

c) Operação

- a limpeza é muito mais simples de ser efetuada no FAP que no FAAG, pois este requer para a realização de DFIs um sistema de tubulações e bombeamento simultâneo, com vazão controlada (igual à da DFI);
- o enchimento do FAP (para a realização de um número maior de DFIs, caso necessário) pode ser efetuada com água bruta;
- pode ser usado o mesmo sistema de bombeamento de água para lavagem do filtro rápido descendente para enchimento e limpeza final no FAP, com vazão e tempo de bombeamento menores que no FAAG, havendo, portanto, menor geração de volume de lodo a ser tratado;
- a duração da carreira de filtração no FAP é mais longa que no FAAG.
- a quantidade de água para limpeza do FAP é menor que no FAAG e essa operação é menos freqüente no FAP.

A areia do filtro ascendente deve possuir grãos maiores que aqueles comumente usados na tecnologia da filtração direta ascendente, para que os filtros descendentes também atuem na retenção de impurezas. As características da areia são as seguintes: tamanho dos grãos = 1,41 a 3,2 mm; tamanho efetivo = 1,68 a 2,0 mm; espessura da camada = 1,2 a 1,6 m; coeficiente de esfericidade = 0,70 a 0,80; coeficiente de desuniformidade = 1,4 a 1,8. No filtro ascendente de pedregulho, podem ser usadas quatro ou cinco subcamadas, com pedregulho de tamanho variando entre 38,0 e 2,4 mm. Qualquer que seja o material do filtro ascendente, o filtro descendente deve possuir material filtrante com granulometria que evite ou retarde a ocorrência do transpasse, para que resultem carreiras de filtração com produção efetiva de água mínima de 90 % (preferivelmente, superior a 95 %). Conforme trabalhos recentemente desenvolvidos para remoção de turbidez e de cor verdadeira (Benini et al., 2002, Di Bernardo, 2004, Wiecheteck., 2005, Kuroda, 2006), não há necessidade do uso de camada dupla (antracito e areia), podendo ser adotada somente areia para o filtro descendente com as seguintes características: tamanho dos grãos: 0,30 a 1,41 mm; tamanho efetivo = 0,40 a 0,45 mm; espessura da camada = 0,6 a 0,8 m; coeficiente de desuniformidade = 1,4 a 1,8; coeficiente de esfericidade = 0,70 a 0,85.

Os filtros descendentes podem ter fundo falso com vigas em forma

de V invertido ou de tubulações perfuradas conforme esquema da Figura 7.7. Sugere-se ao leitor consultar Di Bernardo & Dantas (2005) para obtenção de detalhes sobre os fundos dos filtros e especificação da camada suporte.

Arranjo das unidades de dupla filtração, taxas de filtração, e carga hidráulica disponível e modo de operação

A produção efetiva está relacionada com a qualidade da água bruta, taxas de filtração nos filtros ascendente e descendente, material filtrante em ambos os filtros, modo de operação do filtro ascendente (com ou sem descargas de fundo intermediárias) e da carga hidráulica disponível em ambos os filtros. Como há variação da qualidade da água do manancial, dificilmente a combinação de taxas de filtração nas duas unidades será a que conduz à maior produção efetiva durante todo ano.

Os filtros ascendentes devem ser operados com execução de descargas de fundo intermediárias (DFIs). O número de DFIs irá depender essencialmente das características da água bruta e da evolução da perda de carga no meio granular. Em geral, a perda de carga ocorre, principalmente, na camada de pedregulho e no início da camada de areia (em cerca de 40 a 60 cm de espessura) no FAAG. A programação da execução das DFIs é função de dois critérios, quais sejam: i) desenvolvimento da perda de carga no meio granular (pedregulho + areia no FAAG ou pedregulho no FAP); ii) valor máximo da turbidez ou da cor aparente no efluente do filtro ascendente.

A experiência brasileira e a contribuição do PROSAB

Kuroda & Di Bernardo (2005) realizaram uma investigação preliminar para determinação das condições de coagulação química a serem aplicadas em instalação piloto de dupla filtração, objetivando a remoção de células intactas de *Microcystis* spp. e conseqüentemente, de microcistinas intracelulares, por meio de ensaios de bancada em reatores estáticos e filtração direta, utilizando-se filtros de laboratório de areia -FLAs.

As águas de estudo – AEs (Figura 7.13b) foram preparadas a partir de água filtrada (sem cloração) da ETA 2 de São Carlos, diluindo-se volumes pré-definidos de cultura de cepa tóxica de *Microcystis* spp. (Figura 7.13a), cujo inóculo (NPLJ-4) foi fornecido pelo Laboratório de

Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - Universidade Federal do Rio de Janeiro de forma a resultar em densidades de *Microcystis* spp. da ordem de 10^5 cel/mL.



a) Cultura de *Microcystis* spp. NPLJ4 com densidade de $1,33 \times 10^7$ cel/mL



b) Água de estudo da série A com densidade de $1,5 \times 10^5$ cel/mL

Figura 7.13 Vista geral da cultura de *Microcystis* spp. NPLJ4 e da água de estudo

Para realização dos ensaios foram utilizados: hidróxido de sódio (sólido) como alcalinizante, solução comercial de ácido clorídrico como acidificante e 7 tipos de coagulantes à base de alumínio.

- Tipo 1: solução comercial de sulfato de alumínio isento de ferro com 6,0 % de Al_2O_3 , teor de $\text{Fe}^{2+} \leq 0,1$ % , $\text{pH} \leq 2,5$, massa específica = 1,3 kg/L e cor âmbar;
- Tipo 2: solução comercial de sulfato de alumínio líquido ferroso com 6,0 % de Al_2O_3 , teor de $\text{Fe}^{2+} \leq 1,0$ % , $\text{pH} \leq 4,0$, massa específica = 1,3 kg/L e cor marrom alaranjado;
- Tipo 3: solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 11,0 % de Al_2O_3 , $\text{pH} \geq 2,0$, massa específica = 1,1 kg/L e cor âmbar clara;
- Tipo 4: solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 10,7 % de Al_2O_3 , massa específica = 1,3 kg/L e cor castanha;
- Tipo 5: solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 17,5 % de Al_2O_3 , massa específica = 1,35 kg/L e cor castanha;
- Tipo 6: solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 22,6 % de Al_2O_3 , massa específica = 1,325 kg/L e cor âmbar claro;
- Tipo 7: solução comercial de sulfato de alumínio com 7,2 % de Al_2O_3

e massa específica = 1,304 kg/L.

O sistema de FLAs foi constituído por seis filtros, cada um contendo corpo em acrílico transparente de 19 mm de diâmetro, 40 cm de altura e areia aderida na parede interna, de modo a evitar formação de correntes preferenciais durante a filtração.

Considerando a estrutura física e as condições de funcionamento da instalação piloto de escoamento contínuo na qual serão realizados os ensaios, o tempo médio de mistura rápida foi fixado em $T_{mr} = 1$ min e o gradiente médio de velocidade de mistura rápida em $G_{mr} = 800$ s⁻¹.

Para facilitar o entendimento e organização dos dados, as séries dos ensaios foram estabelecidas em função do lote preparado de água de estudo. As principais características das águas de estudo de cada série são apresentadas de forma resumida na Tabela 7.1. Apresenta-se a seguir a síntese dos principais ensaios de coagulação seguida de filtração em FLAs e dos resultados correspondentes.

Tabela 7.1 Principais características das águas de estudo utilizadas

Parâmetros	Série A AE-A	Série B AE-B	Série C AE-C	Série D AE-D	Série E AE-E	Série F AE-F	Série G AE-G
Turbidez (uT)	5,18	4,43	2,86	2,35	2,37	4,32	11,5
Temperatura (°C)	24,00	22,00	24,00	24,00	24,00	24,00	25
pH	6,53	6,10	5,70	6,63	5,94	5,83	6,15
Alumínio Residual (mg/L)	-	-	0,33	-	0,026	0,026	0,12
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /mL)	6,44	4,60	4,00	7,00	3,50	4,00	6,48
Condutividade (mS/cm)	20,50	21,80	31,00	33,80	27,00	28,60	46,50
Potencial Zeta (mV)	-23,30	-21,50	-17,40	-17,40	-16,00	-16,30	-15,3
Cor Aparente (uH)	33,00	26,00	12,00	12,00	9,00	18,00	-
Cor Verdadeira (uH)	< 1	<1	<1	-	-	-	-
COT (mg/L)	3,748	2,098	2,396	3,421	3,255	3,473	2,370
Absorbância (254 nm)	0,020	0,011	0,035	0,040	0,039	0,046	0,024
Densidade <i>M. spp.</i> (cel/mL)	1,5 × 10 ⁵	5,9 × 10 ⁴	6,3 × 10 ⁴	2,1 × 10 ⁵	2,1 × 10 ⁵	2,1 × 10 ⁵	2,0 × 10 ⁵
Partículas (1 a 10 µm)/mL	2,08E+05	1,86E+05	-	6,40E+04	-	-	1,3E+05

AE-i: refere-se à água de estudo da série i.

Ensaio da série A: as condições selecionadas para a coagulação química foram: dosagem de alumínio DA1 = 0,23 mg/L (dosagem de sulfato de alumínio DSA = 2,5 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{H}_2\text{O}$ /L), pH de coagulação = 6,18; potencial zeta da água coagulada = + 0,6 mV; efluente filtrado com turbidez = 0,17 uT, número de partículas entre 1 e 10 μm = 660 part/mL, densidade de *Microcystis* spp = 613 cel/mL (com emprego do FLA 1 – areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm).

Ensaio da série B: a variação de densidade de *Microcystis* spp de $1,5 \times 10^5$ cel/mL (água de estudo da série A) para $5,9 \times 10^4$ (água de estudo da série B) foi suficiente para alterar as condições de coagulação química devido aos baixos valores do pH de coagulação (5,7) e aos valores positivos do potencial zeta da água coagulada (+7,0 mV). Comparando-se os resultados dos ensaios das séries A e B, observou-se que a aplicação das condições de coagulação obtidas nos ensaios da série A, na água de estudo da série B, conduziu à produção de efluentes filtrados com qualidade similar em relação aos parâmetros físicos e químicos, porém, com densidade de *Microcystis* spp significativamente menor para a condição selecionada (30 cel/mL, com emprego do FLA 1).

Ensaio da série C: as condições de coagulação selecionadas para os 7 diferentes tipos de coagulantes corresponderam a valores de pH de coagulação da ordem de 6,3 a 6,5 e dosagem de alumínio entre 0,09 e 0,14 mg/L para todos os coagulantes testados. As dosagens dos produtos comerciais variaram entre 1,13 mg/L para a solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 22,6 % de Al_2O_3 e 4,25 mg/L para as soluções comerciais de sulfato de alumínio com 6,0 % de Al_2O_3 .

Ensaio da série D: ensaios de coagulação química seguida de filtração em FLAs realizados para reprodução dos melhores resultados obtidos para cada tipo de coagulante nos ensaios realizados previamente na série C.

As densidades de células de *Microcystis* spp. dos efluentes filtrados variaram entre 20 e 1159 cel/mL e os melhores resultados corresponderam ao emprego dos coagulantes tipo 4 (solução comercial de hidróxicloreto de alumínio líquido com 10,7 % de Al_2O_3) com 75 cel/mL e tipo 7 (solução comercial de sulfato de alumínio com 7,2 % de Al_2O_3) com 20 cel/mL.

Apresentam-se na Tabela 7.2, os melhores resultados obtidos nos

ensaios da série D, em que cada jarro corresponde ao melhor resultado obtido para cada coagulante testado, conforme especificações apresentadas; e, nas Figuras 7.14 a 7.16, as principais representações gráficas correspondentes.

Tabela 7.2 Ensaio para reprodução dos melhores resultados obtidos para cada tipo de coagulante (Ensaio 8 / Série D)

Parâmetros	Jarro 1	Jarro 2	Jarro 3	Jarro 4	Jarro 5	Jarro 6	Jarro 7
Dosagem de alumínio (mg/L)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Dosagem do produto comercial (mg/L)	4,25	4,25	2,32	2,39	1,46	1,13	3,55
pH coagulação	6,29	6,36	6,38	6,42	6,34	6,43	6,48
Potencial Zeta água coagulada (mV)	-2,10	-1,80	2,10	-1,30	2,50	-0,30	0,00
Turbidez do efluente filtrado (uT)	0,24	0,22	0,28	0,22	0,24	0,31	0,21
Cor aparente do efluente filtrado (uH)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
COT do efluente filtrado (mg/L)	1,826	1,591	1,896	1,417	1,397	1,654	1,6
Absorv. (254 nm) do efluente filtrado	0,007	0,009	0,011	0,011	0,008	0,007	0,007
Densidade <i>Microcystis</i> spp do efluente filtrado (cel/mL)	191,4	94,5	218,3	74,7	1159,2	460,0	19,8
Nº Partículas (entre 1 e 10 µm)/mL do efluente filtrado	3,8×10 ³	1,2×10 ³	1,2×10 ³	4,5×10 ³	2,5×10 ³	3,7×10 ³	1,5×10 ³

Jarro i (i = 1 a 7): refere-se à aplicação do coagulante tipo i, conforme especificações apresentadas.

Ensaio das séries E e F: ensaios de coagulação química, seguida de filtração em FLAs 1, realizados com o objetivo de avaliar a influência da variação do pH e da turbidez da água de diluição, utilizando-se as condições de coagulação selecionadas previamente nos ensaios das séries C e D. Em função dos resultados obtidos nos ensaios da série C e D, o coagulante tipo 5 foi descartado neste estudo.

Nesses ensaios foram obtidos valores de turbidez do efluente filtrado (valor máximo de 0,64 uT) superiores aos obtidos para as condições otimizadas porém, de qualidade aceitável em relação ao limite estabelecido pela Portaria 518/MS 2004 de 1,0 uT. No entanto, a análise dos demais parâmetros e especialmente de densidade de *Microcystis* spp. e da distribuição de partículas, refletiram claramente a perda de eficiência ocorrida. Este fato comprova a necessidade do emprego de parâmetros mais diretos para avaliação do desempenho das tecnologias de tratamento para a água de estudo em questão.

Baseado nos estudos preliminares apresentados, os ensaios de bancada, para determinação das condições de coagulação química (Ensaio da série G) a serem aplicadas nos experimentos em escoamento contínuo na instalação piloto de dupla filtração, foram realizados com o coagulante tipo 7 – sulfato de alumínio, devido ao seu largo emprego nas ETAs do Brasil e por apresentar menor custo em relação aos demais coagulantes estudados.

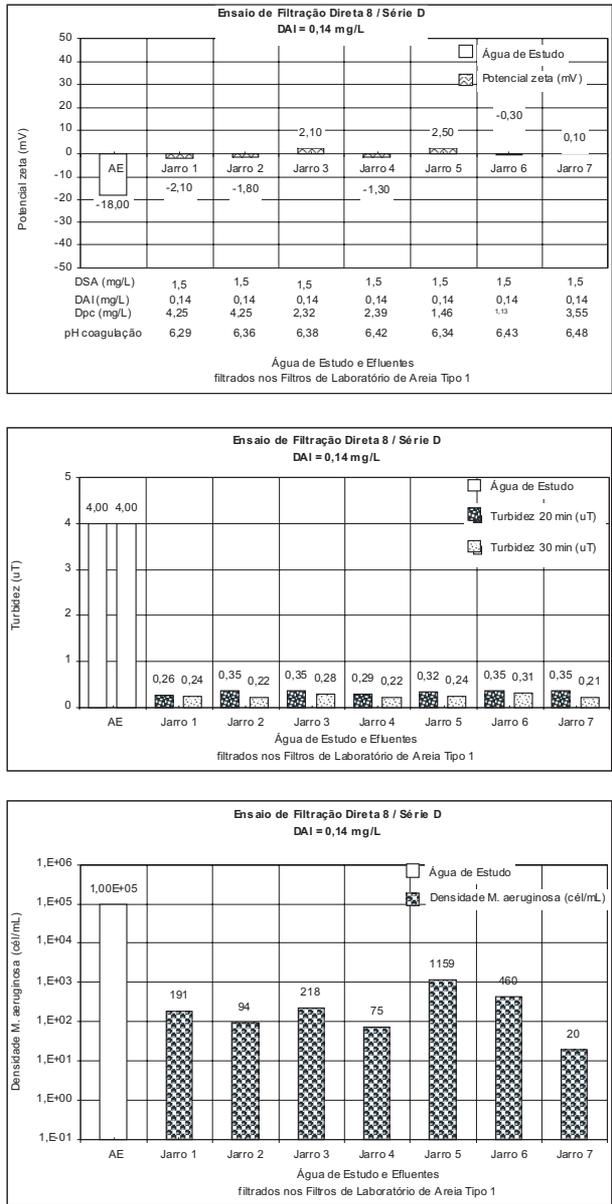


Figura 7.14 Reprodução dos pontos selecionados para os 7 tipos de coagulantes testados DSA: dosagem de $Al_2(SO_4)_3 \times 14,3 H_2O$; DAI: dosag. de Al; Dpc: dosag. do prod. comercial

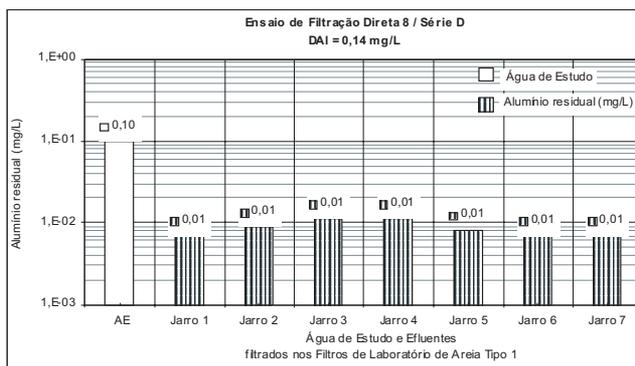
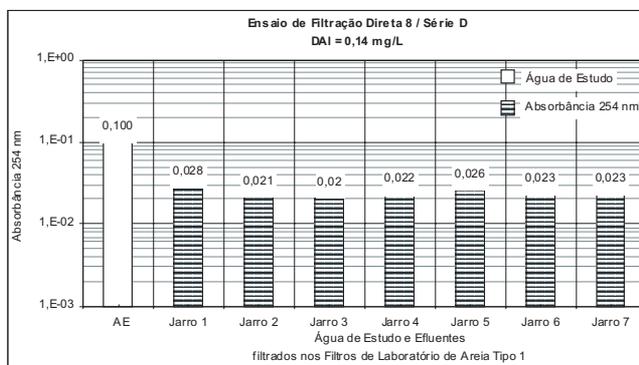
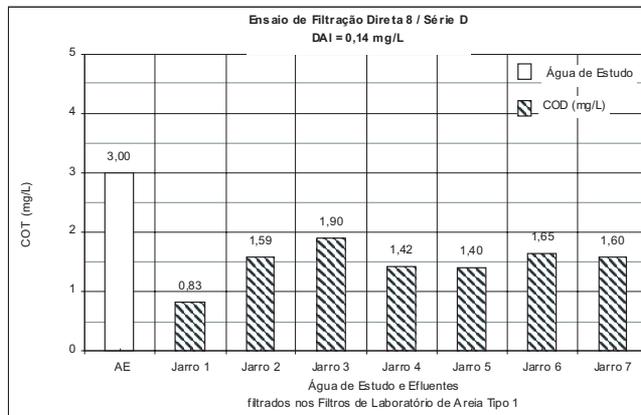


Figura 7.15 Reprodução dos pontos selecionados para os 7 tipos de coagulantes testados

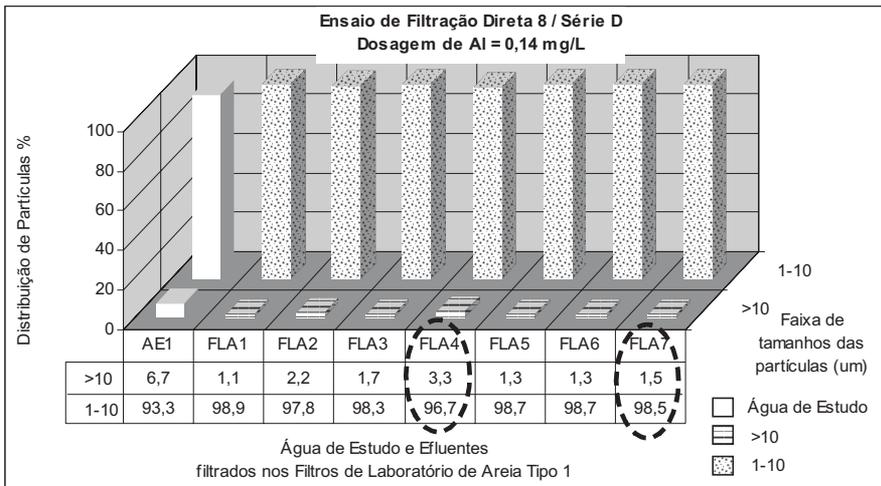
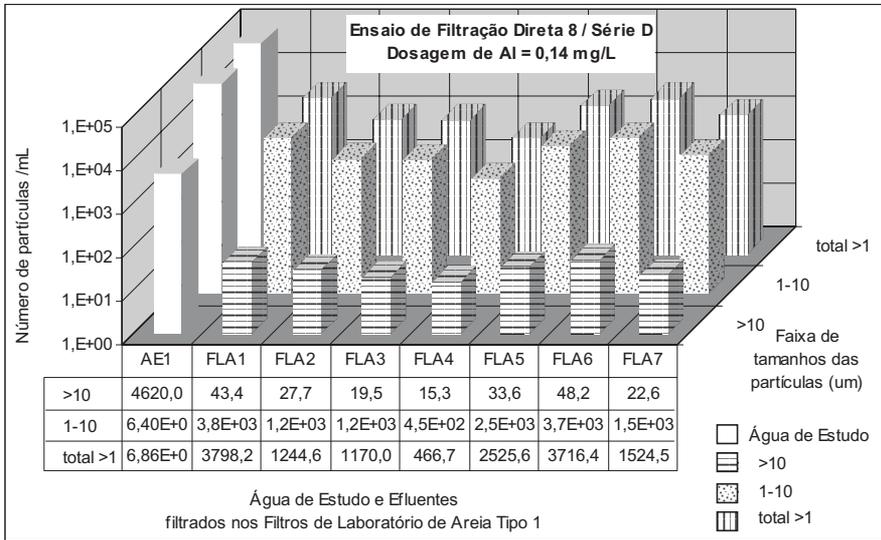


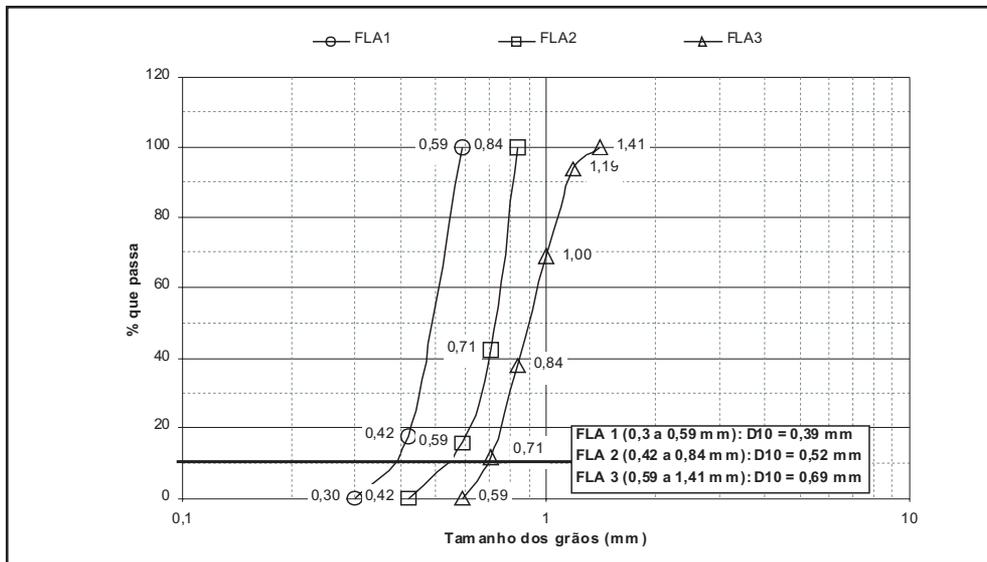
Figura 7.16 Reprodução dos pontos selecionados para os 7 tipos de coagulantes testados

Ensaio da série G: ensaios de coagulação química com o coagulante tipo 7, com adição de alcalizante ou acidificante para ajuste do pH de

coagulação, seguida de filtração em FLAs, realizados para construção do diagrama de coagulação.

Para realização dos ensaios da série G, foram preparados novos materiais granulares para preenchimento dos Filtros de Laboratório de Areia - FLAs mantendo-se as faixas granulométricas correspondentes a cada tipo de areia, de acordo com as curvas granulométricas apresentadas na Figura 7.17.

