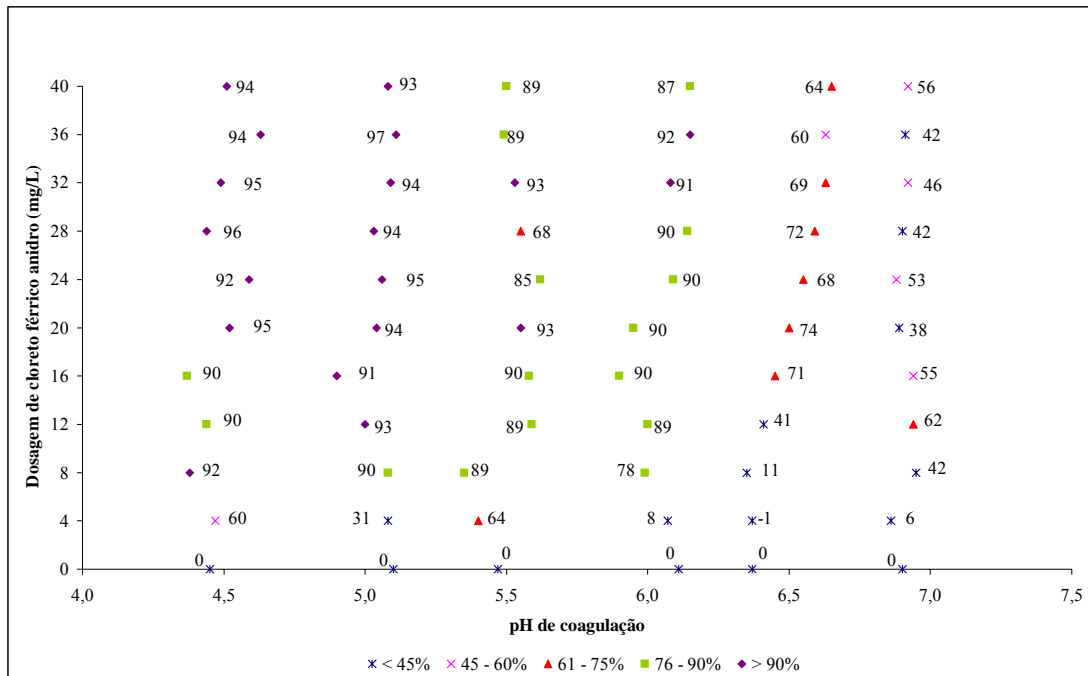


Figura 5.13 – Diagrama de coagulação para flotação utilizando cloreto férrico com referência à remoção de clorofila-a.

Confirmando o observado nos experimentos com sulfato de alumínio, o aumento do valor do pH de coagulação com uso do cloreto férrico promoveu a redução da remoção de turbidez e de clorofila-a. Os percentuais de remoção de clorofila-a para os valores de pH de coagulação 6,5 e 7 foram baixos, resultando em valores residuais em torno de 100 µg/L, podendo comprometer o funcionamento dos filtros devido à elevada concentração de células, provocando uma rápida colmatação do meio filtrante. Os residuais de turbidez para os ensaios com pH de coagulação 4,5, 6,5 e 7 também foram mais elevados que o valor máximo de 2 UT recomendado por Kawamura (2000) para garantir o funcionamento adequado de filtros rápidos.

Diferente do observado nos experimentos com sulfato de alumínio, no geral, os flocos formados em cada experimento referente a um valor de pH de coagulação apresentavam tamanho aproximadamente constante em toda faixa de dosagem do cloreto férrico anidro.

O uso do cloreto férrico como coagulante causa uma mudança na coloração da água clarificada, que se apresenta mais amarelada em função do aumento da dosagem do coagulante aplicado, podendo gerar problemas estéticos, e, com isso, problemas de aceitação da água pela população.

### 5.3.2 – Remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de microcistinas utilizando cloreto férrico e dois valores de pH de coagulação

Os dois experimentos de flotação foram realizados com os mesmos dois valores de pH de coagulação adotados na etapa anterior equivalente em que se utilizou o sulfato de alumínio (pH 7, buscando promover uma coagulação convencional, e pH 5, associado à coagulação melhorada) e com a mesma faixa de dosagem do coagulante da fase anterior (0 a 40 mg/L). As Tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os valores de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.2, respectivamente.

Tabela 5.10 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.2 dos ensaios de flotação com cloreto férrico.

	pH	Turbidez (UT)	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	CODNP (mg/L)	Clorofila-a (µg/L)
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,0	2,5	20	2,5	15,6
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	6,0	2,5	20	2,5	15,6

Tabela 5.11 – Caracterização da água de estudo AE1.2 utilizada nos ensaios de flotação com cloreto férrico.

	pH	Turbidez (UT)	CODNP (mg/L)	AUVE (abs)	Clorofila-a (µg/L)	Contagem de células (células/mL)	Microcistinas (µg/L)	
							total	extra
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,8	33	6,7	0,17	311	1 x 10 <sup>6</sup>	375	192
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,0	28	7,9	0,14	267	1 x 10 <sup>6</sup>	431	143
Média ± σ	6,9±0,1	30±4	7,3±0,8		289±31		403±40	168±35

A Figura 5.14 apresenta os valores dos residuais de turbidez e clorofila-a obtidos nos experimentos de flotação com os valores de pH de coagulação 5 e 7, utilizando água de estudo AE1.2 que continha tanto células de *Microcystis aeruginosa* como microcistinas.

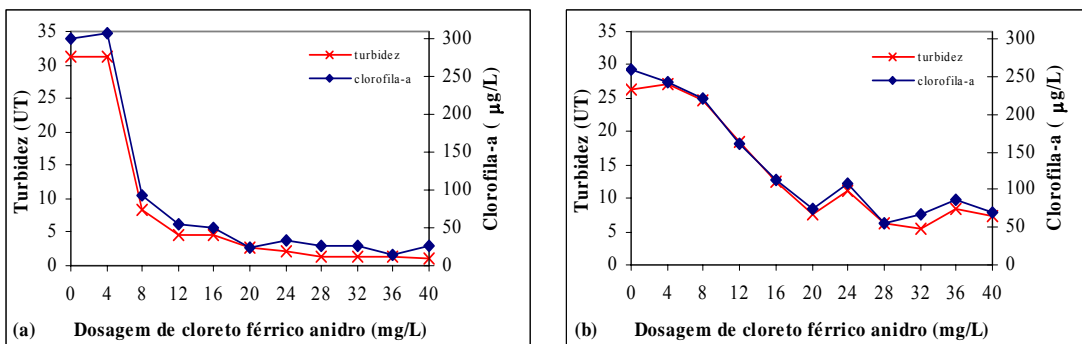


Figura 5.14 – Residuais de turbidez e clorofila-a para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 6,9±0,1.

De acordo com a Figura 5.14, observa-se que os residuais de turbidez e de clorofila-a apresentaram o mesmo comportamento, e que os valores residuais de turbidez e de clorofila-a obtidos com pH de coagulação 5 foram menores do que os obtidos com pH de coagulação 7, embora a água de estudo utilizada nos experimentos com pH de coagulação 5 apresentasse valor inicial de turbidez e clorofila-a maiores (ver Tabela 5.11). Esse resultado confirma a maior aplicabilidade dos valores de pH de coagulação mais baixos na remoção de *Microcystis aeruginosa* também com uso do cloreto férrico como coagulante.

Para o experimento com pH de coagulação 5, observa-se que para a dosagem de coagulante de 12 mg/L, obteve-se remoções de turbidez e de clorofila-a de 85 e 82%, respectivamente, e para a dosagem ótima de 20 mg/L, a remoção foi de 91% para turbidez e de 92% para clorofila-a. A dosagem ótima para o pH de coagulação 7 também foi de 20mg/L, obtendo-se 71% de remoção tanto para turbidez como para clorofila-a.

Vlaski *et al.* (1996a), em experimentos de flotação em escala de bancada, utilizando menor concentração de *Microcystis aeruginosa* do que o presente trabalho,  $10^4$  células/mL, também obtiveram menores eficiências de remoção de algas com maior valor de pH de coagulação. Utilizando pH de coagulação igual a 8 e dosagem ótima de 3 mg/L de ferro, os autores obtiveram remoções similares ao obtido no presente trabalho com pH de coagulação 7 e dosagem de 20 mg/L. A menor dosagem está associada à menor concentração de células presentes na água avaliada por Vlaski e colaboradores.