Figura 7.17 Curvas de distribuição granulométrica preparadas para os FLAs



Testes preliminares com a areia tipo 1 para a água de estudo preparada indicaram a ocorrência de retenção superficial nos FLAs 1, inviabilizando seu uso, pois, a variação das condições de coagulação não era refletida na qualidade dos efluentes produzidos em relação aos parâmetros de qualidade medidos. Assim, os ensaios da série G foram realizados com a areia tipo 2.

Foram preparados 250 L de água de estudo (AE-G) em tanque de polietileno. Os ensaios da série G foram realizados no prazo de 2 dias, tendo sido verificada a manutenção das principais características da água de estudo. Os ensaios foram realizados à temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1,0$. As principais características da água de estudo – AE-G encontram-se apresentadas na Tabela 7.1.

Analisando os resultados obtidos nos ensaios da série G, verifica-se que, mesmo para efluentes filtrados produzidos nos ensaios de bancada sob condições diversas de coagulação química, com dosagens de alumínio entre 0,09 e 0,54 mg/L (1,0 e 6,0 mg $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O})/\text{L}$) e pH de coagulação entre 4,6 e 8,0, as correlações obtidas entre os valores de turbidez, contagem de partículas com tamanhos entre 1 e 10 μm e densidade de *Microcystis* spp. foram satisfatórias, conforme coeficientes apresentados na Tabela 7.3. Porém, deve-se considerar que as características da água de estudo utilizada foram mantidas durante os ensaios, fato que raramente ocorre em situações reais de tratamento. Por outro lado, espera-se que o emprego dessas correlações facilite o andamento das pesquisas a serem realizadas, uma vez que a contagem fitoplanctônica por microscopia é demorada, especialmente nos casos de baixa densidade, além de requerer pessoal qualificado para sua execução.

Tabela 7.3 Correlações estabelecidas entre os parâmetros medidos nos ensaios da série G

Correlação	Turbidez (uT) × Nº partíc. (1 a 10 μm)/mL	Turbidez (uT) × Densidade <i>M. spp.</i> (cel/mL)	Nº. partíc. (1 a 10 μm)/mL × Densidade <i>M. spp.</i> (cel/mL)
	R	0,881	0,786
R ²	0,777	0,617	0,755

Ferreira, Mota Filho e Pádua (2003) verificaram forte correlação entre turbidez e contagem fitoplanctônica com predomínio de 73% de *Planktothrix agardhii*, para águas (água bruta) do açude Gavião (CE) (R^2 entre 0,87 e 0,93). Porém, ressaltou que a água tratada com valores de turbidez inferiores a 1,0 uT apresentou densidades de cianobactérias de até 30.000 cel/mL.

Vale lembrar que, de acordo com o Cap.5 Art.19 § 1º da referida portaria, o monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no local de captação, deve obedecer à frequência mensal quando o número de cianobactérias não exceder 10.000 cel/mL, e à semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor, sendo vedado, no § 2º, o uso de algicidas para o controle do crescimento de cianobactérias ou qualquer intervenção no manancial que provoque a lise celular, quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 cel/mL.

Apresentam-se nas Figuras 7.18 a 7.22 os resultados dos ensaios da série G em forma de diagramas de coagulação química para potencial zeta da água coagulada e turbidez, número de partículas (1 e 10 μm)/mL,

densidade de *Microcystis* spp. e alumínio residual do efluente filtrado, respectivamente. Os resultados obtidos de carbono orgânico total e absorbância 254 nm apresentaram grande variabilidade e, conseqüentemente, baixa correlação e não são apresentados.

Analisando os resultados obtidos e os diagramas das Figuras 7.18 a 7.22, pôde-se distinguir basicamente, as seguintes regiões:

- **Região (I):** (tracejada): região em que foram obtidos os melhores resultados dos efluentes filtrados em relação à densidade de *Microcystis* spp. (1 a 19 cel/mL) e número de partículas (57 a 420 part / mL). Corresponde às dosagens iguais ou superiores a 0,36 mg/L de alumínio (4,0 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O} / \text{L}$), pH de coagulação entre 6,5 e 7,0 (ajustado com dosagens entre 1,5 a 4,0 mg/L de NaOH) e valores de potencial zeta da água coagulada entre 0 e - 8,0 mV;
- **Região (II):** região em que foram obtidos resultados aceitáveis dos efluentes filtrados em relação à densidade de *Microcystis* spp. (20 a 80 cel/mL) e número de partículas (400 a 800 part/mL). Corresponde às dosagens entre 0,18 e 0,36 mg/L de alumínio (2,0 e 4,0 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O} / \text{L}$), pH de coagulação entre 5,5 e 7,0 (ajustado com dosagens entre 0 e 2,0 mg/L de NaOH) e valores de potencial zeta da água coagulada entre 0 e - 15,0 mV.
- **Região (III):** valores de pH maiores que 7,0 para dosagens de até 0,18 mg/L de alumínio (2,0 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O} / \text{L}$) e maiores que 7,5 para dosagens superiores a 0,18 mg/L delimitaram a região (III) correspondente à produção de efluentes filtrados com qualidade insatisfatória e com grandes variações em termos de turbidez, número de partículas (1 e 10 μm) e densidade de *Microcystis* spp., tendo apresentado valores de até 0,6 uT; 5200 part/mL e 2274 cel/mL.
- **Região (IV):** região ampla de dosagem e valores baixos de pH de coagulação, situados entre 4,6 e 5,5, produziram efluentes com valores dos parâmetros de qualidade dos efluentes filtrados intermediários entre os obtidos nas regiões II e III, o que não justifica a aplicação dessas condições de coagulação. Adicionalmente, as concentrações de alumínio residual resultaram superiores ao limite estabelecido pela Portaria 518/MS 2004 (0,2 mg/L de alumínio) para valores de pH inferiores a 5,0.

Com os resultados obtidos pela variação da dosagem de alumínio

0,09 e 0,54 mg/L (1,0 e 6,0 mg $Al_2(SO_4)_3 \times 14,3 H_2O$ /L) sem o ajuste do pH de coagulação, representada nas Figuras 7.18 a 7.22 por pontos em preto nas regiões II e IV, verificou-se a importância da realização de ensaios de bancada para determinação das condições de coagulação com ajuste do pH de coagulação, tendo-se obtido densidade de *Microcystis* spp. de até 442 cel/mL e número de partículas de até 810 part/mL, valores bem diferentes dos obtidos com a coagulação química realizada na região I.

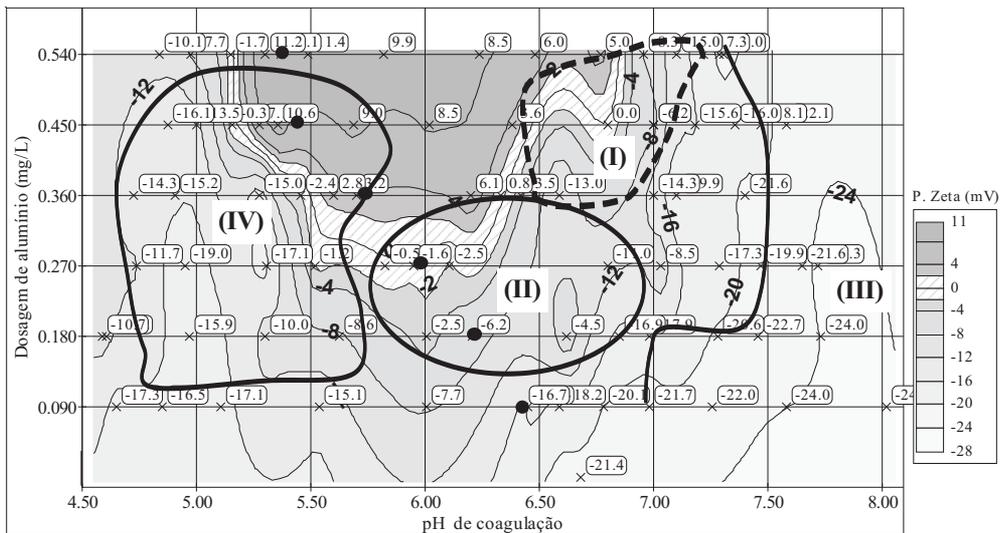


Figura 7.18 Resultados dos ensaios da série G. Diagrama de coagulação química com sulfato de alumínio/ potencial zeta (mV). • pontos sem ajuste do pH de coagulação

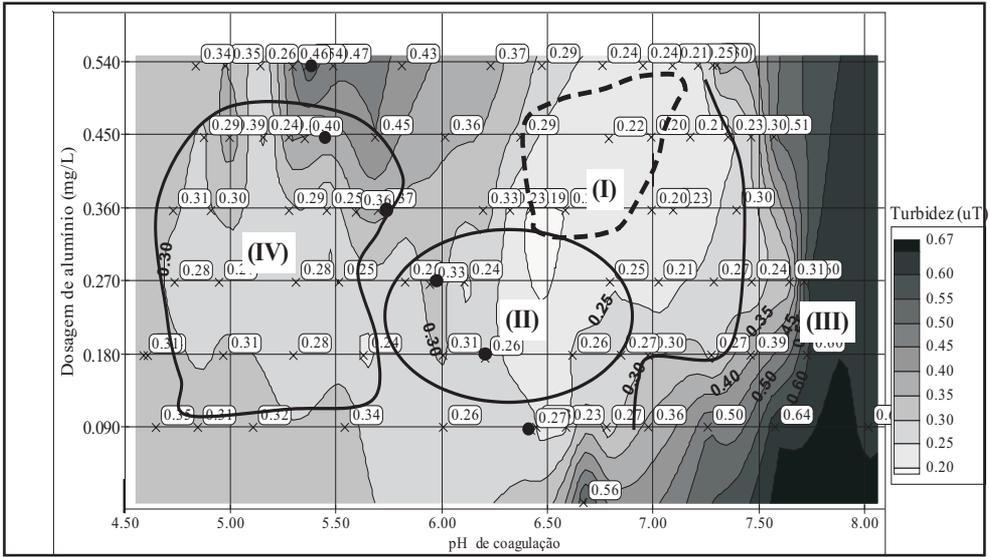


Figura 7.19 Resultados dos ensaios da série G. Diagrama de coagulação química com sulfato de alumínio/ turbidez (uT). • pontos ajustado pH de coagulação

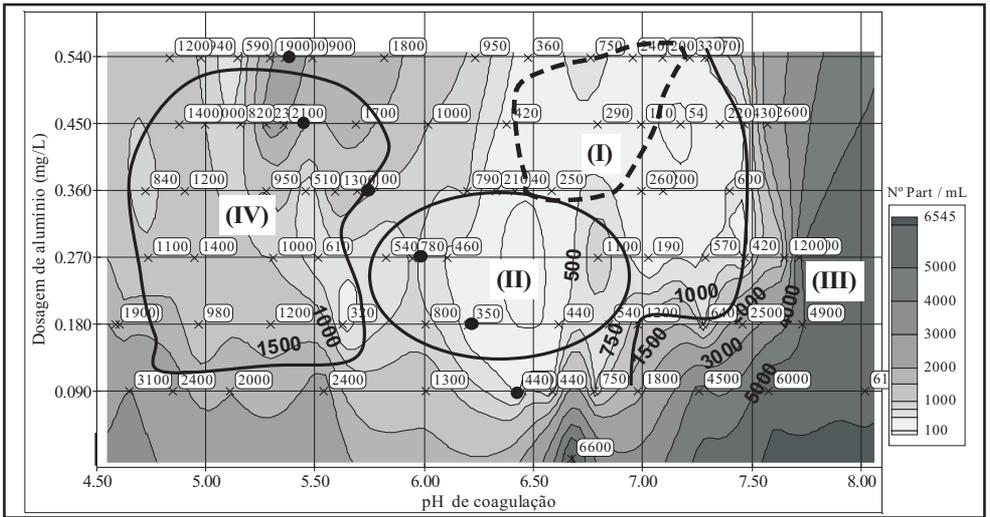


Figura 7.20 Resultados dos ensaios da série G. Diagrama de coagulação química com sulfato de alumínio / distribuição de partículas (nº part. (1 a 10 µm) / mL). • pontos sem ajuste do pH de coagulação

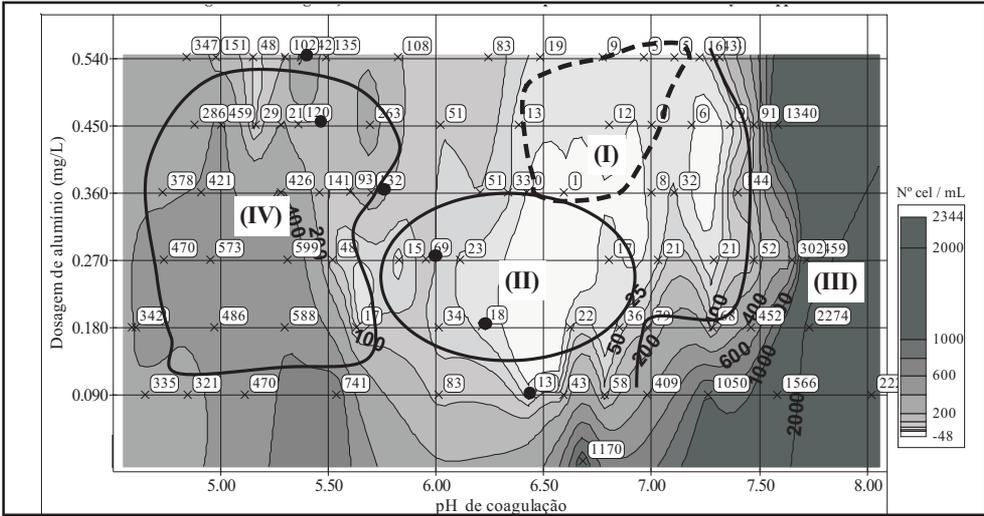


Figura 7.21 Resultados dos ensaios da série G. Diagrama de coagulação química com sulfato de alumínio / densidade de *Microcystis* spp. (cel/mL). • pontos sem ajuste do pH de coagulação

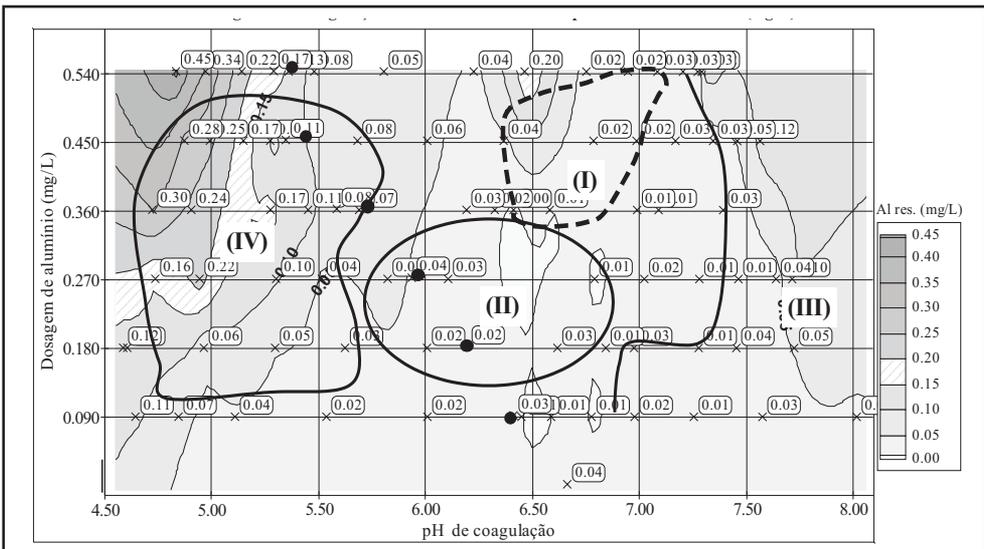


Figura 7.22 Resultados dos ensaios da série G. Diagrama de coagulação química com sulfato de alumínio / alumínio residual (mg/L). • pontos sem ajuste do pH de coagulação

Dando continuidade às investigações sobre remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp., Kuroda (2006) realizou experimentos em uma instalação piloto de escoamento contínuo – IP (ver Figura 7.25) composta basicamente pelos processos de dupla filtração – DF com filtro ascendente de pedregulho – FAP, de oxidação com colunas de pré, inter e pós-oxidação, de adsorção com aplicação de carvão ativado em pó – CAP e com coluna de carvão ativado granular - CAG.

A água de estudo utilizada nos ensaios em IP foi preparada misturando-se água filtrada da ETA 2 de São Carlos (sem cloração), suspensão de *Microcystis* spp. e extrato concentrado de microcistinas dissolvidas não purificadas. Para obtenção dos extratos, foram produzidas culturas concentradas de *Microcystis* spp.; em seguida estas foram congeladas, liofilizadas e mantidas congeladas até o uso.

São apresentadas na Tabela 7.4, as características dos materiais granulares utilizados nos filtros e na Figura 7.23, a curva granulométrica da areia do filtro descendente – FD, segundo Kuroda (2002).

Tabela 7.4 Características do material granular

FAP		FD
Tamanho dos grãos (mm)	Espessura da subcamada (mm)	Tamanho dos grãos = 0,3 a 1,41 mm
19,0 a 25,4	300	Tamanho efetivo = 0,42 a 0,45 mm
9,6 a 15,9	300	Coef. de desuniformidade = 1,7
3,2 a 6,4	300	Coef. de esfericidade = 0,75 a 0,8
1,41 a 2,4	300	Espessura da camada = 0,7 m

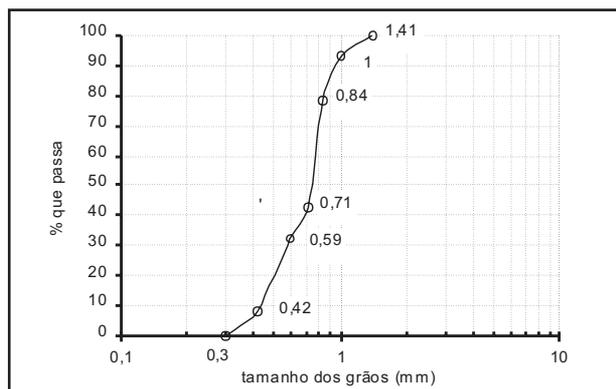


Figura 7.23 Curva granulométrica da areia do filtro descendente - FD

Os carvões utilizados foram os selecionados por Kuroda *et. al.* (2005) após amostragem e caracterização de 10 tipos de carvão ativado (4 granulares e 6 pulverizados), destinados ao uso em sistemas de tratamento de águas, disponíveis comercialmente no Brasil. Na Figura 7.24 é apresentado um resumo das principais características dos carvões selecionados. Detalhes da caracterização dos carvões amostrados são apresentados no capítulo 10 e em Kuroda *et. al.* (2005).

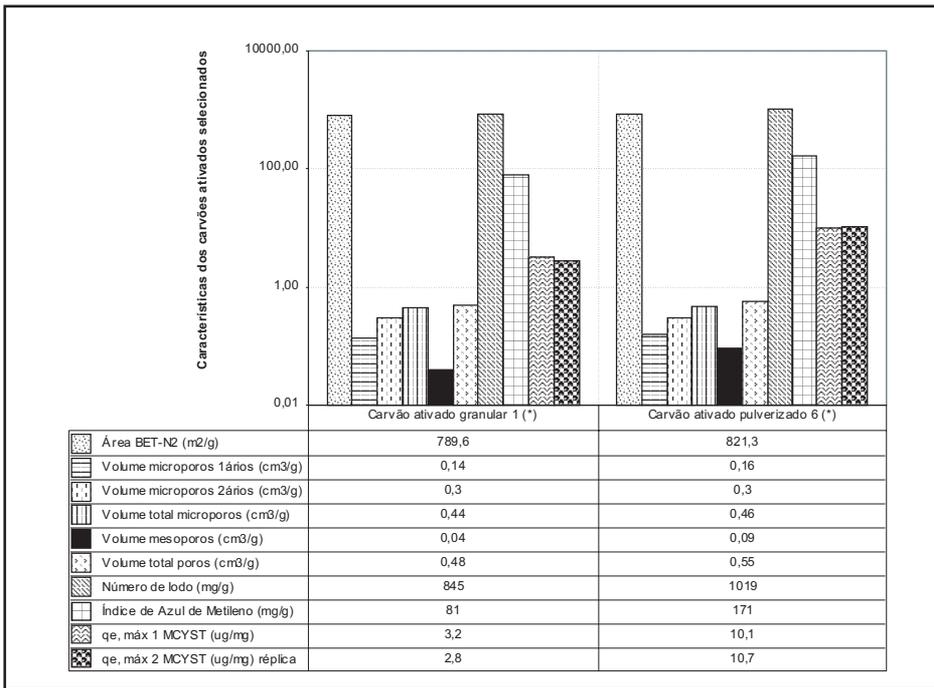


Figura 7.24 Principais características dos carvões ativados selecionados

A oxidação foi realizada com a aplicação de solução de hipoclorito de cálcio com concentração de cloro livre determinada imediatamente antes do uso.

A execução de descarga de fundo intermediária – DFI no FAP foi realizada na metade da duração do experimento (após 6 a 8 h de funcionamento), com taxas de descarga da ordem de 800 a 1200 m³/m².d e tempo gasto para esvaziamento total do filtro de aproximadamente 1,5 min.

A limpeza do FAP foi efetuada primeiramente com execução de 1 DF final, seguida da introdução simultânea de ar com taxa de aplicação

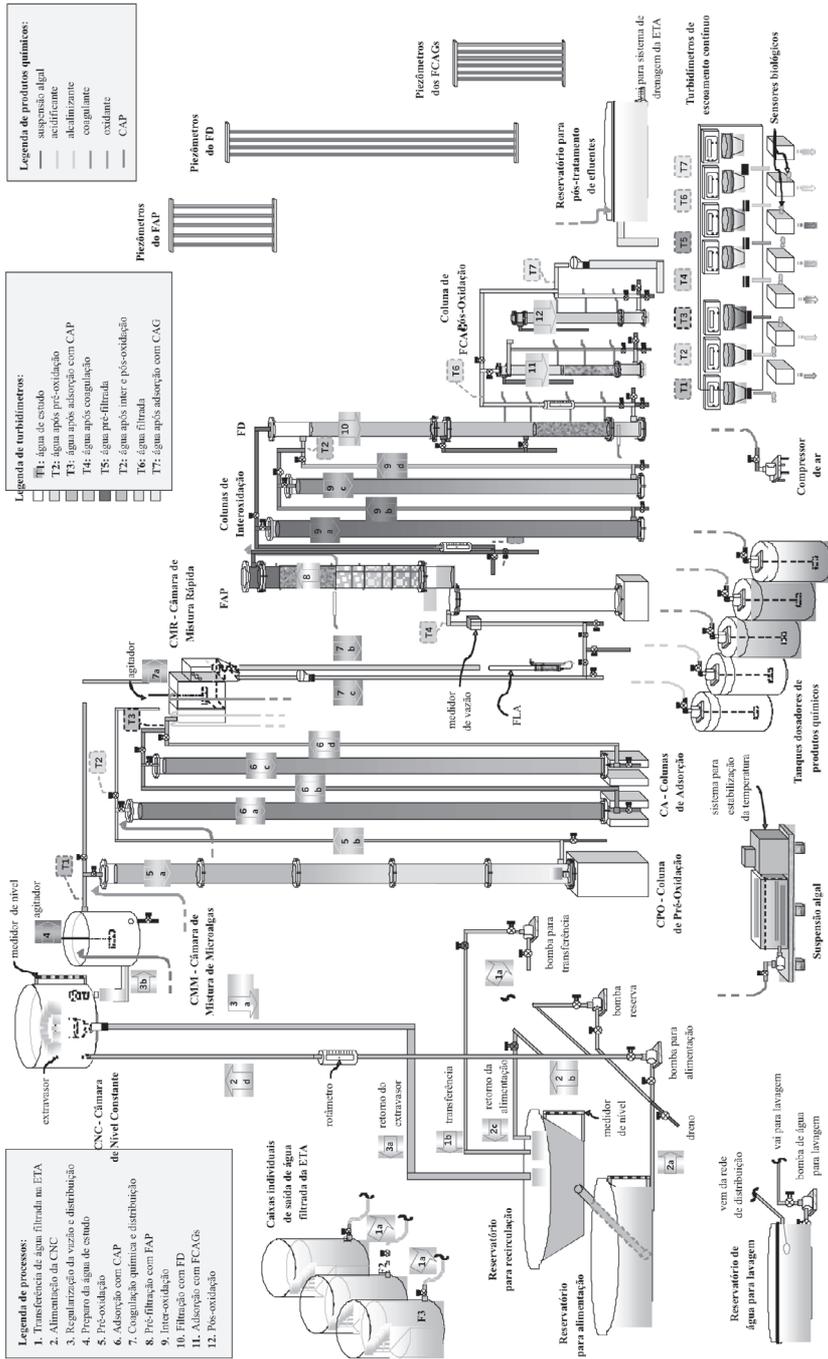


Figura 7.25 Esquema geral da IP

da ordem de 10 L/s.m² e água com velocidade ascensional de 0,5 m/min durante 5 min, com posterior aplicação de água somente, com velocidade ascensional de aproximadamente 1,4 m/min por 5 min. A lavagem no FD foi realizada por meio de insuflação de ar durante 3 min., com taxa de aplicação da ordem de 15 L/s.m², seguida de água para promover expansão de aproximadamente 30% na camada de areia (velocidade ascensional de aproximadamente 0,6 m/min) durante cerca de 7 min. ou período necessário para que a turbidez do efluente resultasse inferior a 5 uT.