Quando se aplicou o sulfato de alumínio como coagulante, a eficiência de remoção de clorofila-a obtida com a dosagem ótima de 12 mg/L, que representa aproximadamente 2mg de Al/L, foi de 88% (24 µg/L) e 91% (31 µg/L), para, respectivamente, valores de pH de coagulação 5 e 7. Utilizando cloreto férrico e pH de coagulação 5, a partir da dosagem de 20 mg/L, que corresponde a 7 mg de Fe/L, se obteve um residual de clorofila-a inferior a 50 µg/L, entretanto com o uso do pH de coagulação 7 não se obteve residuais inferiores a esse valor. Dessa forma, para obtenção de uma remoção satisfatória de clorofila-a, é preciso adicionar uma dosagem de ferro muito superior à dosagem necessária para o alumínio.

A Figura 5.15 ilustra os residuais de CODNP obtidos nos experimentos de floteste para os valores de pH de coagulação 5 e 7.

Observa-se na Figura 5.15 que a remoção de CODNP para os dois valores de pH de coagulação apresentou a mesma tendência, com remoções levemente mais eficientes para o pH de coagulação 5 do que para o pH de coagulação 7 em baixas dosagens. A diferença do residual de CODNP para a água clarificada com dosagem de coagulante zero e de 40 mg/L de cloreto férrico anidro é de 2,1 mg/L para pH de coagulação 5, e de 3,2 mg/L, para pH de coagulação 7. Observa-se que em valores brutos, a remoção de CODNP foi pouco superior para o pH de coagulação igual a 7, enquanto em termos relativos, mais CODNP foi removido no pH de coagulação igual a 5.

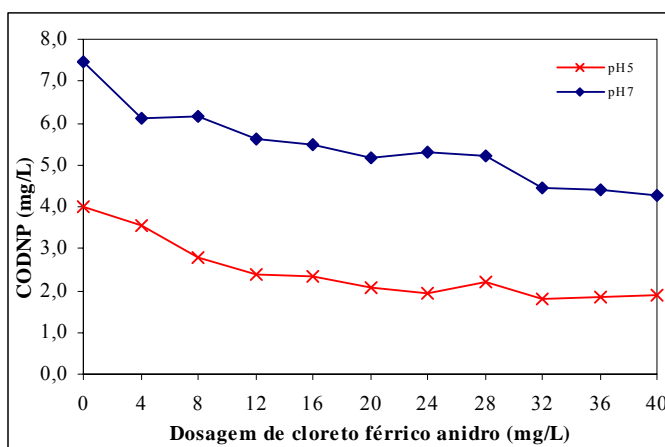


Figura 5.15 – CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante e água de estudo AE1.2.

Comparando em termos absolutos, a quantidade de CODNP removida nos experimentos com sulfato de alumínio com a quantidade removida nos experimentos com cloreto férrico, nota-se que o sulfato de alumínio promove uma remoção maior, com diferenças entre os residuais de CODNP na dosagem zero e na máxima dosagem em torno de 4,5 mg/L para os dois valores de pH de coagulação.

A Figura 5.16 ilustra os residuais de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares para os dois valores de pH de coagulação ensaiados, 5 e 7.

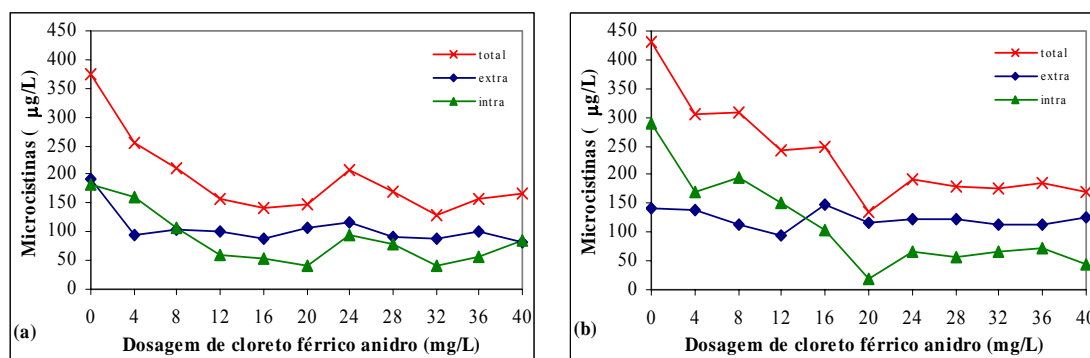


Figura 5.16 – Residuais de microcistinas totais, extracelulares e intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 5,1±0,1; (b) pH 6,9±0,1.

Observa-se na Figura 5.16 que o residual de microcistinas extracelulares não se altera significativamente com o aumento da dosagem do coagulante tanto para o pH de coagulação 7 como para o pH 5, exceto no caso da dosagem de 4 mg/L em relação a dosagem zero. Acredita-se, entretanto, que o valor medido na dosagem zero no pH de coagulação 5 esteja super-estimado em função, provavelmente, de problemas analíticos. Assim, os resultados obtidos sugerem que a remoção de microcistinas extracelulares na coagulação com cloreto férrico é praticamente desprezível.

A hipótese de que o valor das microcistinas extracelulares está super-estimado nos dados apresentados na Figura 5.16(a) encontra respaldo quando se compara os valores de remoção de clorofila-a, de turbidez e de microcistinas intracelulares mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Resumo da remoção de clorofila-a, turbidez e microcistinas intracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante.

Dosagem de cloreto férrico anidro (mg/L)	pH de coagulação 5		
	Remoção de turbidez (%)	Remoção de clorofila-a (%)	Remoção de microcistinas intracelulares (%)
12	85	82	68
20	91	92	78

Como pode ser observado na Tabela 5.12, os valores de remoção de turbidez e clorofila-a são consistentes entre si, porém bastante superiores aos valores de remoção de microcistinas intracelulares. Entretanto, esses parâmetros estão mensurando a remoção de material em suspensão presente na água de estudo, que se trata basicamente das células de *Microcystis aeruginosa*, e uma remoção similar dos três parâmetros era esperada. A menor remoção de microcistinas intracelulares pode ser explicada pelo fato do valor de referência para o cálculo da remoção (concentração na dosagem zero) estar sub-estimado, como consequência da super-estimação das microcistinas extracelulares. Vale lembrar que o valor das microcistinas intracelulares é obtido pela diferença entre as microcistinas totais e as microcistinas extracelulares.

Comparando as Figura 5.6 e 5.16, observa-se que o residual de microcistinas extracelulares com uso de sulfato de alumínio oscila sempre com tendência a decair com aumento da dosagem do coagulante, enquanto que com utilização de cloreto férrico, o residual oscila em torno de um valor constante. Esse comportamento diferenciado pode sugerir que o sulfato de alumínio, embora ainda com baixa eficiência de remoção, tende a ser mais eficaz na remoção de microcistinas que o cloreto férrico. Essa hipótese deve ser melhor investigada.

A Figura 5.17 apresenta os valores residuais de ferro obtidos para os dois valores de pH de coagulação. Observa-se que a concentração de ferro na água de estudo já se encontra superior, para o pH de coagulação 7, ou próxima, para o pH de coagulação 5, ao padrão de aceitação de 0,30 mg de Fe/L para consumo humano permitido pela Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde. Essa concentração inicial de ferro pode estar associada ao teor de

ferro presente na água do lago Paranoá ou no meio de cultivo ASM-1 utilizado para cultivo das células de *Microcystis aeruginosa*.

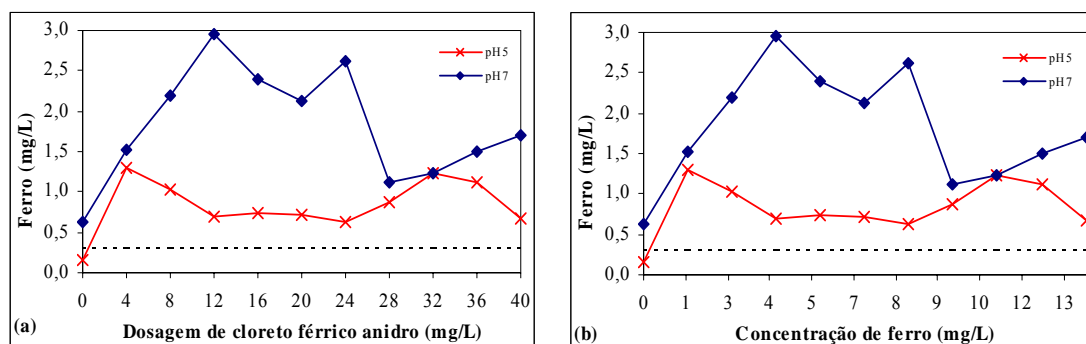


Figura 5.17 – Residual de ferro para os diferentes valores de pH em função da: (a) dosagem de cloreto férrico; (b) concentração de ferro no coagulante.

Analisando a quantidade de ferro adicionado e seu residual, observa-se que para os experimentos com pH de coagulação 5, nas dosagens ótimas de 12 e 20 mg/L, os valores residuais de ferro na amostra clarificada correspondem a 17% e 10%, respectivamente, do valor de ferro adicionado na forma de coagulante. Para o pH de coagulação 7 na dosagem ótima de 20 mg/L, o residual de ferro refere-se a 31% da quantidade de ferro aplicada durante a coagulação. Esses percentuais são próximos dos percentuais de residual de clorofila-a nessas mesmas dosagens, indicando que quando os valores residuais de clorofila-a se apresentam baixos, os residuais do coagulante também se apresentam baixos, uma vez que a maioria do ferro adicionado encontra-se na composição dos flocos e que esses foram removidos adequadamente.

Assim como na etapa anterior, é importante ressaltar a questão que a água clarificada ainda será tratada pelo filtro, removendo significativamente o residual de ferro.

### 5.3.3 – Remoção de microcistinas utilizando cloreto férrico e dois valores de pH de coagulação

Experimentos de flotação foram realizados buscando promover a remoção de microcistinas dissolvidas da água, utilizando os mesmos parâmetros das outras fases, com dosagens do cloreto férrico anidro de 8 em 8 mg/L. As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os valores de caracterização da água do lago Paranoá e da água de estudo AE1.3, respectivamente.



Tabela 5.13 – Caracterização da água do lago Paranoá utilizada para preparação da água de estudo AE1.3 dos ensaios de flotação com cloreto férrico.

	pH	Turbidez (UT)	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	CODNP (mg/L)	Clorofila-a (µg/L)
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	6,6	4,1	20	3,9	0,9
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	6,6	4,1	20	3,9	0,9

Tabela 5.14 – Caracterização da água de estudo AE1.3 utilizada nos ensaios de flotação com cloreto férrico.

	pH	Turbidez (UT)	CODNP (mg/L)	AUVE (abs)	Clorofila-a (µg/L)	Microcistinas extra (µg/L)
Coleta 1 – ensaios com pH de coagulação 5,0	7,3	3,5	10,9	0,01	13,9	146
Coleta 2 – ensaios com pH de coagulação 7,0	7,3	3,5	10,9	0,01	13,9	146

A Figura 5.18 apresenta os valores dos residuais de turbidez e clorofila-a resultantes dos experimentos de floteste com os valores de pH de coagulação 5 e 7, utilizando água de estudo AE1.3.

Para o pH de coagulação de 5, a flotação promoveu, em média, 78% de remoção de turbidez a partir da dosagem de 8 mg/L de cloreto férrico anidro, com residual próximo a 1UT. Já para o pH de coagulação 7, o residual de turbidez fica aproximadamente constante a partir da dosagem de 24 mg/L do coagulante, porém com valor pouco superior a 2 UT, com média de cerca de 50% de remoção de turbidez.

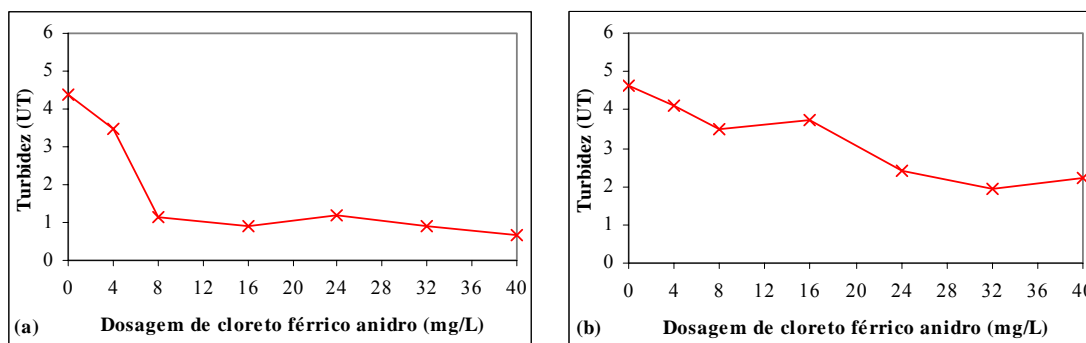


Figura 5.18 – Residuais de turbidez para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante. (a) pH 4,9±0,3; (b) pH 6,8±0,2.

As Figura 5.19 e 5.20 ilustram os residuais de CODNP e de microcistinas extracelulares obtidos nos experimentos de floteste para o pH de coagulação de 5 e 7.

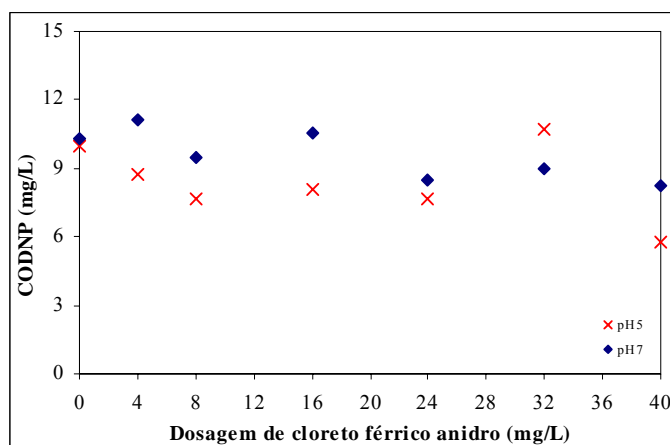


Figura 5.19 – CODNP residual para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante e água de estudo AE1.3.

O decaimento dos residuais de CODNP mostrado na Figura 5.19 com o aumento da dosagem de cloreto férrico anidro foi relativamente mais baixo ou similar ao obtido nos experimentos mostrados na Figura 5.15, quando a água continha, além de microcistinas,  $10^6$  células/mL de *Microcystisa eruginosa*. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que na água contendo células, a floculação se dá de forma mais efetiva (mais chances de contato), incorporando nos flocos precipitados de matéria orgânica, ou ainda adsorvendo matéria orgânica dissolvida nesses flocos.

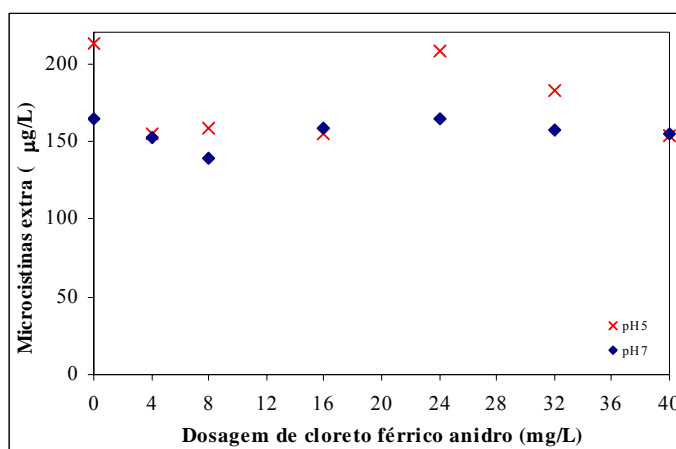


Figura 5.20 – Residuais de microcistinas extracelulares para os diferentes valores de pH de coagulação utilizando cloreto férrico como coagulante.

Assim como a fase anterior, a remoção de microcistinas extracelulares utilizando a coagulação/floculação/flotação com cloreto férrico não foi eficiente. Para o experimento com pH de coagulação 7, o residual da toxina extracelular foi praticamente constante em toda a faixa de dosagem do coagulante, enquanto que para o pH de coagulação 5, os residuais oscilaram significativamente. Não se acredita que essas oscilações sejam devido a maior ou menor eficiência de remoção, e sim a problemas de detecção das cianotoxinas. Cabe observar inclusive, que são detectados valores significativamente maiores que os originalmente presentes na água.