Em função do grande volume de demanda de cultura produzida sob condições controladas e de extrato liofilizado, não foi possível encerrar a carreira de filtração pelo critério de perda de carga limite no meio granular do FAP, da ordem de 0,5 a 0,6 m, e no FD, igual a 2,1 m. Desta forma, os ensaios foram encerrados, com duração de funcionamento fixada em 12 h para o Ensaio I e 10 h para os Ensaios II, III e IV.

Para a avaliação qualitativa do desempenho dos sistemas propostos, com exceção do ensaio I, foi programada a realização de coletas defasadas em função do tempo de residência de cada processo, com frequência preestabelecida de 3 h, e análise dos seguintes parâmetros: densidade fitoplanctônica, absorvância $\lambda=254$ nm, carbono orgânico total - COT, microcistinas, alumínio residual e temperatura.

Para avaliação da formação de subprodutos da oxidação - FSPOs, foi utilizada a amostragem da 3^a hora de funcionamento. Essas amostras foram ajustadas para pH = 7,0 por meio de adição de solução tampão fosfato, submetidas à dosagem de 2 mg/L de cloro e incubadas em frascos âmbar fechados com tampa de pressão e tampa roscável em banho termostatzado a 25°C ± 0,2 por 24 h.

Para monitoramento e controle do funcionamento do sistema foi programada a realização de coletas horárias e análise dos seguintes parâmetros: vazão, turbidez, perda de carga, dosagens de oxidantes, pH de coagulação e potencial Zeta.

Baseado nos resultados obtidos por Kuroda (2002), que estudou o desempenho do sistema de dupla filtração com filtro ascendente de pedregulho – FAP para água bruta com turbidez, o FAP foi submetido à taxa de filtração de 120 m³/m²d e o filtro descendente, à taxa de filtração de 180 m³/m².d.

A densidade de *Microcystis* spp. foi determinada por meio do método de sedimentação de Uthermöhl (1958) em microscópio óptico, utilizando câmaras de sedimentação de diferentes volumes (de 2 mL a 40 mL), em

função da densidade fitoplanctônica da amostra. A quantificação de microcistinas - MCYSTs extracelulares foi realizada por imunoenensaio ELISA (*Enzyme-linked immunosorbent assay*) de placas da *Beacon Analytical Systems Inc.*. A análise de MCYSTs intracelulares foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de diodo - HPLC-PDA, porém, em função da elevada remoção de células de *Microcystis* spp nos filtros ou do emprego de oxidantes, dependendo do ensaio, várias amostras apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do método. Análises posteriores de MCYSTs totais (intra e extracelulares), após submeter as amostras ao processo de gelo e degelo (3 vezes), por imunoenensaio ELISA, confirmaram este fato, tendo resultado em concentrações próximas às obtidas para MCYSTs extracelulares. A concentração média de MCYSTs intracelulares nas águas de estudo dos ensaios I a IV foi da ordem de 10 µg/L.

São apresentados nas Tabelas 7.5 a 7.8 e Figuras 7.26 a 7.33, os principais resultados dos experimentos realizados por Kuroda (2006). Com as taxas de filtração do FAP e FD fixadas, as condições de funcionamento resultantes para os outros processos são apresentadas no topo das tabelas seguintes, dispostas na forma seqüencial de tratamento estabelecida para cada ensaio. Em seguida, são apresentados os resultados gráficos de densidade de *Microcystis* spp. e de equivalentes de MCYSTs extracelulares após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem.

Tabela 7.5 Condições de funcionamento e principais resultados do Ensaio I

Ensaio I: Sistema MR → FAP → Interoxidação → FD → FCAG					
Tempo médio de contato MR = 50 s	Taxa média de filtração FAP = 120 m3/m2.d	Tempo médio de contato Interoxidação = 44 min	Taxa média de filtração FD = 180 m3/m2.d	Tempo médio de contato em vazio FCAG = 12 min	
Parâmetros de controle: DSA: 6 a 7 mg/L; DHS: 1 a 1,5 mg/L; pH da AC: 6,2 a 6,6; potencial zeta da AC: -6,4 a +3,0 mV; DCL: 0,5 a 1,5 mg/L; Cl residual do efluente da interoxidação: próximo de 0,5 mg/L, temperatura: 21 a 23 °C; duração do ensaio: 12 h					
Parâmetros de desempenho	Água de estudo - AE e Efluentes				
	AE	FAP	Interoxidação	FD	FCAG
Turbidez* (uT)	2,1 a 2,9	0,02 a 0,1	0,01 a 0,5	0,01 a 0,05	0,03 a 0,07
Turbidez** (uT)	2,4 a 4,2	0,19 a 0,23	0,25 a 0,36	0,18 a 0,3	0,19 a 0,34
COT (mg/L)	1,3 a 2,4	1,01 a 2,4	1,0 a 2,0	1,0 a 1,4	0,4 a 3,2
Absorvância (254 nm)	0,026 a 0,032	0,015 a 0,018	0,02 a 0,046	0,019 a 0,021	0,006 a 0,011

Tabela 7.6 Condições de funcionamento e principais resultados do Ensaio II

Ensaio II: Sistema Pré-oxidação → CAP → MR → FAP → FD					
Tempo médio de contato Pré-oxidação = 35 min	Tempo médio de contato CAP = 20 min	Tempo médio de contato MR = 60 s	Taxa média de filtração FAP = 120 m ³ /m ² .d	Taxa média de filtração FD = 180 m ³ /m ² .d	
Parâmetros de controle: DSA: 5 a 7 mg/L; DHS: 1 a 1,5 mg/L; pH da AC: 6,8 a 7,0; DCL: 1,5 a 1,5 mg/L; Cl residual do efluente da pré-oxidação: 0,05 a 0,20 mg/L, DCAP: 20 mg/L; temperatura: 21 a 22,5 °C; duração do ensaio: 10 h					
Parâmetros de desempenho	Água de estudo - AE e Efluentes				
	AE	Pré-oxidação	CAP	FAP	FD
Turbidez * (uT)	2,3 a 3,6	2,3 a 3,3	2,8 a 4,7	0,03 a 0,5	0,04 a 0,2
Turbidez ** (uT)	2,4 a 3,9	1,6 a 2,4	1,5 a 4,0	0,3 a 0,4	0,3 a 0,4
COT (mg/L)	1,4 a 4,5	1,5 a 4,0	1,7 a 4,3	0,6 a 2,4	0,7 a 2,3
Absorvância (254 nm)	0,026 a 0,033	0,015 a 0,033	0,015 a 0,026	0,015 a 0,018	0,005 a 0,012
MR: mistura rápida; FAP: filtro ascendente de pedregulho; FD: filtração descendente; FCAG: filtro com carvão ativado granular; DSA: dosagem de sulfato de alumínio Al ₂ (SO ₄) ₃ ×14,3 H ₂ O /L; DHS: dosagem de hidróxido de sódio; AC: água coagulada; DCL: dosagem de cloro livre; DCAP: dosagem de carvão ativado pulverizado; DFI: descarga de fundo intermediária; (*): leitura em turbidímetro de escoamento contínuo; (**): leitura em turbidímetro de bancada 2100P HACH; COT: carbono orgânico total.					

Tabela 7.7 Condições de funcionamento e principais resultados do Ensaio III

Ensaio III: Sistema Pré-oxidação → MR → FAP → FD				
Tempo médio de contato Pré-oxidação = 35 min	Tempo médio de contato MR = 55 min s	Taxa média de filtração FAP = 120 m ³ /m ² .d	Taxa média de filtração FD = 180 m ³ /m ² .d	
Parâmetros de controle: DSA: 5 a 5,5 mg/L; DHS: 1 a 1,25 mg/L; pH da AC: 6,3 a 7,0; potencial zeta da AC: -6,7 a -14,2 mV; DCL: 2,5 mg/L; Cl residual do efluente da pré-oxidação: 0,4 a 0,9 mg/L, temperatura: 19 a 22 °C; duração do ensaio: 10 h				
Parâmetros de desempenho	Água de estudo - AE e Efluentes			
	AE	Pré-oxidação	FAP	FD
Turbidez * (uT)	2,2 a 3,0	2,2 a 2,8	0,03 a 0,4	0,04 a 0,1
Turbidez ** (uT)	1,6 a 2,3	1,4 a 1,8	0,3 a 1,2	0,3 a 0,5
COT (mg/L)	2,2 a 3,0	2,1 a 3,5	2,0 a 2,1	1,9 a 2,7
Absorvância (254 nm)	0,025 a 0,031	0,024 a 0,029	0,016 a 0,018	0,016 a 0,032

Tabela 7.8 Condições de funcionamento e principais resultados do Ensaio IV

Ensaio IV: Sistema MR → FAP → FD → Pós-oxidação e FCAG simultaneamente					
Tempo médio de contato MR = 50 s	Taxa média de filtração FAP = 120 m ³ /m ² .d	Taxa média de filtração FD = 180 m ³ /m ² .d	Tempo médio de contato Pós-oxidação = 10 min	Tempo médio de contato em vazio FCAG = 15 min	
Parâmetros de controle: DSA: 5 a 7 mg/L; DHS: 1 a 1,5 mg/L; pH da AC: 6,5 a 7,5; DCL: 2,0 a 2,5 mg/L; Cl residual do efluente da pós-oxidação: 1,0 a 2,0 mg/L; temperatura: 18 a 20 °C; duração do ensaio: 10 h					
Parâmetros de desempenho	Água de estudo - AE e Efluentes				
	AE	FAP	FD	Pós-oxidação	FCAG
Turbidez * (uT)	2,3 a 3,2	0,03 a 2,1	0,04 a 0,07	0,05 a 0,07	0,01 a 0,07
Turbidez ** (uT)	4,1 a 5,6	0,4 a 3,2	0,3 a 0,5	0,3 a 0,7	0,4 a 0,8
COT (mg/L)	2,2 a 2,9	1,6 a 2,7	1,5 a 2,0	1,6 a 2,1	1,1 a 1,4
Absorvância (254 nm)	0,023 a 0,030	0,013 a 0,032	0,013 a 0,015	0,020 a 0,022	0,003 a 0,006

MR: mistura rápida; FAP: filtro ascendente de pedregulho; FD: filtração descendente; FCAG: filtro com carvão ativado granular; DSA: dosagem de sulfato de alumínio Al₂(SO₄)₃·14,3 H₂O /L; DHS: dosagem de hidróxido de sódio; AC: água coagulada; DCL: dosagem de cloro livre; DCAP: dosagem de carvão ativado pulverizado; DFI: descarga de fundo intermediária; (*): leitura em turbidímetro de escoamento contínuo; (**): leitura em turbidímetro de bancada 2100P HACH; COT: carbono orgânico total.

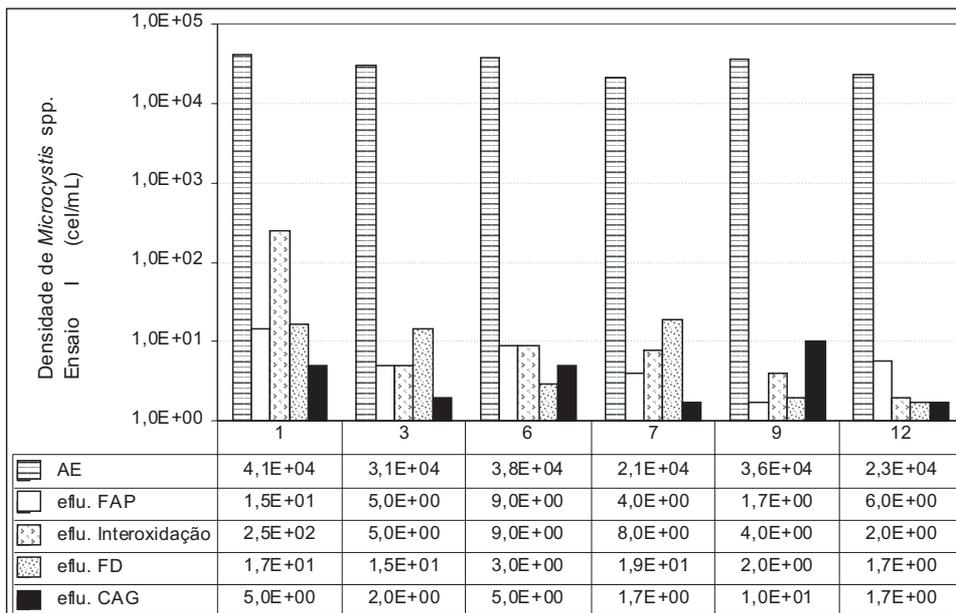


Figura 7.26 Densidade de *Microcystis* spp. (E+0x = 10^x) após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem / Ensaio I

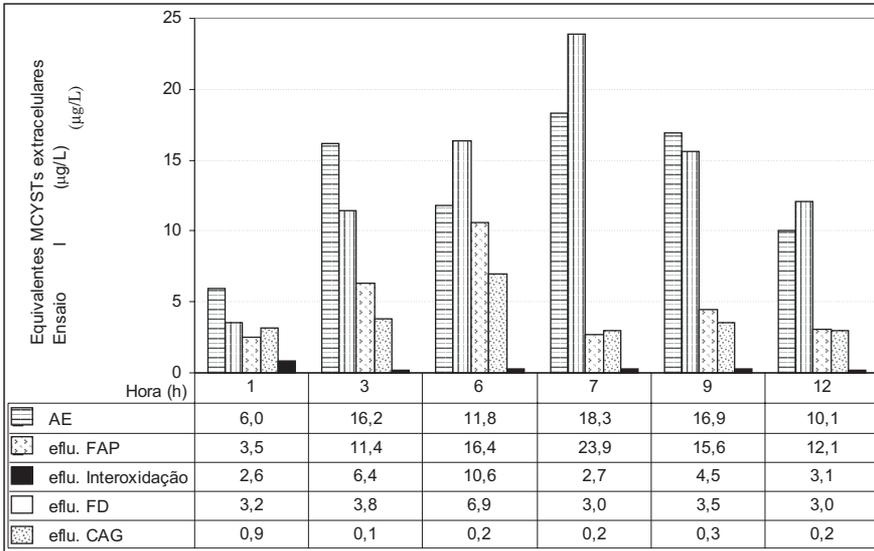


Figura 7.27 Concentração de MCYSTs extracelulares após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem / Ensaio I

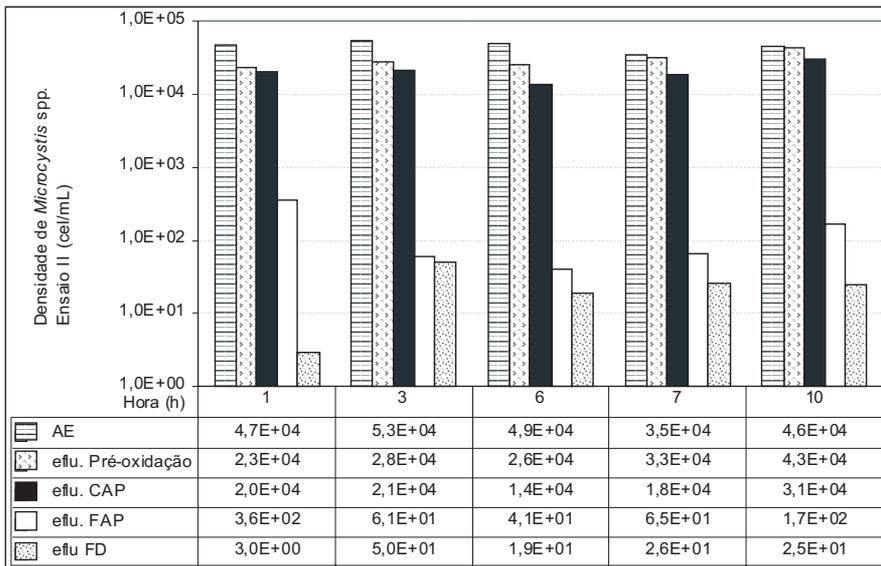


Figura 7.28 Resultados de densidade de *Microcystis* spp. ($E+0x = 10^x$) após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem / Ensaio II

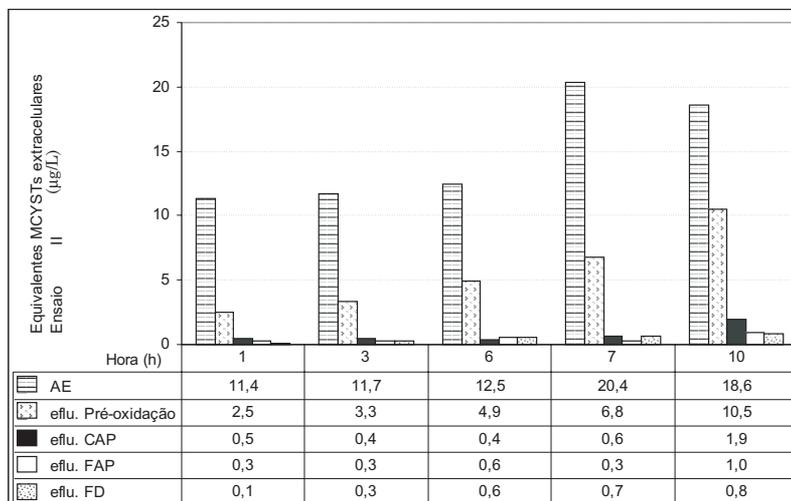


Figura 7.29 Resultados de microcistinas - MCYSTs extracelulares após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem / Ensaio II

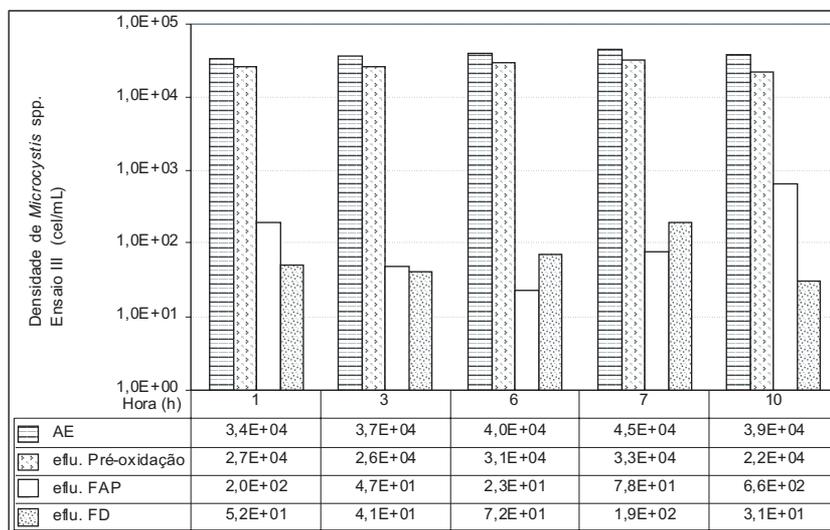


Figura 7.30 Resultados de densidade de *Microcystis* spp. ($E+0x = 10^x$) após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem / Ensaio III

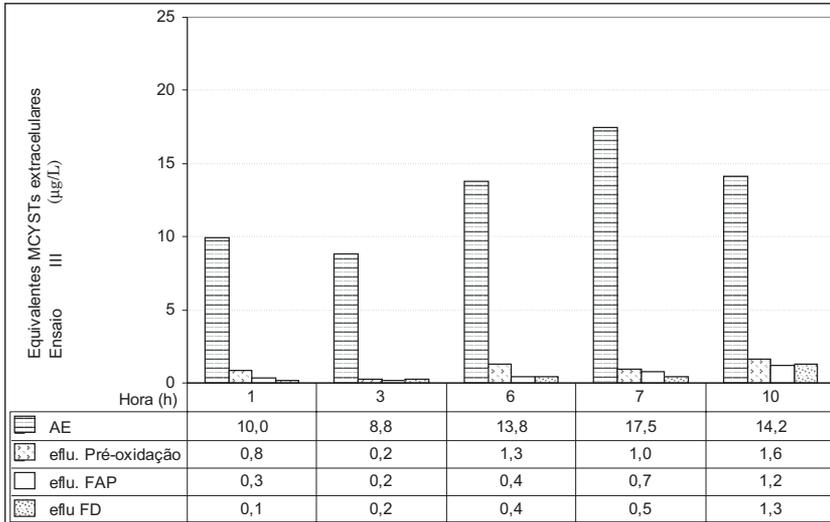


Figura 7.31 Resultados de microcistinas - MCYSTs extracelulares após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem/ Ensaio III

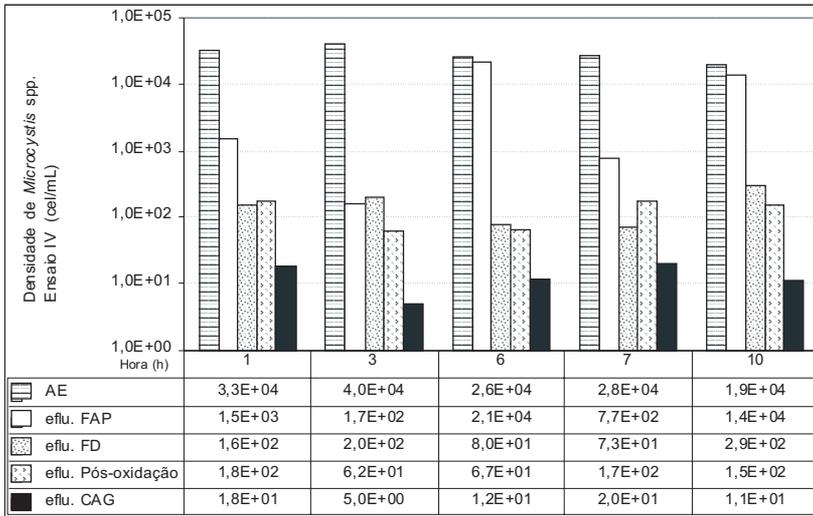


Figura 7.32 Resultados de densidade de *Microcystis* spp. (E+0x = 10^x), após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem/ Ensaio IV

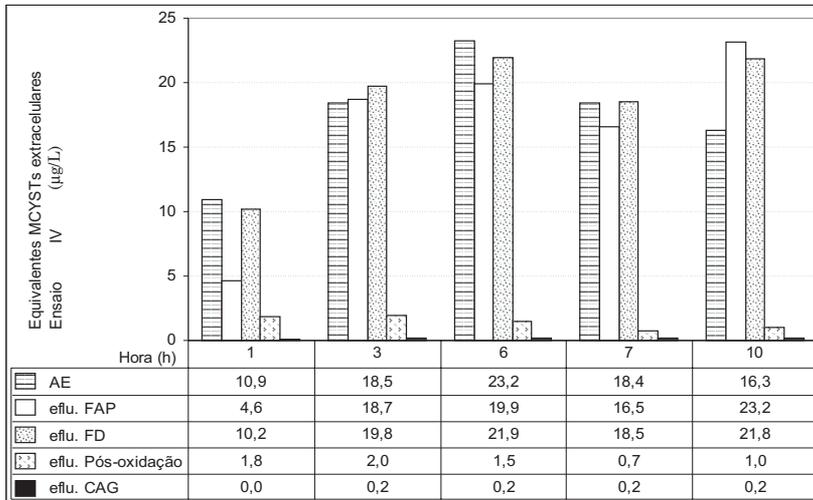


Figura 7.33 Resultados de microcistinas - MCYSTs extracelulares, após cada processo de tratamento para diferentes tempos de amostragem/ Ensaio IV

Com os resultados obtidos nos ensaios pôde-se constatar que a composição granulométrica do FAP sujeita à taxa de filtração selecionada de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$. e condições de coagulação adequadas, resultou em elevada eficiência com relação à remoção de células intactas de *Microcystis* spp. para a água de estudo, em questão com densidade entre 2×10^4 e 5×10^4 cel/mL, tendo resultado nos Ensaio I, II e III remoções superiores a 99%.

No Ensaio IV, as condições de coagulação química não foram adequadas devido a problemas técnicos que impossibilitaram o controle do pH de coagulação. Este fato permitiu comprovar a importância do pH de coagulação, conforme verificado nos ensaios de bancada apresentados, uma vez que, no Ensaio IV, a remoção de células intactas no FAP foi menor, variando entre 20 e 99%.