## 6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Dos dados obtidos no presente trabalho podem ser delineadas as conclusões listadas a seguir:

- O valor do pH de coagulação influenciou de forma marcante a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* pelo processo de flotação. Maiores valores de eficiência de remoção de turbidez, de clorofila-a e de *Microcystis aeruginosa* (microcistinas intracelulares) foram obtidos com valores de pH de coagulação mais baixos, em torno de 5, independente do coagulante utilizado;
- O valor do pH de coagulação, contudo, não parece influenciar a remoção de microcistinas extracelulares, e, tampouco, a remoção de outros compostos orgânicos dissolvidos na água, expressos pelo valor do carbono orgânico dissolvido não-purgável CODNP. Dessa forma, na faixa de dosagem do coagulante avaliada, não houve evidências da ocorrência da chamada coagulação melhorada;
- A remoção de microcistinas extracelulares não apresentou correlação com a remoção de turbidez e clorofila-a, entretanto, apresentou comportamento semelhante ao carbono orgânico dissolvido não-purgável - CODNP;
- Na condição avaliada, água de estudo contendo  $10^6$  células/mL de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas dissolvidas, e considerando as dosagens ótimas do coagulante, para o pH de coagulação 5, o uso de cloreto férrico apresentou valores de remoção de turbidez e de clorofila-a pouco superiores aos obtidos com sulfato de alumínio, respectivamente, 91% e 92% de remoção. Enquanto que para o pH de coagulação 7, o uso do sulfato de alumínio promoveu maiores remoções de turbidez e de clorofila-a, 92% e 91%, respectivamente;
- Utilizando cloreto férrico como coagulante, a remoção de CODNP foi levemente mais eficiente com pH de coagulação 5 em relação ao pH de coagulação 7. Em termos absolutos, o uso do sulfato de alumínio promoveu maiores remoções de CODNP que o uso do cloreto férrico, nos dois valores de pH de coagulação;

- Utilizando sulfato de alumínio, o comportamento do residual de microcistinas extracelulares oscila com suave tendência de decaimento com aumento da dosagem do coagulante, podendo atingir até 30% de remoção. Com o cloreto férrico, o residual de microcistinas extracelulares oscila em torno de um valor constante, sendo sua remoção praticamente desprezível. Assim, embora a eficiência de remoção tenha sido baixa, o uso do sulfato de alumínio mostrou-se mais eficaz na remoção de microcistinas que o uso do cloreto férrico;
- Houve uma semelhança entre as frações residuais de turbidez e clorofila-a com os residuais de coagulante, alumínio ou ferro. Valores residuais de turbidez e clorofila-a baixos na água clarificada, implicavam em valor residual do coagulante mais baixo. No caso do ferro, a água clarificada apresentava concentrações muito acima do valor padrão de aceitação para consumo humano permitido pelo Ministério da Saúde.

Dentre os coagulantes avaliados, o sulfato de alumínio apresentou como vantagens uma maior remoção de microcistinas intracelulares e de CODNP tanto com valor de pH de coagulação 5, como com valor de pH de coagulação 7, além de permitir um melhor controle do seu residual. O cloreto férrico, por sua vez, apresentou como vantagem uma maior estabilidade do processo de flotação para os diferentes valores de pH de coagulação, entretanto, com maior perda de eficiência com uso de valores mais elevados de pH na faixa de dosagem do coagulante analisada.

Para a concentração de células avaliada,  $10^6$  células/mL, valor típico de uma floração de *Microcystis aeruginosa*, apesar de nas condições ótimas de dosagem do coagulante e do valor do pH de coagulação, as remoções de turbidez (> 90%), de clorofila-a (> 90%) e de *Microcystis aeruginosa* (> 80%) serem elevadas com aplicação do processo de coagulação/floculação/flotação, os valores residuais desses parâmetros ainda são elevados, podendo comprometer o desempenho dos filtros. Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados, visando a otimização da etapa da flotação (taxa de aplicação superficial, razão ar/sólidos, etc), preferencialmente em unidades piloto e utilizando águas naturalmente eutrofizadas.

Buscando a confirmação dos resultados obtidos nesse trabalho, recomenda-se também a continuidade de estudos sobre remoção de cianotoxinas com o enfoque da coagulação melhorada, porém utilizando dosagens de coagulante mais elevadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amirtharajah, A. e O'Melia, C.R. (1990). "Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation." In: Pontius, F.W. (ed.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 4a. edição. American Water Works Association. MacGraw-Hill, Inc., E.U.A. 269-365.
- Amirtharajah, A. e Mills, K.M. (1982). "Rapid-mix design for mechanism of alum coagulation." *Journal of the American Water Work Association*, **74** (4), 210-216.
- APHA, AWWA, WPCF (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ª edição, Washington, EUA.
- Arantes, C. (2004). *Uso da filtração lenta para a remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Biologia Animal, Departamento de Ciências Fisiológicas, Universidade de Brasília, DF.
- Arboleda, J. (1992). *Teoria y Practica de la Purificación Del Agua*. Asociación Colombiana de Ingenieria Sanitaria y Ambiental – ACODAL, Colombia, 684p.
- Azevedo, S.M.F.O. e Brandão, C.C.S. (2003). *Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano*. Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), Brasília, Brasil, 51p.
- Azevedo, S.M.F.O., Evans, W.R., Carmichael, W.W. e Namikoshi, M. (1994). "First report of microcystins from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*." *Journal of Applied Phycology*, **6**, 261-265.
- Bartram, J., Carmichael, W.W., Chorus, I., Jones, G. e Skulberg, O.M. (1999). "Introduction." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 1-13.
- Benhardt, H. e Clasen, J. (1991). "Flocculation of micro-organisms." *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **40** (2), 76-87.
- Benhardt, H. e Clasen, J. (1994). "Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells." *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **43** (5), 222-232.
- Brasil (2004). Ministério da Saúde. "Portaria nº 518: Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu

- padrão de potabilidade.” *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 de março de 2004.
- Campos, J.R. e Reali, M.A.P. (1985). “Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de água para abastecimento.” *Revista DAE*, **45** (142), 290-297.
- Carmichael, W.W. (1992a). *A Status Report on Planktonic Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and Their Toxins*. EPA/600/R-92/079, Ohio, E.U.A., 141p.
- Carmichael, W.W. (1992b). “Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins.” *Journal of Applied Bacteriology*. **72**, 445-459.
- Carmichael, W.W. (1994). “The Toxins of Cyanobacteria.” *Scientific American*. **270** (1), 78-86.
- Carvalho, P.V.V.B.C., Silvestre, A.N. e Moura, E.B.A. (1999). “Ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas do gênero *Cylindrospermopsis* em mananciais de abastecimento público no estado de Pernambuco/Brasil – abordagem preliminar.” *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 3775-3783.
- Centurione Filho, P.L. e Di Bernardo, L. (2000). “Coagulação, floculação e flotação para remoção de algas.” *IX Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, SILUBESA, Porto Seguro, Brasil, 247-256.
- Centurione Filho, P.L. e Di Bernardo, L. (2002). “Ensaio de flotação e filtração em equipamento especial utilizando água natural proveniente de curso d’água eutrofizados.” *XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, AIDIS, Cancun, México, 1-8.
- Chellappa, N.T. e Costa, M.A.M. (2003). “Dominant and co-existing species of Cyanobacteria from a Eutrophicated reservoir of Rio Grande do Norte State, Brazil.” *Acta Oecologica International Journal of Ecology*, **24**, S3-S10.
- Chen C.Y. e Chou, H.N. (2002). “A modified high-performance liquid chromatography method for analysis of PSP toxins in dinoflagellate, *Alexandrium minutum*, and shellfish from Taiwan.” *Food Research International*, **35**, 715-720.
- Chow, C.W.K., House, J., Velzeboer, R.M.A., Drikas, M., Burch, M.D. e Steffensen, D.A. (1998). “The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells.” *Water Research*, **32** (3), 808-814.
- Chow, C.W.K., Drikas, M., House, J., Burch, M.D., e Velzeboer, R.M.A. (1999). “The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*.” *Water Research*, **33** (15), 3253-3262.



- Coelho, E.R.C, Reali, M.A.P. e Campos, J.R. (1991). “Emprego da flotação por ar dissolvido na clarificação de águas para abastecimento: influência da taxa de aplicação superficial.” *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Goiânia-GO, Brasil, vol. 2, 215-231.
- Cook, D., Newcombe, G. e Sztajnbock, P. (2001). “The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters.” *Water Research*, **35** (5), 1325-1333.
- De Rijk, S.E., van der Graff, J.H.J.M. e den Blanken, J.G. (1994). “Bubble size n flotation thickening.” *Water Research*, **28** (2), 465-473.
- Di Bernardo, L. (1993). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Volume 1. ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 481p.
- Di Bernardo, L., Centurione Filho, P.L. e Pádua, V.L. (1999). “Comparação da eficiência da remoção de algas na decantação com mantas sintéticas não tecidas e na flotação de água.” *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 3593-3602.
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R. e Newcombe, G. (1994). “Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon.” *Water Research*, **28** (8), 1735-1742.
- Drikas, M. (1994). “Control and/or removal of algal toxins.” In: Steffensen, D.A. e Nicholson, B.C. (eds.) *Toxic Cyanobacteria Current Status of research and Management*. Proceedings of an International Workshop, Adelaide, Austrália, 93-102.
- Drikas, M., Chow, C.W.K., House, J. e Burch, M.D. (2001). “Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria.” *Journal of the American Water Works Association*, **93** (2), 100-111.
- Edzwald, J.K. e Wingler, B.J. (1990). “Chemical and physical aspects of dissolved-air flotation for the removal of algae.” *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **39** (1), 24-35.
- Edzwald, J.K. (1995). “Principles and Applications of Dissolved Air Flotation.” *Water Science and Technology*, **31** (3-4), 1-23.
- Edzwald, J.K. e Tobiasson, J.E. (1999). “Enhanced coagulation: US requirements and a broader view.” *Water Science and Technology*, **40** (9), 63-70.
- Falconer, I.R., Runnegar, M.T.C., Buckley, T., Huyn, V.L. e Bradshaw, P. (1989). “Using Activated Carbon to Remove Toxicity from Drinking Water Containing

- Cyanobacterial Blooms.” *Journal of the American Water Works Association*, **81** (2), 102-105.
- Falconer, I.R. (1996). “Potential impact on human health of toxic cyanobacteria.” *Phycologia*, **35** (6), 6-11.
- Fukushi, K., Tambo, N. e Matsui, Y. (1995). “A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment.” *Water Science and Technology*, **31** (3-4), 37-47.
- Gregory, J. e Zabel, T. (1990). “Sedimentation and Flotation.” In: McGraw-Hill, Inc. (eds.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 4a. edição. E.U.A., 367-453.
- Gochin, R.J. e Solari, J. (1983). “The role of hydrophobicity in dissolved air flotation.” *Water Research*, **17** (6), 651-657.
- Gochin, R.J. (1990). “Flotation.” In: Svarovsky L. (ed.) *Solid-Liquid Separation Butterworth*. Londres, Inglaterra, 591-612.
- Harada, K., Kondo, F. e Lawton, L. (1999). “Laboratory Analysis of Cyanotoxins.” In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 369-405.
- Hart, J., Fawell, J.K. e Croll, B. (1998). “Algal toxins in surface waters: origins and removal during drinking water treatment processes.” *Water Supply*, **16** (1-2), 611-623.
- Himberg, K., Keijola, A.M., Hiisvirta, L., Pyysalo, H. e Sivonen, K. (1989). “The effect of water treatment processes from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study.” *Water Research*, **23** (8), 979-984.
- Hoeger, S.J., Hitzfeld, B.C. e Dietrich, R. (2004a). “Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants.” *Toxicology and Applied Pharmacology* (no prelo).
- Hoeger, S.J., Shaw, G., Hitzfeld, B.C. e Dietrich, R. (2004b). “Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants.” *Toxicon*, **43**, 639-649.
- Hrudey, S., Burch, M., Drikas, M. e Gregory, R. (1999). “Remedial Measures.” In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 275-312.

- Hyde, R.A., Miller, D.G., Packman, R.F. e Richards, W.N. (1977). "Water clarification by flotation." *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **69** (7), 369-374.
- Janssens, J.G. e Buekens, A. (1993). "Assessment of process selection for particle removal in surface water treatment." *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **42** (5), 279-288.
- Kastl, G., Sathasivan, A., Fisher, I. e Leeuwen, J.V. (2004). "Modeling DOC removal by enhanced coagulation." *Journal of the American Water Work Association*, **96** (2), 79-89.
- Kaur, K., Bott, T.R., Heathcote, G.R., Keay, G. e Leadbeater, B.S.C. (1994). "Treatment of algal-laden water: pilot-plant experiences." *Journal Industrial Waste Management Evolution Model*, **8**, 22-32.
- Kawamura, S. (2000). "Design of Basic Treatment Process Units." In: John Wiley e Sons, Inc. (eds.) *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*. 2a. edição. E.U.A., 59-342.
- Keijola, A.M., Himberg, K., Esala, A.L., Sivonen, K. e Hiisvirta, L. (1988). "Removal of Cyanobacterial Toxins in Water Treatment Processes: Laboratory and Pilot-Scale Experiments." *Toxicity Assessment: An International Journal*, **3**, 643-656.
- Kitchener, J.A. e Gochin, R.J. (1981). "The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal." *Water Research*, **15**, 585-590.
- Kuiper-Goodman, T., Gupta, S., Combley, H. e Thomas, B.H. (1994). "Microcystins in drinking water: risk assessment and derivation of a possible guidance value for drinking water." In: Steffensen, D.A. e Nicholson, B.C. (eds.) *Toxic Cyanobacteria: Current Status of Research and Management*. Proceedings of an International Workshop, Adelaide, Austrália, 67-73.
- Kuiper-Goodman, T., Falconer, I. e Fitzgerald, J. (1999). "Human Health Aspects." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 113-153.
- Lacerda, M.R.S. (1997). *A influência do pH de coagulação e do tempo de floculação na flotação por ar dissolvido no tratamento de água com baixa turbidez e presença de algas*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF.

- Lacerda, M.R.S., Marques, S.F.S. e Brandão, C.C.S. (1997). “A influência do pH de coagulação e do tempo de floculação na flotação por ar dissolvido de águas de baixa turbidez e com presença de algas.” *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 1566-1575.
- Lagos, N., Onodera, H., Zagatto, P.A., Andrinolo, D., Azevedo, S.M.F.O. e Oshima, Y. (1999). “The first evidence of paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil.” *Toxicon*, **37**, 1359-1373.
- Lam, A.K.Y., Prepas, E.E., Spink, D. e Hrudey, S.E. (1995). “Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health.” *Water Research*, **29** (8), 1845-1854.
- Lambert, T.W., Holmes, C.F.B. e Hrudey, S.E. (1996). “Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment.” *Water Research*, **30** (6), 1411-1422.
- Longhurst, S.J. e Graham, N.J.D. (1987). “Dissolved air flotation for potable water treatment: a survey of operational units in Great Britain.” *The Public Health Engineer*, **14** (6), 71-76.
- Lobato, S.J.M., Reali, M.A.P. e Faitanin, L. (1995). “O sucesso da flotação por ar dissolvido no pré-tratamento da água bruta da ETA Meaípe – ES.” *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Foz do Iguaçu, Brasil.
- Lobato, S.J.M., Faitanin, L. e Moreschi, P.V. (1997). “Implantação do processo de flotação por ar dissolvido em substituição ao processo de decantação de alta taxa no pré-tratamento da água bruta na estação de tratamento de água de Mantenópolis – ES.” *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Foz do Iguaçu, Brasil, 1431-1439.
- Malley, J.P. e Edzwald, J.K. (1991). “Concepts for dissolved-air flotation treatment of drinking waters.” *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **40** (1), 7-77.
- Marques, S.F.S., Camelo, A.S. e Brandão, C.C.S. (1999). “Estudo da utilização da flotação por ar dissolvido na recuperação da água de lavagem de filtros.” *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 1418-1427.
- Masschelein, W. (1992). “Coagulation.” In: Marcel Dekker, Inc. (eds.) *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Nova Iorque, E.U.A. 165-190.