Como era esperada, a filtração direta em filtro ascendente de pedregulho - FAP, seguida ou não de filtro descendente - FD, sem o uso da oxidação e ou adsorção, não foi eficiente para a remoção de microcistinas extracelulares presentes na água em estudo com concentrações entre 6 e 23 µg/L , tendo produzido efluentes com residuais bem superiores a 1 µg/L .

A aplicação da oxidação com cloro, tanto na pré como na interoxidação, mantendo-se um residual relativamente baixo (valor

máximo desejável da ordem de 0,1 mg/L), devido à etapa posterior de adsorção com CAG, com tempo de contato em vazão da ordem de 12 a 15 min, e CAP com dosagem da ordem de 20 mg/L e tempo médio de contato de 20 min, produziram, respectivamente, nos Ensaio I e II, efluentes finais com qualidade aceitável sob esse aspecto (concentração residual de MCYSTs inferior a 1 µg/L).

No Ensaio III, embora a aplicação da pré-oxidação com dosagens mais elevadas mantendo-se um residual da ordem de 1 mg/L tenha, de certa forma, mostrado ser relativamente eficiente, deve-se verificar a formação de subprodutos da oxidação para cada caso. Os resultados dos subprodutos formados nos Ensaio I a IV são apresentados no capítulo 9.

No Ensaio IV, pôde-se comparar, paralelamente, as capacidades de remoção de MCYSTs extracelulares da pós-oxidação e da adsorção com CAG (utilizado como polimento) para uma situação adversa de tratamento por dupla filtração (efluentes filtrados com concentrações de MCYSTs extracelulares entre 10 e 22 µg/L). Foi observado que, embora a pós-cloração, mantendo-se um residual de cloro livre entre 1 e 2 mg/L, tenha resultado relativamente eficiente, com a produção de efluentes com concentrações de MCYSTs extracelulares entre 0,7 e 2,0 µg/L, este processo não foi suficiente para garantir a produção de água segura para consumo humano sob esse aspecto. Por outro lado, a adsorção com CAG mostrou ser eficiente, com a produção de efluentes com concentração máxima de MCYSTs extracelulares de 0,2 µg/L.

Constatou-se a necessidade do emprego de processos adicionais, tais como: a oxidação e a adsorção ao tratamento por dupla filtração para águas contendo MCYSTs extracelulares, fato que poderá ocorrer com outras tecnologias. Entretanto, a escolha do oxidante e do tipo de carvão ativado (pulverizado ou granulado) requer o conhecimento prévio de dados de qualidade da água a ser tratada, principalmente os relacionados à frequência de ocorrência de florações de cianobactérias e diversidade fitoplanctônica.

Referência Bibliográfica

AMARAL, S. F., GALVÃO, E. M. O. B., BERTOLOSSI, V. M., VIANNA, R. F. M., CEZAR, M. C. M., BRANDÃO, C. C. S. (2001). Filtração ascendente em pedregulho seguida de filtração descendente em areia (dupla filtração) aplicada ao tratamento de águas com presença de algas. Apresentado ao 21º. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, Brasil.

AMIRTHARAJAH, A. Theory and Practice of Mixing Memórias del Seminario Internacional sobre Tecnología Simplificada para Potabilización del Agua – ACODAL Ag. 1989, Cali, Colombia.

AMIRTHARAJAH, A. (1971). Optimum expansion of sand filters during backwash. Ames, USA. 205p. Philosophy Doctor's Thesis - Iowa State University.

ARBOLEDA, J.V. (1977). Filtros de flujo ascendente: Aspectos de proyecto. In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Belo Horizonte, 1977. Anais. v.3, p.108-117.

AZEVEDO NETTO, J.M. (1973). Filtros de fluxo ascendente. In: Técnica de Abastecimento e Tratamento de água. 1ª ed. São Paulo, CETESB/FSPUSP.

AZEVEDO, SANDRA M. F. O. (1998). Toxinas de Cianobactérias: causas e conseqüências para a saúde pública. Disponível em: www.medonline.com.br/med_ed/med3/microcis.htm.

BRANCO, C.W.C., CAVALCANTI, (1999) A ecologia das Comunidades Plancônicas no Lago Paranoá. In Ecologia de Reservatórios: Estrutura, Função e Aspectos Sociais. (R. Henry, ed.). Fapesp/Fundibio, Botucatu, p.573-595.

BRANDÃO, C. C. S., AMARAL, S. F., ARANTES, C., MELO, A. E. S., MATOS, J. G. S., MEDEIROS, C. A. T. S. 2001). Filtração direta ascendente em pedregulho seguida da filtração rápida aplicada à remoção de algas – Otimização de taxas de filtração e granulometrias dos filtros de pedregulho – Resultados Preliminares. Relatório de Atividades do PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital III – Tema 1 – Técnicas de Baixo Custo para Potabilização de Águas: Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades – FINEP, Brasil.

BRANDÃO, C. C. S., ARANTES, C., RAMOS, R. O., MELO, A. E. S., NOGUEIRA, J. F., BORGES, E. L., MARWELL, D. T. B. (2002). Filtração direta ascendente em pedregulho seguida da filtração rápida aplicada ao tratamento de águas com baixa turbidez e presença de algas – Resultados da Continuidade. Relatório de Atividades do PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital III – Tema 1 – Técnicas de Baixo Custo para Potabilização de Águas: Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades – Continuidade - FINEP, Brasil.

BRASIL (2004). Ministério da Saúde – Portaria nº. 518 – 03/2004 – Diário Oficial da União

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

CARMICHAEL, W. W. (1994). The toxins of cyanobacteria. Scientific American, vol. 270, nº 1, pág.64 – 72

CASTILLA MIRANDA, S. J. (1997) Influência da Mistura dos Grãos de Areia no Desempenho da Filtração Direta Ascendente. São Carlos. 154 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CEZAR, M.C.M., (2000). Aplicabilidade da (pré) filtração ascendente em pedregulho como pré-tratamento para a filtração de águas com presença de algas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 129p.

CRUZ VELEZ, C.H. (1993). Filtração direta ascendente com alta taxa. São Carlos. 220p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CRUZ VÉLEZ, C.H., GALVIS C., G., VISSHER, J. T., DI BERNARDO, L. Optimizacion de sistemas de potabilizacion com filtracion rapida: La filtracion gruesa sdinamica y la clarificacion com filtracion gruesa ascendente, una alternativa factible Conferencia International sobre Mejoramiento de la Calidad del Agua Cali, 30 abril-4 de maio, 1996, Colombia

CULP, R. L. Direct Filtration JAWWA, Vol. 69, n.7, p: 375 – 378, Jul. 1977

CUNHA, N. T.; YUNES, J.S.; COSTA, A.H.R.; PROENÇA, L.A.O. (2003) Registro de toxinas paralisantes produzidas por *Cylindrospermopsis raciborskii* na região sul do Brasil. Anais do 2º Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental. Itajaí, Santa catarina. Anais

DALSASSO, R. L., SENS, M. L., HASSEMER, M N. E. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxico. Rev. saneamento Ambiental, nº 101, Dez./Jan. 2004.

DALSASSO, R.L.; Pré-ozonização de águas contendo agrotóxico, seguida de filtração direta. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – UFSC. Maio 1999.

DE PAULA, D. (2003) Avaliação da Dupla Filtração para Tratamento de Águas Superficiais Utilizando Filtração Ascendente em Areia Grossa Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

DI BERNARDO, , DI BERNARDO, A. S, CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água Ed. RIMA, São Carlos, Brasil, 2002.

DI BERNARDO, A. S. (2004) Desempenho de sistemas de dupla filtração no tratamento de água com turbidez elevada São Carlos, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

DI BERNARDO, L. Algas e suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento Luiz Di Bernardo & Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental 1 995, Rio de Janeiro, Brasil.

DI BERNARDO, L. Estudos sobre Filtração Direta - Tese de doutorado Escola de Engenharia de São Carlos - USP Nov. 1977, São Carlos, Brasil.

DI BERNARDO, L. & HENRIQUEZ, J. M. M. Análise Racional do Desempenho da Filtração Direta Descendente - Revista DAE , n.159, p:14. set/out. 1990, São Paulo, Brasil.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água - Volumes I e II RIMA EDITORA 2005, São Carlos, Brasil.

DI BERNARDO, L., MENDES, C. G. N., BRANDÃO, C. C. S., SENS, M. L., PÁDUA, V. L. Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta LUIZ DI BERNARDO (coordenador), ABES/RIMA, Rio de Janeiro, 2003.

DI BERNARDO, L.; ISAAC R. L. (2001). Upflow Direct Filtration – A Review. In: International Conference on Advances in Rapid Granular Filtration in Water and Wastewater Treatment. London, Anais. UK .

DI BERNARDO, L.; MOURA, R.M.P.; RAZABONI, J.D.; REZENDE, R.J. (1982). Estudo das influências das características hidráulicas e da camada de areia na filtração ascendente. Revista DAE, v. 42, n.131, p.94-102, dez.

EDZWALD, J. K., BECKER, W. C. E TAMBINI, S. J. Polymers and Performance in Direct Filtration JEED-ASCE, Vol. 113, p: 167 – 185, Feb. 1987.

FERNANDES, L. C. (1987). Influência das características da camada suporte e dos métodos de realização de descargas de fundo intermediárias no desempenho de sistemas de filtração direta ascendente. São Carlos. 297p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FERREIRA, A. C. S.; MOTA FILHO, C. R.; PÁDUA, V. L. (2003). Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton na avaliação da qualidade da água para consumo humano. Apresentado no 22º. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville - SC, 2003.

FOLEY, P. D. Experience with Direct Filtration at Ontario's Lake Huron Treatment Plant JAWWW, Vol. 72, n. 3, p: 162 – 164, March 1980.

FUNASA (2001). Cianobactérias Tóxicas: Impactos na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano. Out. 2001 (Versão preliminar).

GRIMPLASTCH, B.S. (1969). Novos conceitos sobre clarificação e filtração de água Revista SESP , v. 14, n. 2, p: 71 – 76, Fev, Rio de Janeiro.

GRIMPLASTCH, B.S. (1971). Nova técnica de filtração em uso no Brasil. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, São Paulo, 1971. Anais. p.97-101.

GRIMPLASTCH, B.S., WASNIEWSKI, W. I. (1974) Clarificadores de contato para grandes comunidades. Revista SESP , v. 19, n. 2, p: 32 – 46, Fev, Rio de Janeiro.

GUSMÃO, P. T. R. (2001). Utilização de Filtração direta ascendente como pré-tratamento para tratamento de água de abastecimento. São Carlos. 335 p. Tese de doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

HAMANN, C.L.; MCKINNEY, R.E. (1968). Upflow filtration process. Journal of the American Water Works Association, v. 60, n. 9, p.1023-1039, Sept.

HUTCHINSON, W. R. High-Rate Filtration JAWWA, Vol. 68, n. 6, p: 292 – 298, Jun. 1976.

ISAAC, R. L (1997) Influência da disposição inicial dos grãos de areia na eficiência da filtração direta ascendente São Carlos. 174 p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

KORMAKOVA, J., LAUDARES SILVA, R., SENNA, A. .C. (1999). Extreme morphology of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) in the Lagoa do Peri, a freshwater coastal lagoon, Santa Catarina, Brazil. *Algological Studies* 94:207-222.

KURODA, E. K. (2002) Avaliação da Filtração Direta Ascendente em Pedregulho como Pré-tratamento em Sistemas de Dupla Filtração São Carlos. 217 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

KURODA, E. K. (2006) Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção. São Carlos. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. (2005) Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas I-072. In: XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande – MS, set 2005.

KURODA, E. K.; DI BERNARDO, L. (2005). Determinação das condições de coagulação química para filtração direta com águas contendo células e subprodutos de cianobactérias I-073. In: XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande – MS, set 2005.

LARA PINTO, D.M.C. (1994). Influência das descargas de fundo intermediárias na filtração direta ascendente de alta taxa. São Carlos. 194p. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LAUDARES SILVA, (1999) Aspectos Liminológicos, Variabilidade Espacial e Temporal na Estrutura da Comunidade Fitoplanctônica da Lagoa do Peri. Tese de Doutorado – UFSCAR, São Carlos, São Paulo, Brasil.

MCCORMICK, R. e KING, P. H. Factors that Affect Use of Direct Filtration in Treating Surface Waters JAWWA, Vol. 24, n. 5, p: 243 – 245, May 1982.

MEGDA, C. R (1999). Filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento à filtração rápida descendente. São Carlos. 170 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MELO FILHO, et al (2005). Efficiency of ozonization as pré-or post- treatment to the direct descent filtration for the removal of cyanobacteria and saxitoxins. Conferência Internacional: De la Acción Local a las Metas Globales en el Marco del Evento AGUA 2005, Santiago de Cali, Colombia.

MELO FILHO, (2005) Efficiency of ozonization as pré-or post- treatment to the direct descent filtration for the removal of cyanobacteria and saxitoxins. Conferência Internacional: De la Acción Local a las Metas Globales en el Marco del Evento AGUA 2005, Santiago de Cali, Colombia.

MONDARDO, R. I. (2004) Influência da Pré-oxidação na Tratabilidade das Águas Via Filtração Direta Descendente em Manancial com elevadas Concentrações de Microalgas e Cianobactérias, Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. UFSC, Florianópolis, Brasil.

MONSCVITZ, J. T., REXING, D. J., WILLIAMS, R. G. E HECKLER, J. some Practical Experience in Direct Filtration JAWWA, Vol. 70, n. 10, p: 584 – 588, Oct. 1978.

MOTA FILHO, C. R. Efeito das Características do Meio Filtrante e das Condições de Coagulação e Pré-cloração no Desempenho da Filtração Direta Descendente em Linha de Água Eutrofizada com Predominância de Cianobactérias Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2005, Fortaleza, CE, Brasil.

OSHIMA, Y. et al. (Post-column derivatization HPLC methods for paralytic shellfish poisons. In: G.M. Hallegraeff, D.M. Anderson and A.D. Cembella [Eds] Manual on Harmful Marine Microalgae, IOC Manual and Guides. n° 33,81 -94.

PÁDUA, V. L., ALBUQUERQUE, M. B., PORTELA, D. M., AVELINO, F. F., REBOUÇAS, G. P., QUEIROZ, G. S., FREIRE, R. E. (2003) Influência das Condições da Floculação no Desempenho da Filtração Direta - Relatório de Atividades do PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital III – Tema 1 – Técnicas de Baixo Custo para Potabilização de Águas: Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades – Continuidade - FINEP, Dez. 2003.

-
- PATERNIANI, J.E.S. (1986). Estudo da influência de descarga de fundo na eficiência da remoção de microrganismos em sistemas de filtração direta ascendente. São Carlos. 139p. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RICHTER, C.A. (1977). Filtração ascendente e descendente - aspectos operacionais. 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Belo Horizonte, 1977. Anais. v.3, p.118-141.
- SALDANHA, J. R. (2002) Avaliação do desempenho de uma estação de tratamento de água com sistema de dupla filtração. São Carlos 206 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo.
- SALES, M. V. (2005) Tratamento de Água Eutrofizada por Meio da Dupla Filtração e Oxidação Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.
- SENS, M. L., (2006) Relatório de Atividades Filtração Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital 4 – Tema 1 –FINEP
- SENS, M. L., DALSSASSO, R. L., MELO F., L. C., MONDARDO, R. I., SIMIONI, D., BÖEL, H., EMMENDOERFTER, M. (2002) Relatório de Atividades - PROSAB, Edital 3, Tema 1, Técnicas de Baixo Custo para Potabilização de Águas: Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades.
- SENS, M. L., DALSSASSO, R. L., MELO FILHO, L. C., MONDARDO, R. I., SIMIONI, D. BÖEL, H., EMMENDOERFTER, M. (2003) Filtração Direta Descendente com Pré-floculação em Meio Granular Expandido – Aspectos Hidráulicos e Produtivos - Relatório de Atividades do PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital 3 – Tema 1 – Técnicas de Baixo Custo para Potabilização de Águas: Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades – Continuidade – FINEP
- TATE, C. E TRUSSEL, R. R. Recent Developments in Direct Filtration JAWWA, Vol. 72, n. 3, p: 165 – 169, March 1980.
- TATE, C., LANG, J. S. E HUTCHINSON, H. L. Pilot Plant Tests of Direct Filtration JAWWA, Vol. 69, n. 7, p: 379 – 384, July 1979.
- TEIXEIRA, B.A.N. (1986). Influência das características da camada suporte e da areia na eficiência da filtração direta ascendente. São Carlos. 194p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TREWEEK, G. P. Optimisation of Flocculation Time Prior to Direct Filtration JAWWA, Vol. 71, n. 2, p: 96 – 101, Feb. 1979.
- UTHERMÖHL, H. (1958). On the perfecting of quantitative phytoplankton method. Int. Ass. Theor. Appl. Limnol. Commun. v.9

WAGNER, E. G. E HUDSON JR., H. E. Low-Dosage High-Rate Direct Filtration JAWWA, Vol. 74, n. 5, p: 256 – 261, May 1982.

WIECHETECK, G., K. (2005) Remoção de Substâncias Húmicas em Tratamento de Água por Meio da Pré-oxidação e Dupla Filtração São Carlos, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

WIESNER, M. R., O'MELIA, C. R., COHON, J. L. Optimal Water Treatment Plant Design JEED-ASCE, v. 113, n. 3, p: 567-584, June 1987, USA

Capítulo 8

Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água

José Carlos Mierzwa

Introdução

O avanço tecnológico ocorrido ao longo das últimas décadas colocou no mercado processos alternativos de tratamento de água como, por exemplo, os processos de separação por membranas, que inclui a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose reversa e a eletrodiálise.

Atualmente, em decorrência do elevado nível de urbanização, com efeitos diretos sobre a disponibilidade de área para a implantação de novos de sistemas de tratamento, e também sobre a qualidade da água dos mananciais disponíveis, a utilização dos processos de separação por membranas passa a ser opção de tratamento para produção de água potável. Isto já é observado em vários países de Europa, nos Estados Unidos e na China, além de outros países, onde as pesquisas e estudos sobre esta tecnologia têm avançado muito (BENTAMA, et al, 2004; NICOLAISEN, 2002; HOFMAN, et al, 1998; Ma, et al, 1998; WILBERT, et al, 1998; JACANGELO, TRUSSELL, WATSON, 1997).

No Brasil, tem sido observado, nos últimos anos, um elevado nível de urbanização, fazendo com que as áreas próximas aos mananciais sejam ocupadas, colocando em risco a qualidade da água destes mananciais, em muitos casos utilizados como fonte para abastecimento público. Isto reforça a necessidade de um melhor conhecimento sobre a capacidade das tecnologias de separação por membranas para tratamento de água para esta aplicação.

Com este foco, neste capítulo são apresentados os conceitos básicos sobre os processos de separação por membranas e também os resultados obtidos durante o desenvolvimento de uma pesquisa sobre o tratamento direto de água de abastecimento pelo processo de ultrafiltração,

incluindo uma avaliação econômica comparativa, entre o processo convencional e o processo de separação por membranas.

A Tecnologia de Separação por Membranas

A tecnologia de separação por membranas envolve a utilização de membranas sintéticas, porosas ou semipermeáveis, orgânicas ou inorgânicas e em uma configuração adequada, para separar de um fluido partículas sólidas de pequeno diâmetro, bactérias, vírus, moléculas orgânicas, compostos iônicos de baixo peso molecular e até gases. Para tratamento de água, os processos de separação por membranas que mais se destacam são (MIERZWA e HESPANHOL, 2005):

- Microfiltração;
- Ultrafiltração;
- Nanofiltração;
- Osmose Reversa; e
- Eletrodiálise.

O que difere cada um destes processos é a capacidade de separação de contaminante e o tipo e intensidade da força motriz utilizada para promover a separação, além da forma de separação do contaminante. Na microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, a pressão hidráulica é utilizada para promover a separação entre a água e os contaminantes e é a água que atravessa a membrana. Já no processo de eletrodiálise, a separação é obtida por uma diferença de potencial elétrico aplicado entre as membranas e neste caso são os contaminantes que atravessam a membrana.

A Figura 8.1, apresenta de maneira esquemática, a capacidade de separação dos processos de separação por membranas que utilizam a pressão hidráulica como força motriz (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

Muitas vezes, os processos de separação por membranas são comparados com os processos de filtração convencional, contudo, várias características fazem com que estes processos sejam distintos, podendo-se destacar as seguintes:

- O fluxo de água é paralelo às membranas, ou seja, não é necessário que todo o fluido a ser tratado passe através da membrana;
- São eficientes para a separação de partículas sólidas de pequenas

dimensões e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, inclusive gases;

- A pressão de operação de alguns dos sistemas de separação por membranas é significativamente maior do que nos processos de filtração convencional.

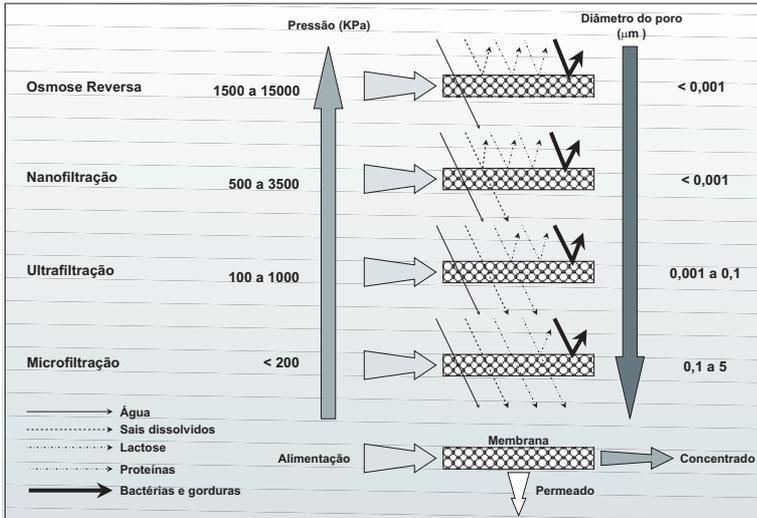


Figura 8.1 Capacidade dos principais processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz

Nos processos de separação por membranas sempre estarão envolvidos três fluxos distintos: a alimentação, o concentrado e o permeado ou purificado, conforme apresentado na Figura 8.2.

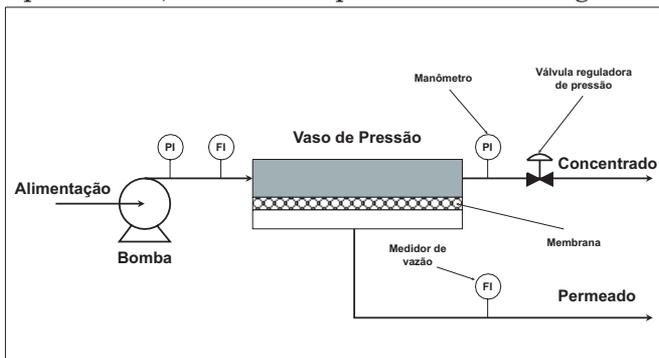


Figura 8.2 Representação esquemática do funcionamento dos processos de separação por membranas na prática.

Dependendo do processo selecionado, a conversão da alimentação em permeado ou purificado pode ser superior a 95% e a rejeição de contaminantes pode ser superior a 99% (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

As membranas utilizadas nos equipamentos de tratamento de água podem apresentar configurações variadas, como, por exemplo, placas planas, fibras ocas, tubulares e enroladas em espiral. Comercialmente, a configuração típica das membranas de osmose reversa e nanofiltração é a enrolada em espiral; para as membranas de micro e ultrafiltração existem também as configurações tubular e fibra oca ou capilar; enquanto para a eletrodialise são utilizadas membranas planas.

Dados específicos sobre cada uma das configurações disponíveis podem ser obtidos em literatura relacionada ao tema (EPA, 2003; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; WAGNER, 2001, WILBERT et al, 1998; AWWA, 1996), ou então, mediante consulta aos fornecedores de membranas.

Como qualquer outra tecnologia para tratamento de água, os processos de separação por membranas também apresentam vantagens e limitações. O conhecimento, principalmente, das limitações dos processos de separação por membranas é de fundamental importância para que a utilização destes possa resultar no máximo benefício possível, levando-se em consideração fatores técnicos e econômicos.

Microfiltração

O processo de microfiltração pode ser considerado como um processo de filtração absoluto, pois utiliza membranas com o diâmetro dos poros variando entre 0,02 μm a 4 μm , fabricadas em polímeros, metais ou cerâmicas. Neste processo, a pressão efetiva (pressão da alimentação – pressão do permeado), utilizada para promover a separação dos contaminantes é menor que 200 KPa (WAGNER, 2001; WILBERT et al, 1998). Além de ser utilizado para a remoção de colóides, o processo de microfiltração também permite a remoção de contaminantes inorgânicos dissolvidos, desde que sejam utilizados produtos químicos auxiliares (MIERZWA e HESPANHOL, 2005), ou carvão ativado em pó que possibilita a remoção de contaminantes orgânicos (KONIECZNY e KLOMFAS, 2002; MATSUI et al, 2005).