- Molica, R.J.R., Oliveira, E.J.A., Carvalho, P.V.V.C., Costa, A.N.S.F., Cunha, M.C.C., Melo, G.L. e Azevedo, S.M.F.O. (2005). "Occurrence of saxitoxins and na anatoxina (s)-like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply." *Harmful Algae*, **4** (4), 743-753.
- Mouchet, P. e Bonnelye, V. (1998). "Solving algae problems: French expertise and worldwide applications." *Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **47** (3), 125-141.
- Mur, L.R., Skulberg, O.M. e Utkilen, H. (1999). "Cyanobacteria in the Environment." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 15-40.
- Najm, I., Tate, C. e Selby, D. (1998). "Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study." *Journal of the American Water Work Association*, **90** (10), 88-95.
- Newcombe, G. e Nicholson, B. (2002). "Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins." *Water Science and Technology: Water Supply*, **2** (5-6), 271-275.
- Newcombe, G. e Nicholson, B. (2004). "Water treatment options for dissolved cyanotoxins." *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **53** (4), 227-239.
- Nicholson, B.C., Rositano, J. e Burch, M.D. (1994). "Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine." *Water Research*, **28** (6), 1297-1303.
- Ødegaard, H. (1995). "Optimization of flocculation/flotation in chemical wastewater treatment." *Water Science and Technology*, **31** (3-4), 73-82.
- Oliveira, J.M.B. (2005). *Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e flotação: avaliação em escala de bancada*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF.
- O'Melia, C.R. (1972). "Coagulation and Flocculation." In: Weber, Jr. W.J. (ed.) *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience. E.U.A., 61-107.
- Oshima, Y. (1995). "Post-Column Derivatization HPLC Methods for Paralytic Shellfish Poisons." In: Hallegraef, G.M., Anderson, D.M., Cembella, A.D. (eds) *Manual on Harmful Marine Microalgae, IOC Manuals and Guides N° 30*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 81-94.

- Pendleton, P., Schumann, R. e Wong, S.H. (2001). "Microcystin-LR adsorption by activated carbon." *Journal of Colloid and Interface Science*, **240**, 1-8.
- Pinto Filho, A.C.T. (1999). *Avaliação do potencial da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento para efluentes do processo de lodos ativados, de reatores UASB e de lagoas de alta taxa*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF.
- Pinto Filho, A.C.T. e Brandão, C.C.S. (2001). "Evaluation of flocculation and dissolved air flotation as an advanced wastewater treatment." *Water Science and Technology*, **43** (8), 83-90.
- Proença, L.A., Lagos, N., Rörig, L., Silva, M. e Guimarães, S. (1999). "Occurrence of paralytic shellfish toxins – PST in southern Brazilian waters." *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, **51** (1), 16-21.
- Reali, M.A.P. e Campos, J.R. (1985). "Emprego da flotação por ar dissolvido na clarificação de água para abastecimento: parte II." *Boletim de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP*, São Carlos, Brasil.
- Reali, M.A.P. (1994). "Proposição de uma equação teórica para o processo de flotação por ar dissolvido." *XXIV Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental – AIDIS*, Buenos Aires, Argentina.
- Reali, M.A.P. e Campos, J.R. (1995). "Optimization of colour removal using a batch flotation test." *2º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - SIBESA*, ABES-ANDIS, Veneza/Padova, Itália, 199-210.
- Reali, M.A.P. e Marchetto, M. (1997). "Clarificação por flotação de água bruta com cor moderadamente elevada." *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 1411-1422.
- Richter, C.A. (2001). *Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água*. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 102p.
- Rizzo, L., Belgiorno, V. e Meriç, S. (2004). "Organic THMs precursors removal from surface water with low TOC and high alkalinity by enhanced coagulation." *Water Science and Technology: Water Supply*, **4** (5-6), 103-111.
- Sá, J.C. (2002). *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina pelo processo de filtração lenta*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF.

- Sá, J.C. (2004). *Aplicabilidade do processo de filtração lenta no tratamento de água contendo Microcystis aeruginosa e microcistina – estudo de parâmetros de projeto e operação visando otimização da eficiência de remoção*. Exame de Qualificação, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF.
- Sá, J.C. e Brandão, C.C.S. (2006). “Removal of *Microcystis aeruginosa* and microcystins by slow sand filtration: a pilota cale study.” In: Ginbel, R., Graham, N.J.D. e Collins (Editores) *Recent progerss in slow sand filtration and alternative Biofiltration Processes*. IWA Publishing, Londres, Inglaterra, 178-187.
- Sant’Anna, C.L. e Azevedo, M.T.P. (2000). “Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil.” *Nova Hedwigia*, **71** (3-4), 359-385.
- Silvestre, A.N., Carvalho, P.V.V.B.C., Moura, E.B.A. e Oliveira, M.S. (1999). “Florações tóxicas em cianobactérias do gênero *Cylindrospermopsis* em mananciais de abastecimento público no estado de Pernambuco.” *20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 3794-3802.
- Sivonen, K e Jones, G. (1999). “Cyanobacterial Toxins.” In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 41-111.
- Schmidt, W., Willmitzer, H., Bornmann, K. e Pietsch, J. (2002). “Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria – Pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough.” *Environmental Toxicology*, **17**, 375-385.
- Stevenson, D.G. (1988). “Flotation.” In: Purchas, D.B. e Wakeman, R.J. (eds.) *Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up*. Uplands Press Ltd. Londres, Inglaterra, 223-252.
- Tavares, L.H.S e Rocha, O. (2001). *Produção de plâncton (fitoplâncton e zooplâncton) para alimentação de organismos aquáticos*. Rima Editora, São Carlos, 106p.
- Teixeira, M.R. e Rosa, M.J. (2006) “Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal.” *Water Research*, **21** (6).
- USEPA – United States Environmental Protection Agency (1999). *Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual*. EPA 815-R-99-012, 237p.
- Vlaski, A., van Breemen, A.N. e Alaerts, G.J. (1996a). “Optimization of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation.” *Jour Water Supply: Research and Technology-Aqua*, **45**(5), 253-261.

- Vlaski, A., van Breemen, A.N. e Alaerts, G.J. (1996b). “The algae problem in the Netherlands from a water treatment perspective.” *Journal Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **45** (4), 184-194.
- Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G. e Lechevallier, M. (2000). “Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water.” *Water Research*, **34** (12), 3247-3257.
- Wesner, G. (1998). “Mixing, Coagulation, and Flocculation.” In: MacGraw-Hill, Inc. (eds.) *Water Treatment Plant Design*. 3a. edição. American Water Works Association e American Society of Civil Engineers. E.U.A., 87-110.
- WHO – World Health Organization (1998). *Guidelines for drinking-water quality – Addendum to vol. 1*. WHO, Genebra, 2a. Edição, 36p.
- Wood, L.W. (1985). “Chloroform-methanol extraction of chlorophyll a.” *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **42**, 38-43.
- Yoo, R.S., Carmichael, W.W., Hoehn, R.C. e Hrudey, S.E. (1995). *Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide*. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, E.U.A., 229p.
- Yunes, J.S., Cunha, N.T., Barros, L.P., Proença, L.A.O. e Monserrat, J.M. (2003). “Cyanobacterial Neurotoxins from Southern Brazilian freshwaters.” *Comments on Toxicology*, **9**, 103-115.
- Zabel, T.F. e Melbourne, J.D. (1980). “Flotation.” In: Lewis, W.M. (ed.) *Developments in Water Treatment – vol. 1*. Applied Science, Inglaterra, 139-191.
- Zabel, T.F. (1984). “Flotation in water treatment.” In: Ives K.J. (ed.) *The Scientific Basis of Flotation, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers*. The Hague, Holanda, 349-377.



## **APÊNDICES**

**APÊNDICE A – DADOS REFERENTES À FASE 1 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO (CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO).**

Tabela A.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 4,5.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	4,4	25,0	368	0	100	0	100
4	4,52	18,1	292	28	72	21	79
8	4,5	4,9	79	80	20	79	21
12	4,4	10,1	141	60	40	62	38
16	4,5	1,5	20	94	6	95	5
20	4,6	2,5	31	90	10	92	8
24	4,6	2,5	30	90	10	92	8
28	4,6	12,2	174	51	49	53	47
32	4,6	11,1	152	56	44	59	41
36	4,6	9,4	130	62	38	65	35
40	4,6	14,3	198	43	57	46	54
44	4,6	20,1	269	20	80	27	73
48	4,5	10,0	143	60	40	61	39
52	4,6	23,0	316	8	92	14	86
56	4,6	17,0	256	32	68	30	70
60	4,6	22,7	294	9	91	20	80