No processo de tratamento por microfiltração, o volume de concentrado pode representar menos de 5% do volume alimentado ao

sistema (BERGMAN, 2005), o que resulta em um nível de aproveitamento de água equivalente àquele obtido pelos sistemas convencionais de tratamento.

Ultrafiltração

As membranas de ultrafiltração apresentam um diâmetro de poro que varia entre 0,002 μm e 0,02 μm e, em conseqüência disto, a pressão de operação necessária para que se obtenha um fluxo aceitável de permeado é significativamente maior que para o processo de microfiltração, devendo-se trabalhar com valores na faixa de 100 KPa a 1 MPa (NALCO, 1988; WAGNER, 2001 e KAWAMURA, 1991). Estas características permitem que o processo de ultrafiltração seja adequado para a remoção de colóides e compostos orgânicos com alto peso molecular, possibilitando, inclusive, a remoção de vírus.

Como as membranas de ultrafiltração têm capacidade para separação de moléculas orgânicas, tradicionalmente elas são caracterizadas pelo peso molecular de corte e não pelo diâmetro de poro da membrana (EPA, 2003). O peso molecular de corte de uma membrana refere-se ao peso molecular da menor molécula que pode ser retida, ou seja, moléculas com pesos moleculares superiores ao especificado são removidas. É importante ressaltar que o estabelecimento do peso molecular de corte das membranas é feito utilizando-se substâncias e compostos orgânicos específicos, assim, na prática, a taxa de rejeição é muito influenciada pelas características das moléculas. Existem, disponíveis no mercado, membranas de ultrafiltração que possibilitam a separação de moléculas com peso molecular de até 2500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (GE WATER, 2006).

Da mesma forma que no processo de microfiltração, no processo de ultrafiltração duas correstes distintas também serão geradas, observando-se que o permeado terá uma melhor qualidade.

Nanofiltração

Os sistemas de nanofiltração são capazes de remover compostos orgânicos com uma massa molecular variando entre 250 e 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e alguns íons, geralmente bivalentes, operando com uma pressão superior à utilizada no processo de ultrafiltração, podendo variar de 500 KPa, a 3,5 MPa (EPA, 2003; WAGNER, 2001). Com estas características, o

processo de nanofiltração possibilita a remoção de uma ampla gama de compostos químicos, podendo até ser utilizado para abrandamento de água, sem apresentar os problemas de poluição associados aos processos convencionais (OSMONICS, 1997).

Uma característica muito importante do processo de nanofiltração é que eles não são desenvolvidos para separação de sólidos em suspensão, inclusive na forma coloidal. Neste processo, em função da pressão de operação, a presença de sólidos pode ocasionar a formação de depósitos irreversíveis, o que exige a substituição das membranas. Como ocorre a separação de espécies inorgânicas solúveis, a pressão osmótica é uma propriedade que passa a influenciar o fluxo de água através das membranas, o que justifica, em parte, a operação com pressões mais elevadas (WILBERT et al, 1998).

Osmose Reversa

O processo de osmose reversa é o mais amplamente utilizado até o presente momento. Dados disponíveis mostram que o consumo mundial de membranas, baseado na área superficial, apresenta a seguinte distribuição (WAGNER, 2001):

Membranas de Osmose Reversa	→ 85%
Membranas de Nanofiltração	→ 3% a 5%
Membranas de Microfiltração e Ultrafiltração	→ 5% a 7%
Outros tipos de membranas	→ 3% a 5%

A tecnologia de osmose reversa teve aplicação prática já no final da década de 50 e início da década de 60, aplicada nas indústrias para reduzir o consumo de água e energia, controle da poluição e recuperação de materiais úteis de efluentes (OSMONICS; 1997; DOW EUROPE, 1993). Esta tecnologia baseia-se no fenômeno natural de osmose, passagem de água pura através de uma membrana semipermeável, de uma solução diluída para uma mais concentrada, até que seja atingido um equilíbrio. A diferença de nível entre as duas soluções é conhecida como pressão osmótica de equilíbrio.

Aplicando-se do lado da solução concentrada uma pressão hidráulica superior a pressão osmótica de equilíbrio irá resultar no fluxo de água através da membrana em sentido contrário ao processo natural, daí, a designação osmose reversa (MIERZWA e HESPANHOL, 2005;

WILBERT et al, 1998). A Figura 8.3 é uma representação esquemática do fenômeno de osmose e osmose reversa.

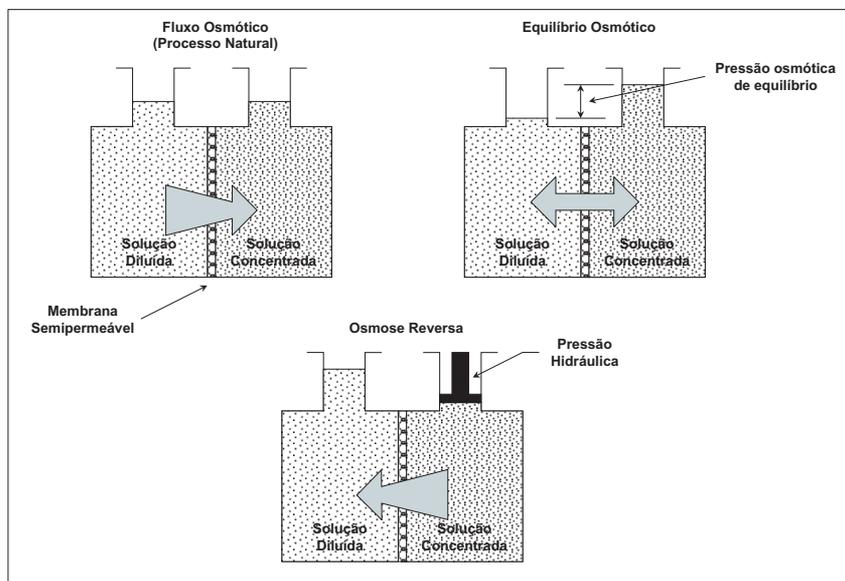


Figura 8.3 Representação esquemática do fenômeno de osmose reversa.

O processo de osmose reversa é uma alternativa aos processos disponíveis de dessalinização, entre eles, a troca iônica e a evaporação, sendo o mais econômico dentro do seu campo de aplicação (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

A osmose reversa é utilizada para a obtenção de água com alto grau de qualidade, inclusive água para abastecimento a partir de água salina ou salobra, já que possibilita a remoção de sais dissolvidos ou moléculas inorgânicas, bem como moléculas orgânicas, com massa molecular superior a 100 g.mol^{-1} . A taxa de rejeição de sais inorgânicos pode variar de 95% a mais de 99%, dependendo do tipo de membrana utilizada, concentração de sais dissolvidos na corrente processada, tipo de substâncias envolvidas e condições operacionais do sistema (CONLON, 1990). Sistemas de osmose possibilitam o tratamento de águas com uma concentração de sais dissolvidos variando de $5,0 \text{ mg/L}$ até 34.000 mg/L (Kiang e Metry, 1982), com pressão de operação variando entre 1,5 a 15 MPa (WAGNER, 2001).

Eletrodiálise

O processo de eletrodiálise purifica e concentra uma determinada solução, por meio de um fluxo preferencial através de uma membrana semipermeável, só que para a eletrodiálise utiliza-se uma diferença de potencial elétrico aplicada entre as membranas para possibilitar a transferência de massa, além disso, são as espécies iônicas, presentes nas soluções, que permeiam através da membrana (WILBERT et al, 1998; IDAHO, 1992; KIANG e METRY, 1982).

Como se utiliza uma diferença de potencial elétrico, aplicada entre um conjunto de membranas íons seletivas, o processo de eletrodiálise só é adequado para promover a separação de compostos iônicos, não sendo indicado para remoção de outros tipos de contaminantes, os quais podem até reduzir o desempenho do sistema. Na Figura 8.4, encontra-se uma representação esquemática do processo de eletrodiálise (OSMONICS, 1997).

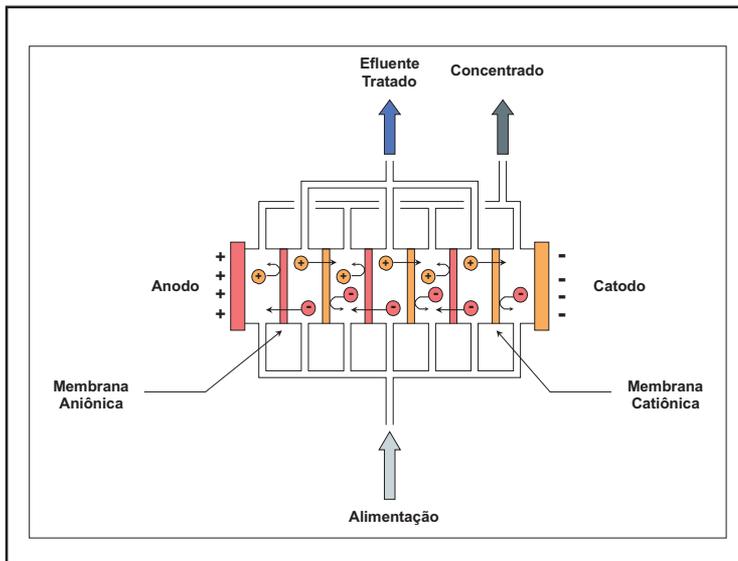


Figura 8.4 Representação do Processo de Eletrodiálise

Projeto de sistemas de separação por membranas que utilizam a pressão hidráulica como força motriz

O desenvolvimento do projeto de sistemas de separação por

membranas é feito com base nas características da água de alimentação, da qualidade da água que se deseja obter, na vazão de água a ser produzida, na capacidade de produção da membrana selecionada, e na taxa de recuperação de água estabelecida.

Com relação à capacidade de produção das membranas, na Tabela 8.1 são apresentados alguns valores para as taxas de fluxo dos tipos de membranas disponíveis.

Tabela 8.1 Valores típicos para taxa de fluxo em membranas

Processo	Taxa de Fluxo (L.h ⁻¹ .m ²)
Osmose Reversa	15 a 25
Nanofiltração	20 a 30
Ultrafiltração ^a	25 a 50
Microfiltração ^{a, b}	Não há uma regra geral, podem ser considerados valores entre 50 a 70 ^c

a – Em geral, é necessário realizar ensaios piloto para determinar a taxa de fluxo.

b – De acordo com dados de alguns fornecedores de membranas, estes valores podem ser maiores ou menores.

c – acrescentado pelo autor.

Fonte: (Wagner, 2001)

A taxa de recuperação de água nos sistemas de separação por membranas é função do tipo de arranjo selecionado, isto porque a taxa de recuperação por membrana é da ordem de 10%, ou seja, apenas um décimo da vazão alimentada é convertida em produto. Assim é necessário estudar arranjos que permitam uma maior recuperação, o que é feito colocando-se membranas em série ou trabalhando-se com a recirculação de concentrado. No caso específico de membranas enroladas em espiral, é possível fazer associações de membranas e vasos de pressão em série.

Na Tabela 8.2 são apresentados dados relacionados à quantidade de membranas enroladas em espiral que podem ser colocadas em série em um mesmo vaso de pressão e a taxa de recuperação de água obtida por vaso, enquanto na Figura 8.5 são apresentados os possíveis arranjos para os vasos de pressão e as respectivas taxas de recuperação máximas de água.

Tabela 8.2 Associação de membranas enroladas em espiral em série por vaso de pressão e a taxa de recuperação de água

Processo		MF	UF	NF	OR
Número de membranas por vaso	Faixa	1 a 2	1 a 4	1 a 6	1 a 8
	Típico	2	3	6	6
Taxa de recuperação de água (%)		10 a 19	10 a 34	10 a 47	

Adaptado de Wagner, 2001.

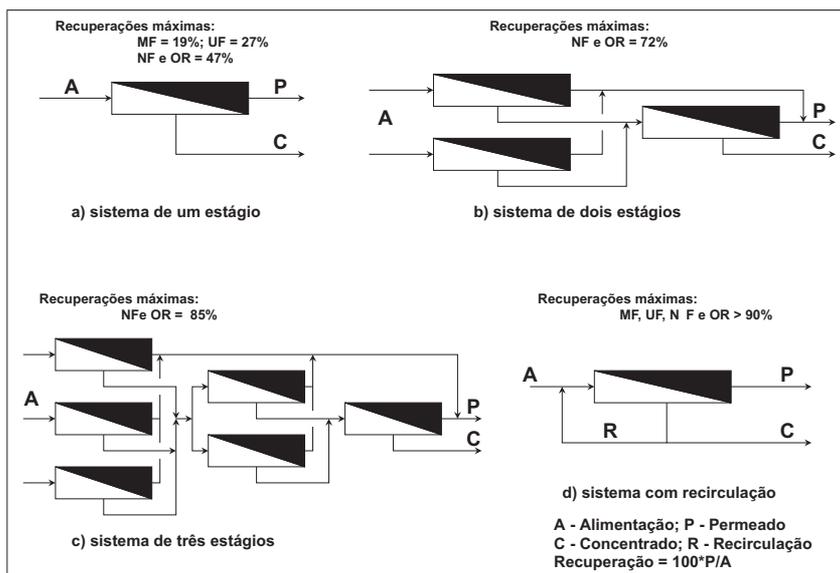


Figura 8.5 Arranjos para os vasos de pressão e taxas de recuperação de água

Outro aspecto de grande relevância nos processos de separação por membranas refere-se aos materiais que as membranas são fabricadas. Isto é mais importante no caso das membranas poliméricas. Duas características de grande interesse em tratamento de água, associadas ao tipo de polímero utilizado na fabricação das membranas, são:

- Potencial para a formação de depósitos → o potencial de formação de depósitos está associado com a afinidade ou não do polímero pela água, ou seja, hidrofiliicidade ou hidrofobicidade. Membranas hidrofílicas têm uma menor propensão para a formação de depósitos, o que irá resultar em uma maior produtividade;

- Resistência a agentes oxidantes → alguns tipos de polímeros não toleram agentes oxidantes e podem ser degradados, assim, as membranas fabricadas com estes polímeros não podem ser expostas aos agentes de oxidação como, por exemplo, o cloro e seus derivados.

Por natureza, a maioria dos polímeros apresenta um certo grau de hidrofobicidade e, na prática, o critério para a seleção do material da membrana é escolher aquele que seja o menos hidrofóbico possível.

Com relação à resistência aos agentes de oxidação, em alguns casos é possível utilizar membranas fabricadas com materiais poliméricos que toleram determinados níveis de agentes de oxidação, ressaltando-se que esta condição acaba sendo restrita aos processos de microfiltração e ultrafiltração.

A utilização dos processos de separação por membranas exige, na maioria dos casos, sistemas de pré-tratamento, para melhorar o desempenho das membranas ao mesmo tempo em que as protege. Para os processos de micro e ultrafiltração, as exigências com relação ao pré-tratamento são menores e podem restringir-se à utilização de sistemas de filtração para evitar a obstrução da passagem de fluido no lado da alimentação. Já para os processos de nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise, as exigências são maiores, visto que estes são utilizados para a separação de contaminantes solúveis.

Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água de Abastecimento

Ainda hoje, a tecnologia mais amplamente utilizada para tratamento de água para abastecimento é o sistema convencional, contemplando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Contudo, nos países desenvolvidos, como Estados Unidos da América, Canadá e Inglaterra, com a crescente preocupação com os subprodutos da desinfecção e com microrganismos específicos, novas tecnologias passaram a ser consideradas, dentre as quais os processos de separação por membranas (EPA, 2003; JACANGELO, TRUSSELL, WATSON, 1997).

De acordo com Jacangelo, Trussell e Watson (1997), a ampliação do uso dos processos de separação por membranas é resultado do aumento do número e restrições das normas sobre qualidade da água para abastecimento.

O estabelecimento, nos Estados Unidos da América, da norma sobre tratamento aprimorado de água de superfície (*Long Term Enhanced Surface Water Treatment Rule*), identificou os processos de separação por membranas, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, como opções de tratamento para atingir os níveis exigidos para a remoção de criptosporídeos (EPA, 2003).

Outra norma que merece ser destacada é a que trata dos subprodutos da desinfecção (*Stage 2 Disinfection Byproducts Rule*), a qual estabelece limites de concentração para os subprodutos da desinfecção na água para abastecimento público, como Trihalometanos (THMs) e Ácidos Haloacéticos (AHA). Neste caso, os processos de separação por membranas, principalmente a UF, a NF e a OR, podem remover da água, antes da etapa de desinfecção, os precursores dos THMs e AHA, ou seja, a matéria orgânica natural, além de outros compostos orgânicos sintéticos (JACANGELO, TRUSSEL, WATSON, 1997).

Fatos que demonstram a ampliação do interesse pelos processos de separação por membranas são os pedidos de verificação de tecnologias para a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA). A USEPA tem um programa de verificação de tecnologias com o objetivo de divulgar novas tecnologias ambientais, através da verificação do desempenho e disseminação de informações. Várias empresas fabricantes de equipamentos têm solicitado a USEPA, através do Programa de Verificação de Tecnologias Ambientais, a emissão de parecer para certificação de seus equipamentos (NSF, 2003, 2002, 2000 a, b, c).

Além disto deve-se considerar também as questões de mercado e investimento em pesquisa e desenvolvimento. Por exemplo, a construção de um gráfico do retorno ou benefícios em função dos investimentos em pesquisa em desenvolvimento, mostra que para as tecnologias convencionais, é necessário se fazer um alto investimento para se obter um pequeno avanço em termos de inovação, enquanto que o investimento em novas tecnologias, como em processos de separação por membranas, pode resultar em avanços expressivos, conforme ilustra a Figura 8.6 (MALLEVIALLE, ODENDAAL, WISNER, 1996).

Outro indicador da relevância do uso dos processos de separação por membranas para tratamento de água é a quantidade de pesquisas associadas a este tema.

Em 1996, Nakatsuka, Nakate e Miyano, estudaram o tratamento de água potável utilizando um sistema de ultrafiltração com membranas de fibra oca (NAKATSUKA, NAKATE e MIYANO, 1996). No estudo

desenvolvido, a partir de água de um rio, foi feita a avaliação do desempenho do sistema de ultrafiltração, operando com fluxo tangencial e contralavagens periódicas, utilizando membranas de acetato de celulose e de polietersulfona.

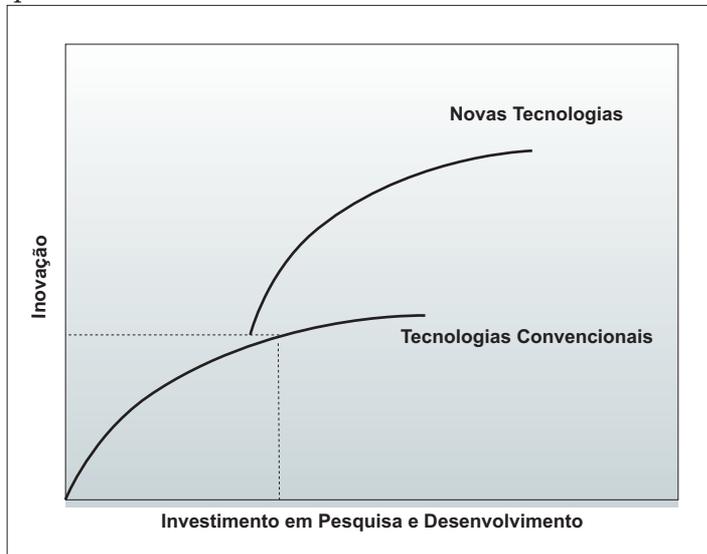


Figura 8.6 Representação do ganho em inovação em função do investimento em pesquisa e desenvolvimento

Como resultado do estudo, foi verificado que as membranas hidrofílicas, neste caso de acetato de celulose, apresentavam maior fluxo de água, e que a qualidade da água produzida por todas as membranas avaliadas foi mantida praticamente constante, mesmo com uma grande variação da qualidade da água de alimentação.

Doyen (1997) fez uma avaliação das inovações sobre o processo de ultrafiltração para a produção de água potável em grande escala. Foi feita uma revisão sobre as propriedades das membranas, tipos de módulos existentes e modos de operação dos sistemas. As conclusões da avaliação feita por Doyen indicavam o crescimento potencial da utilização do processo de ultrafiltração para tratamento de água, destacando os avanços sobre as melhorias das características das membranas, do projeto dos módulos e das condições operacionais do sistema.

Pianta e colaboradores (1998) desenvolveram uma pesquisa sobre a utilização de micro e ultrafiltração para tratamento de água de abastecimento, a partir de águas de nascentes cársticas. Nesta pesquisa,

os aspectos relacionados à variação da qualidade da água bruta induziram a utilização de sistemas flexíveis e confiáveis de tratamento, visando à garantia da qualidade da água para abastecimento público. Assim, foram estudados os processos de micro e ultrafiltração em escala piloto, por um período de 15 e 12 meses, respectivamente, para remoção de material particulado e alguns compostos orgânicos específicos (PIANTA et al., 1998). A Tabela 8.3 mostra os parâmetros de qualidade da água bruta utilizada nos ensaios piloto.

Tabela 8.3 Parâmetros de qualidade da água bruta para ensaios de micro e ultrafiltração

Parâmetro	Valores		
	Período Seco		Em eventos de chuva
	Média	Mínimo e Máximo	
Turbidez (UNT)	1,45	0,1 – 4,6	130
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	0,9	0,6 – 1,4	6,5
Carbono Orgânico Dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,8	0,6 – 1,2	5,1
ABS UV 254 nm (m ⁻¹)	1,4	1,2 – 1,7	16,9
Tetracloroeteno (µg.L ⁻¹)	10	1 – 18	80
Tricloroeteno (µg.L ⁻¹)	6	1 – 10	40
Atrazina (ng.L ⁻¹)	60	< 10 – 150	1400
Oocistos de criptosporídeos (nº/20 mL)	3,2	< 1 - 5	--

Fonte: Pianta et al., 1998

Nos ensaios com a unidade piloto de microfiltração, foi verificado um bom desempenho para baixos valores de turbidez na água de alimentação, e que elevados valores de turbidez provocavam o entupimento da membrana. Para possibilitar a remoção de matéria orgânica natural e outros contaminantes orgânicos foi feita a dosagem de carvão ativado em pó, obtendo-se resultados satisfatórios, tanto em termos de quantidade de água produzida, como de qualidade.

Em relação à unidade piloto de ultrafiltração foi verificada a influência da turbidez da água de alimentação sobre o fluxo através da membrana. Com a utilização de carvão ativado em pó, a turbidez da água de alimentação deixou de exercer influência significativa sobre o desempenho da membrana. Fazendo-se ajustes na dosagem de carvão ativado em pó, foi observada uma redução significativa na concentração de tetracloroeteno, tricloroeteno e Atrazina, atingindo-se eficiências de remoção entre 75% e 90% (PIANTA et al., 1998). A necessidade de utilizar carvão ativado em pó no sistema de ultrafiltração foi resultado do tipo de membrana selecionada, com peso molecular de corte de 100.000 g.mol⁻¹.

Com o objetivo de ampliar a capacidade de uma estação de tratamento de água de Amsterdã, Hofman e colaboradores (1998), desenvolveram uma pesquisa para avaliar o potencial de utilização do processo de ultrafiltração.

O principal objetivo da pesquisa foi avaliar o desempenho do processo de ultrafiltração para a remoção de fosfatos, sólidos em suspensão, incluindo os colóides, e também microrganismos. Como se tratava de um manancial superficial, a qualidade da água bruta apresentou variações significativas. Foram avaliados dois tipos de membrana de ultrafiltração de configuração em fibra oca e peso molecular de corte entre $150.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e $200.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (HOFMAN et al., 1998).

Os resultados do teste em escala piloto demonstraram que o processo de ultrafiltração teria grande potencial para a ampliação do sistema de tratamento de água de Amsterdã, pois foi possível manter a operação do sistema estável, produzindo uma água de excelente qualidade.

Clever e colaboradores (2000) desenvolveram um estudo em escala piloto para o tratamento de água de rio, por ultrafiltração e osmose reversa, para produzir água de processo, ressaltando-se que apenas o processo de ultrafiltração foi avaliado. Durante o período de realização dos ensaios, foram avaliados o escoamento tangencial e o escoamento perpendicular (*dead end*), com membranas hidrofílicas operando com contralavagens periódicas.

Para o sistema operando com escoamento tangencial, o fluxo de permeado, através das membranas, variou entre $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, enquanto a taxa de recuperação de água se manteve entre 75% e 90%. Já no sistema operando com escoamento perpendicular, a produção de permeado permaneceu entre $40 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, com uma taxa de recuperação de água entre 55% e 80% (CLEVER et al., 2000). Com relação à qualidade da água produzida, para os dois modos de escoamento, a turbidez foi inferior a 0,1 UNT.

Em 2002, Arnal e colaboradores desenvolveram um estudo sobre o projeto e a construção de sistemas de potabilização de água por membranas, com aplicação em países em desenvolvimento (ARNAL et al., 2002). Neste estudo, foi avaliado o desempenho de um sistema de ultrafiltração com membrana enrolada em espiral e diâmetro de corte de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$, para tratamento de água para abastecimento, com foco na qualidade microbiológica da água produzida.

A unidade piloto foi operada por um período de 300 horas, obtendo-se um desempenho satisfatório em relação à produção e qualidade da água. A vazão média de permeado foi de $239,5 \text{ L/h}$, com a unidade

operando com uma pressão hidráulica de 400 a 450 KPa, enquanto a eficiência de remoção de microrganismos foi de 100%.

Outro estudo desenvolvido por Arnal e colaboradores (2004) também teve como objetivo verificar o desempenho de membranas de ultrafiltração para a remoção de microrganismos. Neste estudo, foram avaliadas quatro membranas, com diferentes capacidades de retenção de contaminantes, peso molecular de corte de 10.000 g.mol⁻¹, 30.000 g.mol⁻¹, 50.000 g.mol⁻¹ e 100.000 g.mol⁻¹, sendo uma de poliácridonitrila (50.000 g.mol⁻¹) e as demais de polietersulfona.

Os resultados mostraram que todas as membranas testadas eram eficientes para a retenção de microrganismos e que a permeabilidade das membranas com peso molecular de corte acima de 30.000 g.mol⁻¹ foi bastante similar, ressaltando-se que a membrana de poliácridonitrila teve um melhor desempenho em comparação à de polietersulfona (ARNAL et al., 2004).

Domany e colaboradores (2002) pesquisaram, em laboratório, a remoção de substâncias húmicas da água para abastecimento pelo processo de ultrafiltração. Foram utilizadas membranas com peso molecular de corte de 5.000 g.mol⁻¹, 6.000 g.mol⁻¹, 15.000 g.mol⁻¹ e 100.000 g.mol⁻¹, obtendo uma eficiência de remoção de substâncias húmicas entre 85% a 90% para uma solução sintética e entre 62% a 69% para águas naturais.

Uma inovação na área de processos de separação por membranas foi o desenvolvimento de membranas enroladas em espiral com a possibilidade de contralavagem. Com base nesta nova tecnologia, Lipp e colaboradores (2005), realizaram uma pesquisa na Alemanha para tratamento de água de reservatórios, utilizando membranas de micro e ultrafiltração. Durante três anos os pesquisadores avaliaram cinco tipos diferentes de membranas, utilizando água bruta ou pré-tratada de um reservatório da região norte da Floresta Negra na Alemanha.

Pelos resultados da pesquisa, foi verificado que o desempenho de membranas enroladas em espiral com contralavagem era similar ao das membranas de fibra oca, tornando esta tecnologia uma opção para aplicações futuras.

As membranas de UF avaliadas tinham um peso molecular de corte de 50.000 g.mol⁻¹, 100.000 g.mol⁻¹ e 150.000 g.mol⁻¹ e as de microfiltração apresentavam diâmetros de poro de 0,1 mm e 0,15 mm (LIPP et al., 2005).

Com enfoque nos problemas atuais de qualidade de água, Yoon e

colaboradores estudaram os processos de separação por membranas para a remoção de compostos causadores de alterações no sistema endócrino, fármacos e produtos de higiene pessoal (YOON et al., 2006). Na pesquisa, foi avaliada, em laboratório, a eficiência de remoção de 52 compostos com diferentes propriedades físico-químicas, pelos processos de nanofiltração e ultrafiltração, utilizando membranas com pesos moleculares de corte de 600 g.mol^{-1} e 8.000 g.mol^{-1} , respectivamente.

A membrana de nanofiltração apresentou maior eficiência para a remoção dos contaminantes, entre 44 % e 93 %, em comparação com a membrana de ultrafiltração, cuja remoção foi inferior a 40 % (YOON et al, 2006).

Os exemplos apresentados demonstram a relevância dos processos de separação por membranas para tratamento de água para abastecimento, ressaltando-se que não foram relatados os casos onde o processo de osmose reversa é utilizado, uma vez que o mesmo já é uma tecnologia consolidada. Além disso, deve-se considerar que já existem estações de tratamento de água para abastecimento público que utilizam os processos de separação por membranas, conforme apresentado na Tabela 8.4.

Tratamento Direto de Água de Abastecimento por Membrana de Ultrafiltração Enrolada em Espiral – Experiência Brasileira

Com o cenário apresentado, verifica-se que é premente o desenvolvimento de pesquisas associadas aos processos de separação por membranas para tratamento de água, não que para o caso brasileiro os processos convencionais sejam inadequados, mas sim por questões estratégicas e também para atender as necessidades de regiões específicas do país.

Seguindo esta linha de raciocínio, através do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) e financiamento da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), com recursos do Fundo Setorial de Recursos Hídricos (CTHIDRO), no âmbito do Edital 4 do PROSAB, foi desenvolvida uma pesquisa sobre tratamento direto de água de abastecimento por processo de ultrafiltração, utilizando-se membrana enrolada em espiral.

Com duração de, praticamente dois anos e meio, este projeto de pesquisa objetivou a obtenção de conhecimento teórico e prático sobre os processos de separação por membranas para tratamento de água de abastecimento. Estiveram envolvidas no projeto de pesquisa a

Universidade de São Paulo, através do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica e a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP.

Em síntese, o trabalho de pesquisa consistiu no estudo teórico sobre os processos de separação por membranas para tratamento de água, identificação de um manancial de água para a instalação da unidade piloto, seleção do processo e montagem da unidade piloto, acompanhamento da operação, consolidação dos resultados e avaliação de desempenho, avaliação de custos e apresentação das conclusões finais.

Para a realização dos ensaios com a unidade piloto, foi selecionado o Reservatório Guarapiranga, o qual integra o Sistema de Captação de Água da Região Metropolitana de São Paulo. A escolha foi motivada pelo fato do Reservatório Guarapiranga ter sido parcialmente integrado à área urbana, o que resulta em riscos de contaminação da água.

Características do manancial selecionado

O Reservatório Guarapiranga foi construído na porção sudoeste da Região Metropolitana de São Paulo entre 1906 a 1908, tendo como objetivos principais a geração de energia elétrica e a regularização da vazão do Rio Tietê. O sistema Guarapiranga utilizou as águas aduzidas da Billings, além da reversão do Rio Capivari, em 2000.

Em 1927, o Reservatório Guarapiranga passou a ser utilizado como manancial para abastecimento público da cidade de São Paulo. Contribui com cerca de 20% da água de abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2003).

Segundo a CETESB (2003), é estimada a presença de aproximadamente 622 mil habitantes no entorno do reservatório, muitos dos quais apresentando baixa renda, que acabam formando favelas. Com isso, desde o final da década de 60, o reservatório vem sofrendo um processo de degradação ambiental, fruto da urbanização intensificada da metrópole paulista.

Tabela 8.4 Estações de tratamento de água com processos de separação por membranas

Instalação	Localização	Tipo	Capacidade (m ³ /dia)	Início de Operação
Duke River Water Treatment Plant ^a	Tullahoma, Tennessee, EUA.	UF, submerse (ZENON)	36.000	Set/2004
Columbine Drinking Water Treatment Plant ^a	Thornton, Colorado, EUA.	UF, submerse (ZENON)	187.500	Mar/2005
Olivenhain Water Filtration Plant ^a	Olivenhain, Califórnia, EUA.	UF, submerse (ZENON)	129.000	Jan/2002
Kamloops Drinking Water Treatment Plant ^a	Kamloops, British Columbia, Canadá.	UF, submerse (ZENON)	160.000	Fev/2005
Columbia Heights Water Treatment Plant ^b	Minneapolis, EUA.	UF, fibra oca (IONICS)	264.950	Fev/2006
Clay Lane Water Treatment Works ^c	Londres, Inglaterra.	UF, fibra oca (NORIT)	160.000	Não informado
Hermeskeil Wasserwerke	Eifel, Luxemburgo.	UF, fibra oca (NORIT)	3.400	Não informado
Keldgate Water Treatment Plant	Hull, Inglaterra.	UF, fibra oca (NORIT)	90.000	Não informado

a - http://www.zenon.com/resources/case_studies/drinking_water, acesso em 01/03/2006

b - Water Online News (06/02/2006). <http://www.wateronline.com/content/news/article.asp>, acesso em 01/03/2006

c - <http://www.ionics.com/technologies/uf/index.htm>, Case Studies (pdf), acesso em 01/03/2006.

d - No sistema, a membrana não está confinada em vasos de pressão, mas sim submersa em um tanque. O fluxo de permeado é obtido por meio de sucção.

Apesar das águas do Reservatório Guarapiranga serem utilizadas para abastecimento público e industrial, em sua bacia são lançados esgotos domésticos, efluentes líquidos industriais e a água de drenagem urbana. Devido ao grande aporte de carga orgânica contendo fósforo, um acentuado processo de eutrofização tem ocorrido nos últimos anos, comprometendo o desempenho do sistema de tratamento atualmente utilizado e a qualidade da água para o abastecimento público.

A partir de 1982, fenômenos de floração de algas têm sido recorrentes, afetando negativamente o sistema de tratamento de águas. A SABESP tem utilizado sulfato de cobre como algicida para controle de algas no reservatório (CETESB, 2003).

Para constatar os problemas associados à degradação da qualidade da água do Reservatório do Guarapiranga, causada pela ação antrópica, foi feito um levantamento na base de dados da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), sobre a variação de alguns parâmetros físico-químicos indicadores da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, no ponto captação da SABESP, Tabela 8.5. Os resultados apresentados na tabela demonstram claramente a

deterioração da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, influenciada principalmente pela ocupação humana.

O parâmetro de condutividade elétrica pode dar uma indicação do nível de comprometimento da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, pois, em geral, valores de condutividade superiores a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados (CETESB, 2002).

Tabela 8.5 Valores de pH, condutividade elétrica, turbidez, fósforo total e nitrogênio total no Reservatório Guarapiranga, no ponto de captação da Sabesp, nos anos de 2001 a 2004.

Parâmetro	Ano	Meses do ano						
		Jan	Mar	Mai	Jul	Set	Nov	Média
pH	2001	8,7	7,4	7,0	7,9	7,1	9,4	7,9
	2002	7,3	7,5	7,8	7,2	7,0	7,6	7,4
	2003	7,4	7,5	7,6	7,9	9,2	7,7	7,9
	2004	7,9	7,9	8,6	6,8	9,5	7,2	8,0
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2001	115	110	118	126	144	127	123
	2002	130	120	122	133	155	164	137
	2003	141	133	131	149	173	160	148
	2004	143	122	130	126	154	163	140
Turbidez (UT)	2001	1,0	2,0	2,0	2,0	5,0	17,0	4,8
	2002	5,0	2,0	1,0	0,3	0,0	3,0	1,9
	2003	0,3	1,2	2,5	2,0	3,2	4,2	2,2
	2004	3,3	0,8	1,9	0,4	0,4	2,8	1,6
Fósforo total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como P)	2001	0,170	0,030	0,030	0,080	0,030	0,120	0,077
	2002	0,080	0,030	0,090	0,040	0,040	0,050	0,055
	2003	0,040	0,050	0,040	0,110	0,220	0,230	0,115
	2004	0,070	0,040	<0,03	0,100	0,060	0,040	0,057
Nitrogênio total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como N)	2001	2,12	0,85	1,72	1,27	3,22	2,45	1,94
	2002	1,76	0,97	1,29	2,14	2,14	1,87	1,70
	2003	5,53	0,96	1,48	1,38	1,83	4,14	2,55
	2004	0,64	2,05	0,67	1,12	4,05	3,48	2,00

Fonte: CETESB, 2002, 2003, 2004 e 2005.

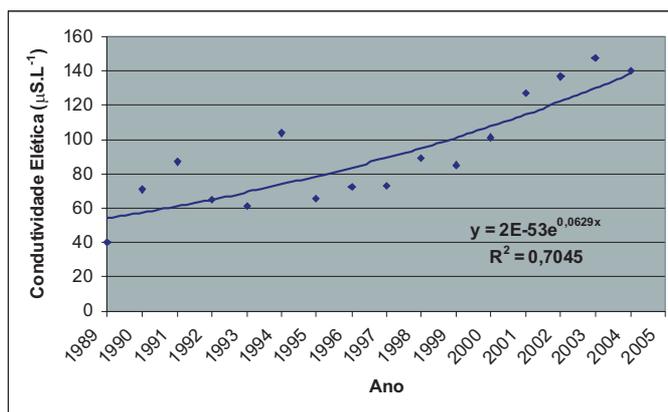


Figura 8.7 Variação da condutividade elétrica da água do Reservatório Guarapiranga (Adaptado de CETESB 2002, 2003, 2004 e 2005)

Na Figura 8.7 é apresentada a evolução da variação da condutividade elétrica do Reservatório Guarapiranga de 1989 a 2004.

Além da preocupação com os contaminantes apresentados, devem ser considerados, ainda, os micropoluentes orgânicos, como fármacos e produtos de higiene pessoal, cuja presença em pequenas concentrações podem resultar em riscos para a saúde humana. Assim, verifica-se que a opção pelo Reservatório Guarapiranga como manancial para o desenvolvimento da pesquisa é consistente.

Unidade piloto para a realização dos ensaios de tratamento

Após a identificação do manancial para a realização dos ensaios piloto e caracterização do manancial com relação à qualidade da água, optou-se por utilizar, inicialmente, o processo de ultrafiltração para o tratamento direto da água do Reservatório Guarapiranga.

A configuração selecionada para a membrana foi enrolada em espiral da empresa Osmonics, a qual foi adquirida da empresa GE-Water, cujas principais características são apresentadas a seguir (GE WATER, 2006).

- Modelo: GK-4040F
- Aplicação: Tratamento de água para remoção de cor e COT
- Peso Molecular de Corte: 3.500 g.mol^{-1}
- Material: Filme fino composto (polissulfona e poliamida)
- pH de operação: Tratamento - 2 a 11
Limpeza - 2 a 11,5
- Tolerância ao cloro: 500 mg por dia
- Temperatura de operação: até $50 \text{ }^\circ\text{C}$
- Área de membrana: $8,36 \text{ m}^2$
- Taxa de fluxo: $28,26 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2} \pm 25\%$ (517 kPa e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para água limpa)
- Recuperação de água por módulo: 10 %.

Na instalação piloto, apenas uma membrana foi utilizada, instalada em um vaso de pressão construído em material polimérico reforçado com fibra de vidro. O fluxograma de processo da unidade piloto está representado na Figura 8.8, com a indicação dos principais componentes. As Figuras 8.9 e 8.10 apresentam detalhes da unidade piloto, instalada no Reservatório Guarapiranga.

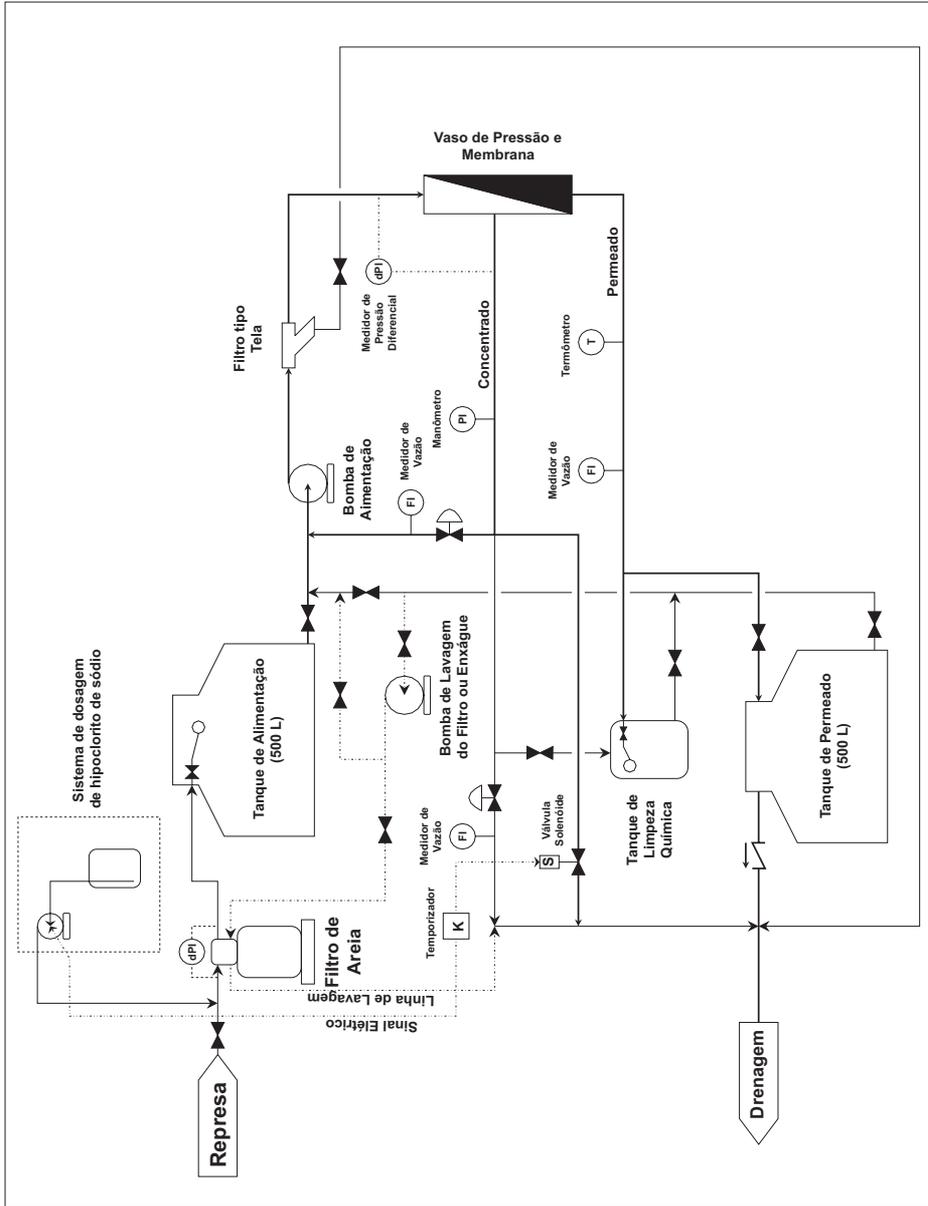


Figura 8.8 Fluxograma de processo da unidade piloto de ultrafiltração.

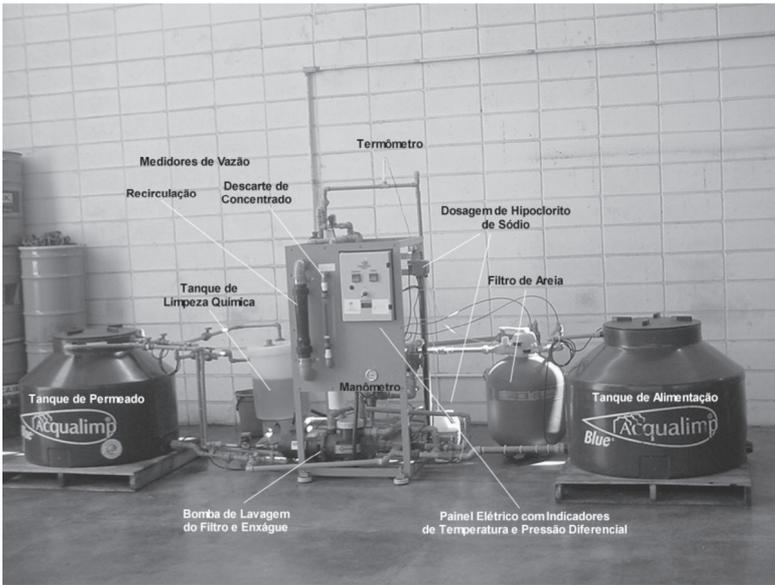


Figura 8.9 Vista frontal da unidade piloto de ultrafiltração

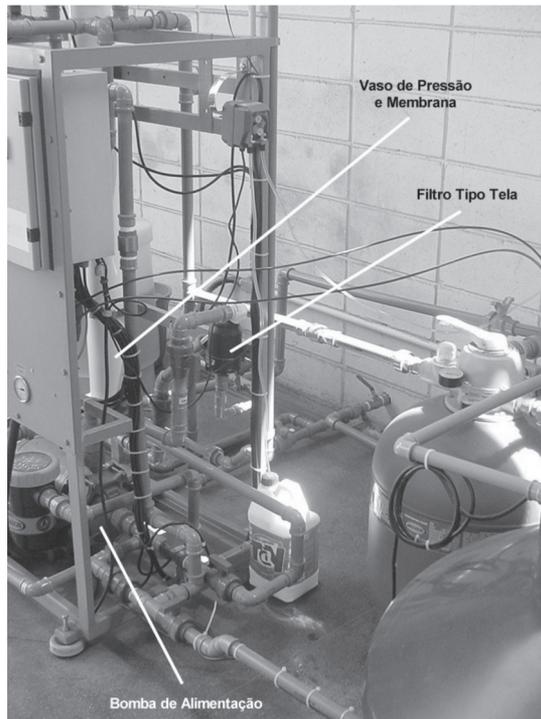


Figura 8.10 Vista lateral da unidade piloto de ultrafiltração

Condições operacionais da unidade piloto

Na concepção da unidade piloto foi prevista a operação contínua, por meio da captação de água a partir da adutora de água bruta da elevatória do Reservatório Guarapiranga. A água bruta é conduzida por tubulação de 25 mm de diâmetro para o tanque de alimentação, passando pelo filtro de areia, com área de filtração de 0,19 m², modelo 19CFA4-M, da Jacuzzi.

Do tanque de alimentação, por bombeamento, a água passa pelo filtro tipo tela e deste alimenta o vaso de pressão onde se localiza a membrana de ultrafiltração; a pressão na membrana é controlada por meio de válvulas de descarga de concentrado instaladas na linha de recirculação e na linha de descarte de concentrado.

A maior parcela de água que alimenta o vaso de pressão, cerca de 90% da vazão, sai como concentrado e apenas 10% como permeado. Para possibilitar uma maior recuperação de água, o concentrado é recirculado para a sucção da bomba de alimentação e somente uma parcela é descartada. Tanto na linha de recirculação como na de descarga de concentrado encontram-se instalados medidores de vazão tipo rotâmetro.

O permeado deixa o vaso de pressão por uma tubulação central de 12 mm e segue para o tanque de permeado, passando pelo sensor de temperatura e por um medidor de vazão tipo turbina.

As operações de limpeza química, quando necessárias, são realizadas promovendo-se, inicialmente, o enxágüe da membrana com o permeado produzido; a limpeza com solução de hidróxido de sódio e detergente, através da circulação da solução contida no tanque de limpeza química; e enxágüe final com permeado.

Na concepção original do sistema, não havia sido prevista a existência do filtro de areia e nem do sistema de dosagem química, os quais foram instalados após o início dos ensaios de tratamento.

No início dos testes, a unidade piloto foi operada com descarga contínua de concentrado, controlando-se a vazão por meio de uma válvula agulha instalada a montante do rotâmetro. Como ocorria a variação da vazão de concentrado, com o tempo era necessário promover ajustes periódicos da abertura da válvula. Com o objetivo de eliminar a necessidade de ajuste da válvula de descarga de concentrado, o sistema passou a operar com descarga intermitente. Isto foi feito por meio da instalação de uma válvula solenóide, normalmente fechada na linha de descarga de concentrado, cujo acionamento é controlado por um

temporizador. Assim, a válvula de descarga é mantida completamente fechada e, em intervalos regulares, o temporizador aciona a válvula solenóide, promovendo a descarga de concentrado. O tempo de abertura da válvula também é controlado pelo temporizador, de forma a obter uma recuperação de água superior a 80 %.

Outra alteração na unidade piloto foi a instalação de um filtro de areia para piscinas, antes do tanque de alimentação da unidade piloto, com o objetivo de reduzir a carga de material particulado no sistema. Adicionalmente, foi implementado um sistema de dosagem de hipoclorito de sódio, com o ponto de dosagem na linha de alimentação do filtro de areia, visando a minimizar o crescimento biológico no meio filtrante.

Para avaliar o desempenho do sistema, em intervalos regulares foram registrados, em planilha, os dados relacionados à temperatura e vazão de permeado, vazão de recirculação, vazão ou volume de concentrado descartado, pressão na membrana e perdas de carga na membrana e no pré-filtro, ou no filtro de areia. O modelo da planilha utilizada é apresentado na Figura 8.11.

Figura 8.11 Modelo da planilha para coleta de dados de operação da unidade piloto.