Tabela A.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	5,0	25,8	456	0	100	0	100
4	4,9	7,6	133	70	30	71	29
8	5,1	3,1	47	88	12	90	10
12	5,0	1,5	16	94	6	96	4
16	5,1	1,7	13	93	7	97	3
20	5,1	0,9	7	96	4	98	2
24	5,1	2,4	26	91	9	94	6
28	5,1	4,4	70	83	17	85	15
32	5,1	2,3	36	91	9	92	8
36	5,0	2,5	37	90	10	92	8
40	5,1	8,3	139	68	32	69	31
44	5,0	19,7	241	24	76	47	53
48	5,0	3,8	40	85	15	91	9
52	5,1	5,6	77	78	22	83	17
56	4,9	8,3	136	68	32	70	30
60	5,1	8,3	113	68	32	75	25

Tabela A.3 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5,5.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	5,5	23,6	396	0	100	0	100
4	5,4	12,6	218	47	53	45	55
8	5,4	3,2	49	86	14	88	12
12	5,3	2,8	38	88	12	90	10
16	5,4	1,8	21	93	8	95	5
20	5,4	5,6	88	76	24	78	22
24	5,4	2,0	25	91	9	94	6
28	5,6	4,6	68	80	20	83	17
32	5,4	6,5	94	73	28	76	24
36	5,5	20,3	202	14	86	49	51
40	5,5	7,7	103	68	32	74	26
44	5,5	15,3	208	35	65	47	53
48	5,6	11,7	200	50	50	49	51
52	5,6	8,8	144	63	37	64	36
56	5,5	13,9	212	41	59	46	54
60	5,5	10,4	168	56	44	58	42

Tabela A.4 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 6.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	5,9	32,6	347	0	100	0	100
4	6,1	11,8	128	64	36	63	37
8	5,9	4,5	64	86	14	82	18
12	6,1	3,4	32	89	11	91	9
16	6,0	4,3	44	87	13	87	13
20	6,1	3,5	46	89	11	87	13
24	6,0	4,8	47	85	15	86	14
28	5,9	10,0	139	69	31	60	40
32	5,9	4,3	44	87	13	87	13
36	6,0	5,8	63	82	18	82	18
40	5,9	6,1	63	81	19	82	18
44	6,1	5,7	57	82	18	84	16
48	6,0	5,6	55	83	17	84	16
52	6,1	3,2	33	90	10	91	9
56	6,0	3,8	42	88	12	88	12
60	6,0	6,3	63	81	19	82	18

Tabela A.5 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 6,5.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	6,7	32,6	253	0	100	0	100
4	6,6	25,3	224	22	78	12	88
8	6,6	19,0	177	42	58	30	70
12	6,5	1,8	17	94	6	93	7
16	6,5	6,0	34	82	18	87	13
20	6,5	7,6	61	77	23	76	24
24	6,6	8,0	75	76	24	70	30
28	6,6	3,6	34	89	11	87	13
32	6,5	5,6	47	83	17	81	19
36	6,5	7,2	60	78	22	76	24
40	6,5	12,5	95	62	38	62	38
44	6,4	10,9	85	67	33	66	34
48	6,4	16,3	98	50	50	61	39
52	6,6	22,9	182	30	70	28	72
56	6,4	29,6	151	9	91	40	60
60	6,5	7,1	66	78	22	74	26

Tabela A.6 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem do sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	6,9	28,6	455	0	100	0	100
4	6,9	8,2	137	71	29	70	30
8	6,9	3,7	63	87	13	86	14
12	7,0	5,3	79	82	18	83	17
16	6,8	4,2	67	85	15	85	15
20	7,0	14,5	244	49	51	46	54
24	6,9	18,0	301	37	63	34	66
28	6,8	22,4	381	22	78	16	84
32	7,0	23,5	370	18	82	19	81
36	7,0	23,8	381	17	83	16	84
40	6,9	24,6	388	14	86	15	85
44	7,1	25,7	401	10	90	12	88
48	7,0	20,5	351	28	72	23	77
52	7,0	24,0	400	16	84	12	88
56	7,1	11,4	157	60	40	65	35
60	7,0	21,3	325	26	74	29	71

**APÊNDICE B – DADOS REFERENTES À FASE 2 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO.**

Tabela B.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem de sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (µg/L)	CODNP (mg/L)	Alumínio residual (mg/L)	Dosagem de Al (mg/L)	% de Al residual em relação ao add
AP	6,9	3,0	10,6	2,7			
AE - 1.2	7,4	24,5	207,5	7,3			
0	5,1	22,8	195,8	6,8	0,17	0,00	
4	5,0	7,9	73,7	6,4	0,20	0,63	32
8	5,0	4,9	66,6	5,7	0,20	1,26	16
12	5,1	2,4	24,2	4,9	0,20	1,90	10
16	5,0	1,8	36,0	4,7	0,20	2,53	8
20	5,1	1,7	18,1	4,6	0,23	3,16	7
24	5,1	1,8	19,2	3,4	0,22	3,79	6
28	5,1	1,7	10,6	6,9	0,21	4,42	5
32	5,1	1,5	31,0	3,4	0,17	5,06	3
36	5,1	1,0	18,0	2,8	0,23	5,69	4
40	5,1	1,6	20,4	2,2	0,21	6,32	3
44	5,0	1,8	22,8	3,8	0,22	6,95	3
48	5,1	2,1	30,2	2,3	0,19	7,58	3
52	5,1	3,2	35,2	2,1	0,21	8,22	2
56	5,0	2,9	30,8	2,3	0,23	8,85	3
60	5,0	3,4	31,8	2,0	0,23	9,48	2



Tabela B.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem de sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	CODNP (mg/L)	Alumínio residual (mg/L)	Dosagem de Al (mg/L)	% de Al residual em relação ao add
AP	7,2	3,9	35,8	2,0			
AE - 1.2	8,4	25,3	339,3	5,8			
0	7,0	23,8	357,5	6,7	0,19	0,00	
4	6,9	12,2	172,7	5,8	0,21	0,63	34
8	6,9	3,9	59,3	5,1	0,23	1,26	18
12	6,9	1,8	30,8	5,0	0,18	1,90	10
16	6,9	11,5	175,2	4,2	0,21	2,53	8
20	7,0	5,2	64,4	4,0	0,23	3,16	7
24	7,0	11,0	166,5	3,9	1,04	3,79	27
28	7,0	5,8	86,9	3,3	0,92	4,42	21
32	7,0	6,9	98,3	3,2	0,23	5,06	4
36	7,0	8,9	131,0	3,0	1,12	5,69	20
40	7,0	4,0	56,8	2,8	0,20	6,32	3
44	7,0	5,1	81,8	2,6	0,20	6,95	3
48	7,0	6,8	98,7	2,5	1,07	7,58	14
52	7,0	4,8	79,2	2,3	0,24	8,22	3
56	7,0	3,8	53,5	2,4	1,02	8,85	12
60	7,0	3,4	97,5	2,4	0,23	9,48	2

**APÊNDICE C – DADOS REFERENTES À FASE 3 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO.**

Tabela C.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem de sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorofila-a (mg/L)	CODNP (ppm)	Alumínio residual (mg/L)	Toxina extra (µg/L)
AP	6,6	4,0	7,1	8,1		
AE - 1.3	6,4	5,6	17,6	7,1		210
0	5,4	5,0	25,5	8,0	0,18	210
4	5,4	1,3	14,3	6,6	0,19	162
8	5,4	0,7	9,2	9,2	0,18	154
12	5,2	0,8	9,9	5,5	0,19	147
20	5,0	0,9	6,2	5,4	0,18	150
28	4,6	1,1	5,6	6,2	0,16	126
36	4,5	1,4	9,7	5,0	0,21	108
44	4,8	0,9	3,2	3,5	0,19	122
52	4,9	0,9	10,0	6,3	0,19	138
60	5,1	1,9	15,3	3,3	0,18	170

Tabela C.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem de sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorofila-a (mg/L)	CODNP (ppm)	Alumínio residual (mg/L)	Toxina extra (µg/L)
AP	6,6	4,0	7,1	8,1		
AE - 1.3	6,4	5,6	17,6	7,1		210
0	6,8	5,4	26,0	11,9	0,14	210
4	6,7	3,5	19,3	10,0	0,18	144
8	6,7	1,6	9,9	11,5	0,18	118
12	6,8	1,2	12,9	9,6	0,21	161
20	6,8	1,1	10,8	10,6	0,20	197
28	6,8	1,1	6,8	10,7	0,20	138
36	6,7	1,4	11,7	5,4	0,19	148
44	6,7	1,0	7,1	5,3	0,19	154
52	6,7	1,3	12,9	8,9	0,19	146
60	6,7	1,4	6,7	7,7	0,21	139

**APÊNDICE D – DADOS REFERENTES À FASE 1 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO (CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO).**