Data	Hora	Temp. do Permeado (°C)	Vazões (L/h)			Pressão (bar)	Perda de Carga (Kpa)		Observação
			Permeado	Recirculação	Concentrado		Membrana	Filtro	

Para o controle da eficiência da unidade piloto, em termos de remoção de contaminantes, foi feita a coleta de amostras da água bruta, água após filtração, permeado e concentrado, para a realização de análises físico-químicas e microbiológicas, com uma frequência semanal. As coletas eram feitas pela SABESP e pela equipe de pesquisa, com frequência semanal. As amostras coletadas pela equipe de pesquisa eram analisadas no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA, sendo que só foram realizadas análises de

parâmetros físicos e químicos. Os parâmetros de qualidade para avaliação do desempenho do processo de ultrafiltração estão apresentados na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 Parâmetros de qualidade para avaliar o desempenho da unidade piloto de ultrafiltração.

Parâmetro	Analisados no Laboratório do CIRRA ^a	Analisados no Laboratório da SABESP ^b
Absorção de radiação UV a 254 nm	X	
Alcalinidade total	X	X
Carbono Orgânico		X
Coliformes totais		X
Condutividade elétrica	X	
Contagem de algas		X
Cor aparente	X	X
Dureza total	X	
<i>Escherichia Coli</i>		X
Etinilestradiol ^c	X	
Ferro		X
Fósforo total	X	
Manganês		X
Microcistinas ^c	X	
Nitrogênio Kjeldahl e amoniacal	X	
Nonilfenol ^c	X	
pH	X	X
Turbidez	X	X

a – quando não for especificado, utilizou-se os procedimentos estabelecidos no Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition.

b – as análises foram realizadas pela SABESP, seguindo-se os mesmos procedimentos utilizados para o controle da qualidade da água de suas estações.

c – Análise pelo método de enzima conjugada e imunosorbente (ELISA), utilizando-se Kits da BEACON Analytical Systems Inc e da Abraxis Kits para microcistinas da Abraxis Kits para os demais contaminantes.

Dados de operação do sistema

Para possibilitar que os resultados dos ensaios com a unidade piloto fossem representativos, procurou-se manter a operação do sistema em condições similares àquelas que deveriam ser utilizadas em unidades de tratamento de grande porte.

Foi priorizada a máxima eficiência de produção de água, relacionada

à taxa global de recuperação do sistema, e também o desempenho em relação à qualidade de água produzida.

Para o início da realização dos ensaios na unidade piloto foi feita uma avaliação da capacidade de produção da membrana selecionada. Esta avaliação foi feita em duas etapas, a primeira com água tratada e a segunda com água do Reservatório Guarapiranga para determinar a taxa de fluxo, através da membrana em função da pressão.

Os dados referentes à variação da taxa de produção de água em função da pressão aplicada ao sistema estão apresentados nas Figuras 8.12 e 8.13.

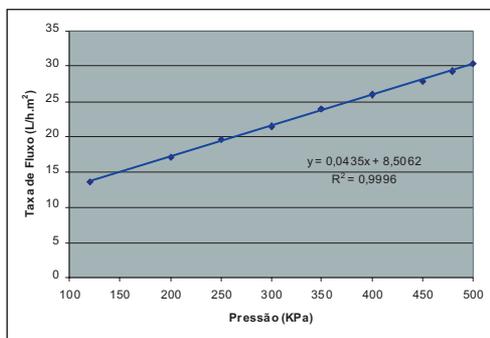


Figura 8.12 Variação da taxa de fluxo na membrana em função da pressão, para água tratada.

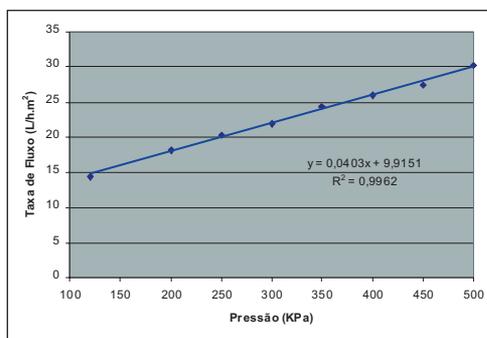


Figura 8.13 Variação da taxa de fluxo na membrana em função da pressão, para água do Reservatório Guarapiranga.

Com base nos resultados obtidos e nas restrições associadas à máxima taxa de recuperação de água por passagem na membrana (10%), foram estabelecidas as seguintes condições operacionais para a unidade piloto:

- Pressão de operação $\rightarrow \leq 450$ KPa;
- Taxa de recuperação por passagem $\rightarrow \leq 10\%$;
- Taxa global de recuperação de água $\rightarrow > 80\%$

As demais condições operacionais são obtidas mediante o ajuste das condições especificadas acima.

Com o decorrer do desenvolvimento dos ensaios com a unidade piloto, mediante a instalação do sistema de dosagem de hipoclorito de sódio, o sistema passou a operar com pré-cloração, antes do filtro de areia, inicialmente com uma dosagem de 1,0 mg/L e posteriormente com uma dosagem de 2,0 mg/L.

Para a limpeza química da membrana, definiu-se, inicialmente, a

utilização de uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 M, o que resulta em um pH próximo de 12, valor recomendado, em literatura especializada, para o tipo de contaminante que se deseja remover, ou seja, depósitos orgânicos e biofilme (DOW. EUROPE, 2003). Posteriormente, passou a ser utilizada uma mistura de hidróxido de sódio e detergente EXTRAN ou comercial em uma concentração de 1% v/v. O procedimento de limpeza adotado é descrito abaixo:

1. enxágüe da membrana com o permeado da unidade de ultrafiltração, utilizando-se um volume de aproximadamente 100 L;
2. circulação da solução de limpeza (NaOH 0,01 M e Detergente Comercial 1% v/v), por um período de 30 minutos, com as descargas de concentrado e permeado, direcionadas para o tanque de limpeza química;
3. enxágüe rápido com permeado, ou aproximadamente 2 minutos, para remoção do excesso da solução de limpeza;
4. circulação de uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 M, por 30 minutos;
5. enxágüe final da membrana com permeado, com aproximadamente 100 L.

Nas paradas para limpeza química também eram realizadas operações de limpeza do filtro tipo tela e contralavagem do filtro de areia, após a sua instalação.

Uma adaptação no processo de limpeza química, em função do desempenho observado foi a redução da concentração de detergente comercial 1,0 % v/v para 0,25 % v/v e a realização do processo de sanitização com uma solução ácido peracético, na concentração de 150 ppm, preparada a partir do produto comercial PROXITANE-1512, da Peróxidos do Brasil LTDA (PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA, 2006).

Resultados Obtidos

A operação da unidade piloto, de forma contínua, foi iniciada no final do mês de agosto de 2005. Os dados de desempenho do sistema foram coletados pelos operadores da estação de captação da SABESP, em intervalos regulares de duas horas. Todos os dados foram digitalizados em planilhas Excel, para posterior tratamento. Dados sobre a vazão do sistema foram normalizados para a temperatura de 25 °C, utilizando-se os dados relativos à viscosidade da água.

$$\text{Vazão}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \text{Vazão}_T * (\text{Viscosidade}_T / \text{Viscosidade}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}})$$

Amostras da água bruta, permeado e concentrado eram coletadas semanalmente para análises nos laboratórios do CIRRA e da SABESP.

Capacidade de produção do sistema

O acompanhamento da operação do sistema piloto demonstrou que o processo de ultrafiltração, utilizando membranas enroladas em espiral, teve um desempenho bastante satisfatório em relação à capacidade de produção de água tratada, tanto em relação à vazão produzida, quanto com relação à taxa de recuperação. Para o período de 01 de agosto de 2005 até 26 de maio de 2006, totalizando quase de 6.300 horas de operação, a vazão normalizada média de permeado foi de 172,4 L/h, enquanto a taxa média de recuperação de água foi de 84,8%. As Figuras 8.14 e 8.15 mostram a evolução da variação destes parâmetros.

É importante observar que, para a avaliação do desempenho da unidade piloto, os dados mais representativos são aqueles obtidos para os maiores intervalos de operação, ou seja, onde o número total de dias de operação contínua é superior a cinco. Para esta condição, os valores médios para a vazão de permeado e taxa de recuperação de água chegam a 172,4 L/h e 84,4 %, respectivamente.

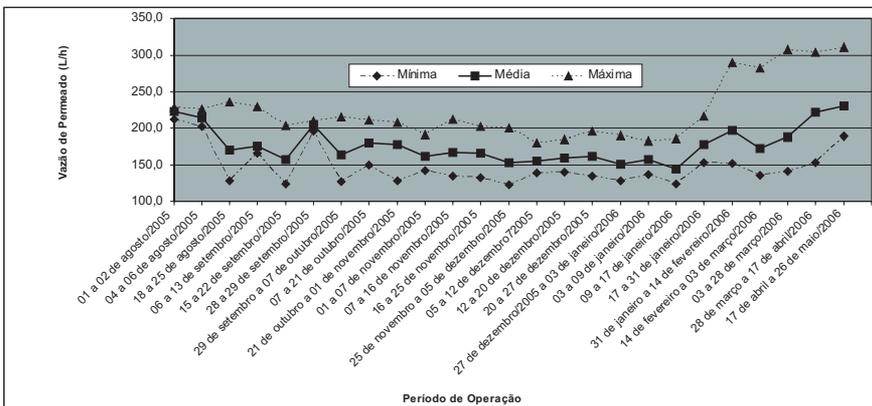


Figura 8.14 Evolução da variação da produção de permeado na unidade piloto de ultrafiltração

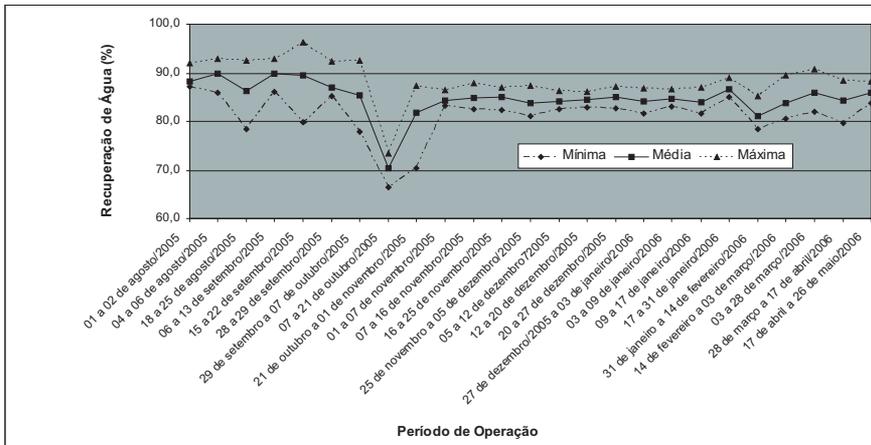


Figura 8.15 Evolução da taxa de recuperação de água no sistema piloto de ultrafiltração

No gráfico da Figura 8.15, para o período de 07 a 21 de outubro, observa-se uma redução significativa na taxa de recuperação de água, que é resultado da alteração do processo de descarte de concentrado, de contínuo para intermitente. Isto se deve ao fato de ter sido utilizada uma válvula com abertura de 25 mm, para promover a descarga. Após a substituição desta válvula por uma de 12,5 mm, a recuperação de água passou a ser maior.

Em 20 de dezembro de 2005, foi iniciada a dosagem de hipoclorito de sódio na água de alimentação da unidade piloto, não tendo sido observada nenhuma alteração no comportamento do sistema. No período de 17 a 31 de janeiro de 2006 foi observada uma melhora no desempenho do sistema, que pode ter sido resultado da alteração do procedimento de limpeza química, quando foi introduzida uma etapa de contato de uma hora entre a membrana e a solução de limpeza. Na ocasião, também foi utilizado hipoclorito de sódio na solução de limpeza.

A partir do dia 17 de janeiro de 2006, a unidade piloto passou a operar por um maior número de horas consecutivas, sem a necessidade de paradas para operações de limpeza química. O tempo médio de operação entre paradas antes de 17 de janeiro era da ordem de 190 h, passando para uma média de 525 h. Destaca-se que para o período de 17 de abril a 26 de maio de 2006, o sistema operou por mais de 900 horas sem a necessidade de limpeza química.

Uma das grandes preocupações com a utilização do processo de ultrafiltração com membrana enrolada em espiral, considerando-se o nível de pré-tratamento utilizado, era a possibilidade de ocorrência de perda de desempenho devido à formação de depósitos e que estes depósitos fossem irreversíveis, o que não aconteceu.

Dados de qualidade

A aplicação do sistema de separação por membranas para tratamento de água para abastecimento, principalmente considerando-se os novos desafios em relação à qualidade de água dos mananciais disponíveis, também depende da sua capacidade para remoção dos contaminantes de interesse.

Durante, praticamente, nove meses de operação contínua, a unidade piloto instalada no Reservatório Guarapiranga se mostrou bastante eficiente para a remoção dos contaminantes considerados para controle do seu desempenho. Nas Tabelas 8.7 a 8.10 são apresentados os resumos das análises realizadas durante a operação do sistema piloto.

Tabela 8.7 Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006).

Parâmetro	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão
		Média	Mínimo	Máximo	
Absorção de Radiação UV (cm^{-1})	17	0,09	0,07	0,13	0,01
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)	20	40,98	37,62	61,66	5,09
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	25	141,86	109,00	170,90	16,63
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	22	29,1	13,5	52,0	8,87
Dureza total (mg CaCO_3/L)	22	33,36	30,41	37,95	1,82
Fósforo Total (mg P/L)	11	0,03	0,02	0,06	0,01
Microcistinas ($\mu\text{g}/\text{L}$)	12	0,03	< 0,1	0,15	0,06
Nitrogênio Amoniacal (mg N/L)	10	0,17	0,04	0,33	0,1
Nitrogênio Kjeldahl (mg N/L)	12	1,83	0,65	4,33	1,14
Nitrogênio orgânico (mg N/L)	9	1,30	0,79	2,09	0,44
pH (unidades)	23	7,52	6,71	8,78	0,37
Turbidez (uT)	21	3,02	1,36	4,31	0,92

Tabela 8.8 Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pelo CIRRA (Agosto de 2005 a Abril de 2006).

Parâmetro	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão	Eficiência média de remoção (%)
		Média	Mínimo	Máximo		
Absorção de Radiação UV (cm ⁻¹)	17	0,03	0,02	0,08	0,01	66,7%
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	20	37,02	31,35	41,28	2,15	9,7%
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	25	133,92	105,00	159,30	14,45	5,6%
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	22	1,8	< 1	3,5	1,27	93,7%
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	22	29,80	25,26	35,90	2,27	10,7%
Fósforo Total (mg P/L)	11	0,02	< 0,01	0,04	0,01	33,3%
Microcistinas (µg/L)	12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	--x--	--x--
Nitrogênio Amoniacal (mg N/L)	10	0,19	0,09	0,63	0,16	--x--
Nitrogênio Kjeldahl (mg N/L)	12	0,83	0,09	2,49	0,67	54,6%
Nitrogênio orgânico (mg N/L)	9	0,60	0,28	1,85	0,48	53,8%
pH (unidades)	23	7,36	6,84	7,86	0,22	--x--
Turbidez (uT)	21	0,20	0,05	0,47	0,12	93,4%

Tabela 8.9 Resultados das análises de amostras da água bruta, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006).

Parâmetro	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão
		Média	Mínimo	Máximo	
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	68	33,84	30,00	36,00	1,16
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	19	4,59	3,64	5,37	0,42
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	18	1,47E+04	3,00E+02	1,60E+05	3,72E+04
Contagens de Algas (UPA/mL)	21	7,13E+03	1,68E+03	5,00E+04	1,05E+04
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	62	31,5	30,0	50,0	3,99
<i>Escherichia Coli</i> (NMP/100 mL)	18	2,42E+02	0,00E+00	1,70E+03	4,85E+02
Ferro (mg Fe/L)	66	0,04	0,00	0,17	0,04
Manganês (mg Mn/L)	66	0,03	0,00	0,27	0,06
pH (unidades)	70	7,42	7,00	8,00	0,24
Turbidez (uT)	70	2,83	1,66	8,84	0,9

Tabela 8.10 Resultados das análises de amostras do permeado, realizadas pela SABESP (Setembro de 2005 a Março de 2006).

Parâmetro	Nº de Amostras	Valores			Desvio Padrão	Eficiência Média de Remoção (%)
		Média	Mínimo	Máximo		
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	68	31,94	29,00	36,00	1,67	5,61%
Carbono Orgânico Total (mg C/L)	19	0,90	0,29	1,84	0,53	80,39%
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	18	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	100,00%
Contagens de Algas (UPA/mL)	21	6,00E-01	0,00E+00	1,70E+00	6,40E-01	99,99%
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	62	3,6	2,5	5,0	1,24	88,71%
<i>Escherichia Coli</i> (NMP/100 mL)	18	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	100,00%
Ferro (mg Fe/L)	66	0,01	0,00	0,11	0,02	75,00%
Manganês (mg Mn/L)	66	0,01	0,00	0,13	0,02	66,67%
pH (unidades)	70	7,24	6,80	7,60	0,18	--x--
Turbidez (uT)	70	0,13	0,07	0,55	0,07	95,41%

Analisando-se os dados das tabelas anteriores verifica-se que o processo de ultrafiltração possibilita a obtenção de uma água tratada com elevado grau de qualidade, inclusive com a remoção de matéria orgânica, como pode ser constatado pelos índices de remoção de COT (80,39 %) e de substâncias que absorvem radiação ultravioleta (66,7%).

Em relação às algas, um dos grupos que mais desperta preocupação são as cianobactérias, principalmente pelo potencial de liberação de toxinas para a água. Durante o período de operação da unidade piloto, não houve ocorrência de florações significativas. Contudo, em praticamente todas as amostras de água bruta, através das análises realizadas pela SABESP, foi identificada a presença de cianofíceas, em concentrações variando de 169 organismos por mL até 2.988 organismos por mL.

Nas análises para microcistinas, em nenhuma amostra de água bruta ou de permeado foi detectada a presença da substância. Contudo, em quatro amostras do concentrado de 2006, foram obtidas concentrações variando de 0,13 µg/L a 0,18 µg/L, ligeiramente superiores ao limite de detecção do método, que é de 0,1 µg/L.

Tanto para o etinilestradiol, quanto para o nonilfenol, em nenhuma das amostras analisadas foi detectada a presença destas substâncias, inclusive no concentrado. Visando a obter dados sobre a capacidade de remoção de etinilestradiol, foi realizado em 12 de junho de 2006 um teste, com duração de uma hora, fazendo a dosagem de um anticoncepcional no tanque de alimentação da unidade piloto. Foram utilizados dois comprimidos do anticoncepcional NEOVLAR, com uma massa de etinilestradiol de 50 mg por comprimido, de forma a obter uma concentração final, na água de alimentação do sistema, de 0,2 µg.L⁻¹. Durante a realização do ensaio, a válvula de água bruta para o tanque de alimentação da unidade piloto foi fechada.

Após a dosagem e homogeneização do etinilestradiol no tanque de alimentação, foram coletadas amostras da água bruta, do permeado e do concentrado. As amostras foram analisadas utilizando-se o kit da empresa Abraxis Kits, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 8.11.

Tabela 8.11 Resultados da análise de etinilestradiol para as amostras do ensaio realizado em 12/06/2006

Amostra	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Remoção (%)
Bruta (início)	0,21	
Bruta (50 minutos)	0,22	
Permeado (início)	< 0,05	> 76
Permeado (10 minutos)	< 0,05	> 76
Permeado (20 minutos)	< 0,05	> 76
Permeado (30 minutos)	< 0,05	> 76
Permeado (40 minutos)	< 0,05	> 76
Permeado (50 minutos)	< 0,05	> 76
Permeado (60 minutos)	< 0,05	> 76
Concentrado (10 minutos)	0,10	
Concentrado (20 minutos)	0,15	
Concentrado (30 minutos)	0,20	
Concentrado (40 minutos)	0,19	
Concentrado (50 minutos)	0,19	
Concentrado (60 minutos)	0,26	

O limite de detecção do método é $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 8.11, verifica-se que ocorreu a remoção do etinilestradiol, já que a concentração obtida no permeado foi inferior ao limite de detecção do método de análise. Contudo, pelos dados obtidos, não é possível concluir se a remoção foi por exclusão ou por adsorção pela membrana. A justificativa para isto é o fato da concentração de etinilestradiol no concentrado estar muito abaixo do valor previsto pelo balanço de massa no sistema, que é $1,43 \text{ mg.L}^{-1}$ para uma recuperação média de água de 88 %.

Para que seja possível obter resultados conclusivos, é necessário repetir o ensaio por um maior período de tempo, executando as análises do concentrado após um procedimento de extração de etinilestradiol, para verificar se não ocorreu adsorção desta substância nos sólidos presentes.

Em relação ao desempenho do sistema de ultrafiltração estudado, a eficiência para remoção de microrganismos também deve ser destacada, tendo sido obtida uma eficiência de 100% para coliformes totais e *Escherichia Coli*.

Avaliação de Custos

Uma das grandes questões atuais sobre os processos de separação por membranas no Brasil é o seu custo. Para muitos, inclusive profissionais da área de saneamento, eles são proibitivos para aplicação

em sistemas de tratamento de água. Talvez, as principais causas desta percepção sobre os custos dos sistemas de separação por membranas é o fato do Brasil não produzir membranas e existirem poucas empresas que atuam no mercado e, mesmo assim, a principal ênfase é dada ao setor industrial. A combinação desses fatores, na maioria dos casos, reflete diretamente nos critérios de formação de preços dos sistemas de separação por membranas, os quais, muitas vezes, não são claros ou justificáveis.

Outra questão a ser considerada, quando se aborda a questão de custo, é o fato de se ter disponível um manancial de água que apresente qualidade suficiente para poder ser submetida aos processos tradicionais de tratamento de água, uma condição que vem se tornando cada vez mais difícil nos dias atuais. Assim, o problema de custos também deve ser discutido quando se verifica que os sistemas convencionais de tratamento de água necessitam ter o seu desempenho aprimorado pela implantação de unidades complementares, muitas vezes com um maior consumo de produtos químicos e conseqüente produção de resíduos.

Desta forma, na avaliação de custos para sistemas de tratamento de água, devem ser levados em consideração não apenas aqueles associados à implantação dos sistemas, mas também se estes sistemas são capazes de atender às necessidades atuais relacionadas à qualidade da água, requisitos de área para instalação e unidades complementares de tratamento, bem como os impactos ambientais associados.

Para melhorar a percepção sobre os custos dos sistemas de separação por membranas, será feita, a seguir, uma comparação de custos entre um sistema de ultrafiltração com um sistema convencional de tratamento, para uma vazão de 100 L/s, suficiente para atender uma população de 43.200 pessoas, admitindo-se um consumo individual de 200 L.dia⁻¹. No caso do sistema convencional, será incluído, em separado, um sistema de carvão ativado granular para a remoção de matéria orgânica natural, considerando-se os critérios de projeto estabelecidos em literatura especializada.

Sistema convencional

O sistema convencional considerado é o de ciclo completo, ou seja, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com cloro, operando nas mesmas condições que opera o atual sistema que capta água do Reservatório Guarapiranga, em São Paulo. Em razão da

problemática associada ao lodo produzido, neste sistema também será considerada a implantação de uma unidade para condicionamento do lodo.

Para que seja possível fazer a comparação dos custos dos sistemas convencional e o de ultrafiltração, é necessário que o nível de qualidade da água produzida seja o mesmo, o que justifica a inclusão de um sistema de carvão ativado granular no sistema convencional de tratamento.

O levantamento dos custos associados à implantação do sistema foi feito a partir das características dos principais componentes, obtidas através de um pré-dimensionamento e mediante consulta a fornecedores. Na Tabela 8.12 são apresentadas as principais unidades e componentes da estação pré-dimensionada e os respectivos custos.

Tabela 8.12 Custos para o sistema de tratamento de água pelo processo convencional e com unidade complementar de tratamento por carvão ativado granular

Componente	Custo (R\$)
Calha Parshall	12.500,00
Floculador	84.536,17
Sedimentador	136.908,79
Filtros de areia	103.011,34
Câmara de desinfecção	55.409,81
Sistema de dosagem de produtos químicos	96.400,00
Sistema de dosagem de cloro	66.885,00
Adensador de lodo	7.667,18
Filtro prensa	150.000,00
Instrumentação e controle	200.000,00
Casa de química	35.100,00
<i>Subtotal</i>	<i>948.418,29</i>
Construção e montagem	284.525,49
Custo do terreno (1000 m ²)	200.000,00
Custo total do sistema convencional	1.432.943,78
Sistema de carvão ativado	1.100.000,00
Construção e montagem	220.000,00
Sistema de carvão ativado	1.320.000,00
Custo total	2.752.943,78

Os custos para o sistema convencional foram obtidos mediante consulta a fornecedores especializados e também com base em informações obtidas junto a SABESP, principalmente com relação à dosagem de produtos químicos e seus custos, assim como do valor de investimento em instrumentação e controle do sistema.