Tabela D.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 4,5.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	4,5	20,5	175,3	0	100	0	100
4	4,5	8,9	70,4	57	43	60	40
8	4,4	1,1	13,5	95	5	92	8
12	4,4	1,6	16,8	92	8	90	10
16	4,4	2,3	16,6	89	11	90	10
20	4,5	2,1	8,2	90	10	95	5
24	4,6	2,4	13,4	88	12	92	8
28	4,4	3,8	7,7	81	19	96	4
32	4,5	4,2	9,6	80	20	95	5
36	4,6	3,6	11,0	82	18	94	6
40	4,5	4,0	11,3	81	19	94	6

Tabela D.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	5,1	24,3	285,2	0	100	0	100
4	5,0	16,8	196,3	31	69	31	69
8	5,1	1,5	28,6	94	6	90	10
12	5,0	0,9	19,0	96	4	93	7
16	4,9	1,7	24,6	93	7	91	9
20	5,0	0,5	15,9	98	2	94	6
24	5,1	0,4	14,1	98	2	95	5
28	5,0	0,9	16,6	96	4	94	6
32	5,1	0,6	17,1	97	3	94	6
36	5,1	0,5	7,2	98	2	97	3
40	5,1	1,1	19,7	95	5	93	7

Tabela D.3 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5,5.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	5,5	21,3	188,6	0	100	0	100
4	5,4	7,4	67,7	65	35	64	36
8	5,4	2,0	20,7	91	9	89	11
12	5,6	1,0	21,6	95	5	89	11
16	5,6	0,7	18,4	97	3	90	10
20	5,5	0,6	14,0	97	3	93	7
24	5,6	0,7	27,6	97	3	85	15
28	5,5	0,6	61,2	97	3	68	32
32	5,5	0,5	13,5	98	2	93	7
36	5,5	0,7	20,4	97	3	89	11
40	5,5	0,6	20,0	97	3	89	11

Tabela D.4 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 6.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	6,1	23,8	237,6	0	100	0	100
4	6,1	23,4	218,9	2	98	8	92
8	6,0	4,8	52,8	80	20	78	22
12	6,0	1,8	25,2	92	8	89	11
16	5,9	0,8	24,0	97	3	90	10
20	6,0	0,9	22,8	96	4	90	10
24	6,1	1,5	24,0	94	6	90	10
28	6,1	1,8	24,7	92	8	90	10
32	6,1	1,2	21,2	95	5	91	9
36	6,1	1,6	20,0	93	7	92	8
40	6,1	1,3	29,8	94	6	87	13

Tabela D.5 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 6,5.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	6,4	28,7	318,7	0	100	0	100
4	6,4	29,0	321,4	-1	101	-1	101
8	6,4	26,2	282,2	9	91	11	89
12	6,4	17,8	189,2	38	62	41	59
16	6,5	8,6	93,5	70	30	71	29
20	6,5	7,6	82,8	74	26	74	26
24	6,5	8,7	102,3	70	30	68	32
28	6,6	6,6	88,8	77	23	72	28
32	6,6	8,8	98,7	69	31	69	31
36	6,6	10,7	127,3	63	37	60	40
40	6,6	9,9	116,1	66	34	64	36

Tabela D.6 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (mg/L)	Turbidez (%)		Clorofila-a (%)	
				Eficiência	Residual	Eficiência	Residual
0	6,9	21,5	195,8	0	100	0	100
4	6,9	21,1	184,8	2	98	6	94
8	7,0	11,2	113,0	48	52	42	58
12	6,9	6,9	73,7	68	32	62	38
16	6,9	8,2	88,4	62	38	55	45
20	6,9	9,0	121,4	58	42	38	62
24	6,9	9,1	91,2	58	42	53	47
28	6,9	11,9	113,6	45	55	42	58
32	6,9	9,9	106,7	54	46	46	54
36	6,9	10,7	114,4	50	50	42	58
40	6,9	9,3	85,3	57	43	56	44

**APÊNDICE E – DADOS REFERENTES À FASE 2 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO.**

Tabela E.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (µg/L)	CODNP (mg/L)	Ferro residual (mg/L)	Dosagem de Fe (mg/L)	% de Fe residual em relação ao add	Toxina (µg/L)		
								Total	Extra	Intra
AP	6,0	2,5	16	2,5						
AE - 1.2	6,8	32,8	311	6,7				376	192	183
0	5,1	31,2	300	4,0	0,16	0,00		376	192	184
4	5,2	31,2	308	3,5	1,30	1,37	95	255	95	160
8	5,2	8,3	93	2,8	1,04	2,74	38	212	104	108
12	5,1	4,7	54	2,4	0,70	4,10	17	158	100	58
16	5,2	4,5	51	2,3	0,75	5,47	14	141	88	53
20	5,1	2,8	24	2,1	0,71	6,84	10	148	107	41
24	5,1	2,3	34	1,9	0,63	8,21	8	209	115	94
28	4,9	1,5	27	2,2	0,88	9,58	9	170	92	78
32	5,1	1,3	27	1,8	1,24	10,94	11	130	88	42
36	5,1	1,4	14	1,8	1,13	12,31	9	157	102	55
40	5,1	1,2	26	1,9	0,68	13,68	5	168	82	86

Tabela E.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof-a (µg/L)	CODNP (mg/L)	Ferro residual (mg/L)	Dosagem de Fe (mg/L)	% de Fe residual em relação ao add	Toxina (µg/L)		
								Total	Extra	Intra
AP	6,0	2,5	16	2,5						
AE - 1.2	7,0	27,8	267	7,9				431	143	288
0	7,0	26,3	259	7,5	0,63	0,00		431	143	288
4	6,9	27,0	243	6,1	1,53	1,37	112	307	137	169
8	6,9	24,8	221	6,1	2,20	2,74	80	309	114	195
12	6,9	18,5	162	5,6	2,96	4,10	72	243	93	150
16	6,9	12,4	114	5,5	2,40	5,47	44	250	148	103
20	6,9	7,6	74	5,2	2,12	6,84	31	137	116	20
24	6,9	11,2	107	5,3	2,62	8,21	32	191	124	67
28	6,9	6,3	56	5,2	1,12	9,58	12	180	124	56
32	6,9	5,5	67	4,5	1,24	10,94	11	178	113	65
36	7,0	8,5	86	4,4	1,50	12,31	12	184	113	71
40	7,0	7,3	69	4,3	1,70	13,68	12	170	126	43



**APÊNDICE F – DADOS REFERENTES À FASE 3 DOS ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO COM CLORETO FÉRRICO.**

Tabela F.1 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 5.

Dosagem de sulfato de alumínio	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	CODNP (mg/L)	Ferro residual (mg/L)	Dosagem de Fe (mg/L)	% de Fe residual em relação ao add	Toxina extra (µg/L)
AP	6,6	4,1	0,9	3,9				
AE - 1.3	7,3	3,5	13,9	10,9				147
0	4,5	4,4	42,2	10,0	0,41	0,00		213
4	5,0	3,5	32,7	8,7	1,09	1,37	80	155
8	4,5	1,1	29,1	7,6	0,53	2,74	19	158
16	5,2	0,9	26,6	8,1	0,42	5,47	8	155
24	4,8	1,2	13,8	7,6	1,62	8,21	20	208
32	5,2	0,9	20,6	10,7	1,18	10,94	11	182
40	5,2	0,7	23,7	5,8	0,58	13,68	4	153

Tabela F.2 – Ensaio de coagulação para pH de coagulação 7.

Dosagem de cloreto férrico	pH de coagulação	Turbidez (UT)	Clorof.-a (mg/L)	CODNP (mg/L)	Ferro residual (mg/L)	Dosagem de Fe (mg/L)	% de Fe residual em relação ao add	Toxina extra (µg/L)
AP	6,6	4,1	0,9	3,9				
AE - 1.3	7,3	3,5	13,9	10,9				147
0	6,7	4,6	38,6	10,3	0,39	0,00		164
4	6,7	4,1	35,2	11,1	1,14	1,37	83	152
8	6,6	3,5	23,4	9,5	3,18	2,74	116	139
16	7,0	3,7	32,2	10,5	2,65	5,47	48	158
24	7,0	2,4	19,6	8,5	1,18	8,21	14	164
32	7,0	1,9	20,9	9,0	1,09	10,94	10	157
40	7,0	2,2	22,6	8,2	1,14	13,68	8	154