Para efeito de comparação, foi feito o levantamento do custo de implantação de uma estação de tratamento convencional com base em uma curva de custo, obtida a partir dos dados sobre os custos de alguns

sistemas implantados em países em desenvolvimento (SCHULZ e OKUN, 1984). Os valores foram atualizados pelo Construction Cost Index, da Engineering News Record, conforme apresentado na Figura 8.16.

Pela Figura 8.16, para um sistema com capacidade para 100 L/s, verifica-se que o custo de implantação é de US\$ 504.386,89, ou R\$ 1.150.002,11. Na conversão, foi utilizada a taxa de câmbio de 02 de junho de 2006, R\$ 2,29/US\$.

Cabe ressaltar que este custo não leva em consideração o sistema de condicionamento de lodo, uma prática muito comum na época da construção das estações de tratamento de água. Assim, com a inclusão do sistema de condicionamento de lodo, o custo de investimento no sistema convencional passa a ser de R\$ 1.307.669,29, muito próximo ao valor apresentado na Tabela 8.12.

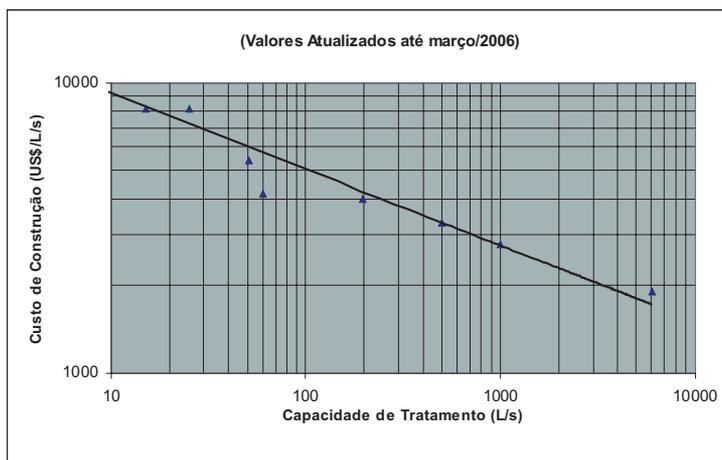


Figura 8.16 Curva de custo de estações de tratamento de água para abastecimento (Fonte: SCHULZ e OKUN, 1984)

Em relação ao sistema de carvão ativado, o custo foi obtido por meio de consulta telefônica a uma empresa que comercializa equipamentos e sistemas para tratamento de água. Para efeito de comparação, foi verificado o custo de sistemas de tratamento por carvão ativado granular disponibilizado pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA, 2005), obtendo-se um valor próximo de 1,5 milhões de dólares para uma unidade com a mesma capacidade, o que permite utilizar, com segurança, o valor informado pela empresa consultada, ressaltando-se que no custo

apresentado pela EPA está contemplado o valor da regeneração do leito de carvão.

Os custos relativos à operação do sistema foram obtidos considerando-se, principalmente, as despesas com mão de obra, produtos químicos, disposição de lodo e reposição de materiais, conforme mostra a Tabela 8.13.

No custo relativo à troca de carvão foram consideradas duas cargas anuais, ressaltando-se que, para o caso de remoção de matéria orgânica natural, este valor é conservativo.

Uma alternativa ao sistema de carvão ativado granular é a utilização de carvão ativado em pó. Neste caso, devem ser previstas, na estação de tratamento convencional, as unidades de armazenagem, preparação e dosagem de carvão, o que irá resultar em um custo de investimento próximo ao do sistema de carvão ativado granular.

Tabela 8.13 Custo operacional do sistema convencional de tratamento de água

Item	Custo anual (R\$)
Sistema sem carvão ativado	
Mão de obra	186.763,20
Produtos químicos	97.400,20
Reposição de areia (10 % a.a)	226,80
Reposição de antracito (10 % a.a)	2.520,00
Disposição de lodo	29.280,00
Custo de sistema convencional	316.190,20
Sistema com carvão ativado	
Custo de energia	82.918,66
Troca do Carvão	344.000,00
Custo do sistema de carvão ativado	426.918,66
Custo total de operação	743.108,86

Sistema de ultrafiltração

Os custos associados à unidade de ultrafiltração foram obtidos mediante consulta a empresa Renics Equipamentos Ltda e outras empresas, com base nos resultados obtidos na unidade piloto instalada no Reservatório Guarapiranga. Nos custos das membranas e vasos de pressão, o preço FOB (Free on Board) foi considerado, levando-se em conta que a importação de equipamentos para sistemas de tratamento de água para abastecimento é isenta de impostos. Na Tabela 8.14, os custos relativos à implantação do sistema de tratamento com capacidade para 100 L/s de água tratada são apresentados, divididos em três módulos.

Tabela 8.14 Custo de investimento no sistema de tratamento de água por ultrafiltração

Componente	Custo (R\$)
Membranas	1.134.000,00
Vasos de pressão	227.430,00
Bombas de alta pressão	129.000,00
Pré-filtros	38.655,00
Estrutura metálica	21.000,00
Instrumentação e controle	159.000,00
Sistema de dosagem de cloro	66.885,00
Sistema de limpeza química	160.062,08
<i>Subtotal</i>	<i>1.936.032,08</i>
Construção e montagem	387.206,42
Custo do terreno (250 m ²)	50.000,00
Custo total do sistema	2.373.238,50

Para a obtenção do custo de construção e montagem foi considerado um percentual de 20% em relação ao valor de equipamentos e componentes.

Os custos de operação foram obtidos com base nos mesmos critérios adotados para o caso do sistema de tratamento convencional e estão apresentados na Tabela 8.15. Cabe ressaltar que, para a obtenção do custo de reposição das membranas, foi admitida uma vida útil de cinco anos.

Tabela 8.15 Custo operacional do sistema de tratamento por ultrafiltração

Item	Custo anual (R\$)
Mão de obra	93.381,60
Produtos químicos	54.234,77
Reposição de membranas	226.800,00
Custo com energia	463.038,07
Custo de disposição de efluentes ⁽¹⁾	60.795,00
Custo total de operação	898.249,44

(1) O custo relativo à disposição de efluentes refere-se ao volume gerado nas operações de limpeza química, adotando-se uma tarifa para disposição de R\$ 8,75/m³.

Comparação de custos

A comparação dos custos dos sistemas avaliados é feita com base no período de retorno de investimentos, através da expressão clássica de custos, e com base no valor do metro cúbico de água produzido.

$$Custo = \frac{P \left[\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \right] + O}{V} \quad (\text{equação 8.1})$$

Onde:

- Custo: Valor do metro cúbico de água tratada;
- P: Valor do investimento;
- O: Gasto anual com a operação do sistema;
- V: Volume anual de água produzido (m³);
- i: Taxa de retorno do investimento (% a.a./100);
- n: Número de anos para o retorno do investimento.

A partir dos dados sobre custos de investimento e de operação para os sistemas de tratamento considerados, adotando-se uma taxa de retorno do investimento, referente à Ata de reunião do COPOM de 31/05/2006, de 15,25 % a.a. (<http://www.bcb.gov.br/?COPOMJUROS>), os custos para tratamento foram obtidos e apresentados na Figura 8.17:

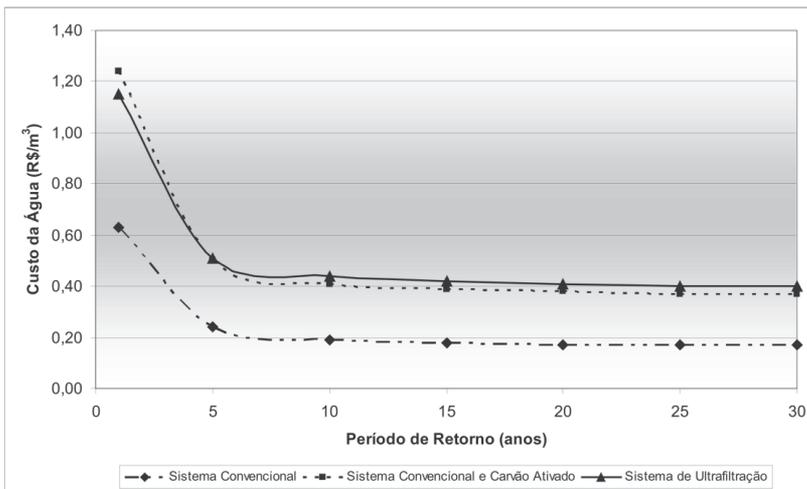


Figura 8.17 Comparação dos custos para tratamento de água de abastecimento pelos sistemas convencional, convencional e carvão ativado e ultrafiltração.

Avaliando-se os dados apresentados na Figura 8.17, verifica-se que o custo de tratamento para o sistema convencional de ciclo completo é o mais baixo e que os custos para o sistema convencional com unidade de carvão ativado e para o sistema de ultrafiltração são, praticamente, equivalentes. Isto demonstra o potencial para a utilização do sistema

de ultrafiltração para tratamento de água de mananciais que possam apresentar problemas de qualidade, que é o caso da maioria dos mananciais próximos a grandes áreas urbanas.

É importante ressaltar que os custos dos sistemas de separação por membranas apresentam um grande potencial para serem reduzidos em função da ampliação do uso desta tecnologia, ao contrário do que ocorre com os sistemas convencionais, principalmente pela necessidade da complementação do tratamento por outras tecnologias, que apresentam custos elevados e já são bem estabelecidas no mercado.

As membranas para sistemas de osmose reversa são um exemplo; hoje, já são comercializadas, mesmo para aplicações em pequena escala, a um custo inferior a US\$ 800,00 por módulo com área de 32 m², ressaltando-se que o processo produtivo deste tipo de membrana é mais complexo do que o utilizado para membranas de ultrafiltração, ambas na configuração enrolada em espiral.

Assim sendo, caso os custos das membranas de ultrafiltração se equiparem aos das membranas de osmose reversa, o custo de tratamento de água pelo processo de ultrafiltração será mais competitivo.

Conclusões

Os novos desafios associados à qualidade das águas dos mananciais para abastecimento exigem que a estrutura para abastecimento público tenha uma abordagem integrada e leve em consideração todos os elementos que possibilitem a obtenção de uma água tratada dentro de limites aceitáveis de qualidade para consumo humano. Isto implica na atuação desde o manancial até o ponto de distribuição, passando necessariamente pelo sistema de tratamento.

Neste contexto, os processos de separação por membranas passam a ser uma alternativa aos sistemas tradicionalmente utilizados para o tratamento de água, que, a cada dia, se tornam mais complexos, em face da necessidade da utilização de sistemas complementares de tratamento.

A falta de experiência, no Brasil, sobre a capacidade dos processos de separação por membranas para tratamento de água induz ao desenvolvimento de conceitos equivocados sobre o desempenho e utilização desta tecnologia.

A combinação destes fatores leva à necessidade do desenvolvimento de pesquisas que procurem demonstrar, não apenas a capacidade dos sistemas de separação por membranas, mas também as possíveis

limitações associadas à sua utilização, com ênfase na busca de oportunidades para a sua superação.

Um primeiro passo dado nesta direção foi o desenvolvimento de um projeto de pesquisa com suporte da Financiadora de Estudos e Projetos, no âmbito do PROSAB 4, para o estudo do tratamento direto de água para abastecimento público pelos processos de ultrafiltração, utilizando membranas enroladas em espiral, destacando-se que a disponibilidade de dados na literatura especializada sobre este tema são bastantes restritas, o que torna esta iniciativa inovadora do ponto de vista tecnológico.

A implantação e operação de uma unidade piloto no Reservatório Guarapiranga, manancial utilizado para produção de água potável para, aproximadamente, seis milhões de pessoas e que apresenta problemas de qualidade, possibilitou a obtenção de dados suficientes para avaliar o desempenho do processo de ultrafiltração, utilizando membrana enrolada em espiral, para o tratamento direto de água para abastecimento.

Com mais de seis mil horas de operação contínua, foi possível obter dados que demonstram que o processo de ultrafiltração é eficiente para produzir água com elevado grau de qualidade, com um desempenho operacional consistente.

Além da questão associada ao desempenho operacional do sistema de ultrafiltração, também foi feito um estudo econômico para comparar os processos convencional, convencional com unidade de carvão ativado e ultrafiltração. Neste estudo comparativo, ficou evidenciado que o sistema de ultrafiltração apresenta grande potencial para utilização em sistemas de tratamento de água, ressaltando-se que, embora o sistema convencional apresente o menor custo de produção de água (R\$ 0,20/m³), ele apresenta limitações para atender aos desafios atuais, exigindo a utilização de técnicas complementares de tratamento. Com isto o custo de tratamento do processo de ultrafiltração se equipara com àquele que combina o sistema convencional com carvão ativado (R\$ 0,40/m³).

Com estes dados, é possível concluir que a tecnologia de separação por membrana é uma opção que deve ser considerada quando da implantação de novos sistemas de tratamento de água para abastecimento público, não apenas em regiões nas quais os mananciais podem apresentar problemas de qualidade, mas também onde existam restrições de área.

Outro aspecto a ser destacado é o potencial para o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa sobre os processos de separação por

membranas, principalmente para a produção de membranas nacionais, o que permitirá a ampliação do seu uso, como consequência da redução do custo de equipamentos.

Referência Bibliográfica

ARNAL, J.M. Design and construction of water potabilization membrane facility and its application to the third world countries. Preliminary tests. *Desalination* 145 (2002). p. 305-308.

ARNAL, J.M. Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries. *Desalination* 168 (2004). p. 265-270.

AWWA. Water treatment – Membrane processes. American Water Works Association Foundation, Lyonnaise des Eaux, South Africa Water Research Commission. McGraw-Hill. 1996.

BENTAMA, J. et al. Technological innovation for the production of drinking water by membrane processes. *Desalination* 168 (2004). p. 283-286.

BERGMAN, R.A. Membrane processes. Chapter 13. Water treatment plant design. Fourth edition. McGraw-Hill - Handbooks. American Water Works Association and American Society of Civil Engineers: New York, 2005. p. 13.35-13.39.

CETESB, São Paulo, Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2001 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2002.

CETESB, São Paulo, Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2002 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2003.

CETESB, São Paulo, Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2003 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2004.

CETESB, São Paulo, Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2004 / CETESB. São Paulo, CETESB, 2005.

CLEVER, M. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination* 131 (2000). p. 325-336.

CONLON, W.J. Membrane Processes. Chapter 11, Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Supplies, Fourth Edition, American Water Works Association, 1990. 1194p.

DOMANY, Z. ET AL. Humica substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination* 145 (2002). P. 333-337.

DOYEN, W. Latest development in ultrafiltration for large scale drinking water applications. *Desalination* 113 (1997). p. 165-177.

DOW Europe Separation Systems. FILMTEC Membranes - Technical Manual, Germany, 1993.

EPA. Technologies and Costs - Document for the Final Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule and Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule. EPA 815-R-05-013, December 2005. disponível em <http://www.epa.gov/safewater>.

EPA. Membrane filtration guidance manual. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA 815-D-03-008 (Proposal Draft), June 2003.

FRANÇA, E. (coord) et al. Guarapiranga: recuperação urbana e ambiental no Município de São Paulo. São Paulo: M. Carrilho Arquitetos, 2000. 256 p.

GE WATER. Ultrafiltration membranes elements G-20 – Product information. http://www.gewater.com/equipment/membranehousing/302_Ultrafiltration_Membrane.jsp, acesso em 27/02/2006.

HOFMAN, J.A.M.H. et al. Enhanced surface water treatment by ultrafiltration. *Desalination* 119 (1998). p. 113-125.

IDAHO - National Engineering Laboratory. Waste Treatment Technologies. EGG-WMO-10244, Vol. 13, EG&G Idaho, Inc.: Idaho Falls, Idaho. 1992.

JACANGELO, J.G; TRUSSELL, R.R; WATSON, M. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. *Desalination*, 113 (1997). p. 119-127.

KAWAMURA, S. Specific Water Treatment Processes. Chapter 7 – Integrated Design of Water Treatment Facilities, Susumo Kawamura. John Wiley & Sons, Inc., 1991, p. 488-567.

KIANG, Y.H. E METRY, A.A. Hazardous Waste Processing Technology, ANN ARBOR SCIENCE: Michigan, 1982. 549p.

KONIECZNY, K.; KLOMFAS, G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination*, 147 (2002). p. 109-116.

LIPP, P. et al. Treatment of reservoir water with a backwashable MF/UF spiral wound membrane. *Desalination* 179 (2005). p. 83-94.

MA, W. et al. Application of membrane technology for drinking water. *Desalination* 119 (1998). p. 127-131.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WISNER, M.R. The emergence of membranes in water and wastewater treatment. Chapter 1. *Water Treatment Membrane Processes*. AWWA Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, South Africa Water Research Commission. McGraw-Hill. 1996.

MATSUI, Y et al. Rapid adsorption pretreatment submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Science and Technology*, V. 51, nº 6-7, 2005. p. 249-256.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. Água na indústria – Uso racional e reúso. *Oficina de Textos*. São Paulo, 2005. 144 p.

NALCO. *The Nalco Water Handbook*. Second Edition, NALCO Chemical Company - Editor Frank N. Kemmer, McGraw-Hill Book Company, 1988.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination* 106 (1996). p. 55-61.

NICOLAISEN, B. Developments in membrane technology for water treatment. *Desalination* 153 (2002). p. 355-360.

NSF INTERNATIONAL. Physical removal of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in drinking water. *Acquasource North America*. Ultrafiltration system model A35. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/07/EPADW395. May 2000a.

NSF INTERNATIONAL. Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water. Ionics UF-1-7T Ultrafiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/13/EPADW395. September 2000b.

NSF INTERNATIONAL. Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water. Hydranautics, HYDRACap Ultrafiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 00/04/EPADW395. September 2000c.

NSF INTERNATIONAL. Physical removal of *criptosporidium* oocysts; *E coli*, and *Bacillus* spores in drinking water. Pall Corporation. Microza microfiltration 3-inch unit, Model 4 UFD40004-45. System. Environmental Technology Verification Report. NSF 02/18/EPADW395. March, 2002.

NSF INTERNATIONAL. Physical removal of microbiological and particulate contaminants in drinking water. US Filter DM10C. Microfiltration Membrane System. Environmental Technology Verification Report. NSF 03/07/EPADWCRT. June, 2003.

OSMONICS. Pure Water Handbook, 2^o edition, Osmonics, Inc. Minnetonka, 1997. 147 p.

PIANTA, R. et al. Micro and ultrafiltration of karstic spring water. *Desalination* 117 (1998). p. 61-71.

PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. PROXITANE – Ácido Peracético Fungicida, Viricida e Bactericida. PBO-BP-2100-01. Disponível em http://www.peroxidos.com.br/product/description/0,0,-_PT-1000695,00.html, acesso em 15 de maio de 2006.

SCHNEIDER, R. P, TSUTIYA, M. T. Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso. 1^o edição. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, 2001. 234 p.

SHULZ, C.R.; OKUN, D.A. Surface Water Treatment for Communities in Developing Countries, John Wiley & Sons. New York, 1984.

WAGNER, J. Membrane filtration handbook – Practical tips and hints. Second Edition, Revision 2. Osmonics Filtration and Separation Group. Minnetonka, 2001. 128 p.

WILBERT, M.C. et al. The desalting and water treatment manual: A guide to membranes for municipal water treatment. R-98-05. 2nd edition. U.S. Department of the Interior. Bureau of Reclamation. July 1998.

YOON, Y. et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*. 270 (2006), 88-100 p.

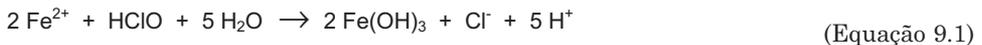
Capítulo 9

Oxidação

Luiz Di Bernardo, Sérgio J. de Luca, Emília K. Kuroda, Maria G. L. Pegorer

Considerações Iniciais

O processo de oxidação envolve a troca de elétrons entre espécies químicas com mudança do estado de oxidação (valência) das espécies envolvidas. Como uma espécie perde elétrons ou é oxidada e outra ganha elétrons ou é reduzida, o processo é comumente denominado de oxirredução. Para ilustrar esse conceito, considere-se a reação de Fe^{2+} com HOCl (ácido hipocloroso) em meio aquoso:



Nessa reação, o ferro foi oxidado (aumento do número de oxidação de +2 para +3), enquanto o cloro foi reduzido (diminuição do número de oxidação de +1 para -1). Isso significa que cada átomo de ferro perde 1 elétron, enquanto o átomo de cloro ganha 2 elétrons. Para que o número total de elétrons ganhos seja igual ao número total de elétrons perdidos, dois átomos de ferro são oxidados para cada átomo de ácido hipocloroso (ver Equação 9.1). Logo, 52,5 mg/L de ácido hipocloroso podem oxidar 112 mg/L (2×56) de ferro divalente. Quando o ácido hipocloroso é expresso em cloro (Cl_2), 52,5 mg/L de ácido hipocloroso equivalem a 71 mg/L de cloro ($2 \times 35,5$), portanto, 71 mg/L de cloro podem oxidar 112 mg/L de ferro divalente, pois:



Uma reação de oxirredução como a apresentada na Equação 9.1 pode ser separada em uma meia-reação de redução e em uma meia-reação de oxidação, como mostrado a seguir:



O poder de um oxidante ou de um redutor pode ser medido pelo potencial de eletrodo da substância. Por conveniência, os potenciais de eletrodo são dados para a meia-reação, que podem ser adicionados para obtenção da reação completa conforme visto nas Equações 9.3 e 9.4. Por convenção, os potenciais de eletrodo são tabulados para as reações de redução ocorrendo sob condições padrão, para as quais as atividades termodinâmicas são unitárias (as atividades são aproximadamente iguais às concentrações molares dos componentes de soluções muito diluídas). Nas condições padrão, o potencial de eletrodo é denominado E^0 (potencial de eletrodo padrão), cujos valores das meias-reações de alguns oxidantes são apresentados nas Tabelas 9.1 e 9.2. Tendo-se os potenciais de eletrodo padrão de duas meias-reações de redução, pode-se calcular o potencial de eletrodo padrão da reação completa.

Tabela 9.1 Valores do potencial de eletrodo padrão de oxidantes químicos (GLAZE, 1991)

Oxidante	Meia-reação de redução	E^0 (V)
Cloro	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Ácido Hipocloroso	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Hipoclorito	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0,90
Monocloramina (meio básico)	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$	0,75
Dicloramina (meio básico)	$\text{NH}_3\text{Cl}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	0,79
Monocloramina (meio ácido)	$\text{NH}_3\text{Cl}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	1,40
Dicloramina (meio ácido)	$\text{NH}_3\text{Cl}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	1,34
Ozônio (meio ácido)	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ozônio (meio básico)	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	1,24
Peróxido de Hidrogênio (meio ácido)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,78
Peróxido de Hidrogênio (meio básico)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{OH}^-$	0,85
Dióxido de Cloro	$\text{ClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{OH}^-$	1,71
Permanganato (meio ácido)	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,68 1,49
Permanganato (meio básico)	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	0,58
Oxigênio (meio ácido)	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
Oxigênio (meio básico)	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	0,40

Tabela 9.2 Valores do potencial de eletrodo padrão de interesse em tratamento de água (GLAZE, 1991)

Meia-reação de redução	E ⁰ (V)
HBrO + H ⁺ + 2 e ⁻ → Br ⁻ + H ₂ O	1,33
MnO ₂ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1,21
ClO ₂ + e ⁻ → ClO ₂ ⁻	1,15
Fe(OH) ₃ + 3 H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3 H ₂ O	1,01
Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,77
ClO ₂ ⁻ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → Cl ⁻ + 4 OH ⁻	0,76
ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻ → ClO ₂ ⁻ + 2 OH ⁻	0,35
S(s) + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂ S	0,14
NO ₃ ⁻ + H ₂ O + e ⁻ → NO ₂ ⁻ + 2 OH ⁻	0,01
NO ₂ ⁻ + 2 OH ⁻ + e ⁻ → NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻	- 0,01
0,25 CO ₂ + H ⁺ + e ⁻ → 1/24 (glucose) + 0,25 H ₂ O	- 0,20

Embora a Tabela 9.1 possa ser usada para comparar o poder de oxidação de um agente químico, pode acontecer da reação não ocorrer devido a elevada energia livre negativa, a qual pode ser calculada (recomenda-se consulta à referência Glaze (1991)). Com base na Tabela 9.1, pode-se considerar que o ozônio é um oxidante mais poderoso que o dióxido de cloro (e que este é um oxidante mais poderoso que o cloro).

Principais Usos dos Oxidantes em Tratamento de Água

As principais vantagens e desvantagens dos oxidantes comumente usados no tratamento de água encontram-se resumidas na Tabela 9.3 Singer & Reckhow (1999). No tratamento de água, além da inativação de organismos, os desinfetantes, devido ao elevado poder de oxidação, também são usados com outros objetivos, destacando-se: a) oxidar ferro e manganês; b) prevenir o crescimento e manter a estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição de água; c) remover sabor e odor pela oxidação química; d) melhorar a eficiência de coagulação e filtração; e) prevenir o crescimento de algas em decantadores e filtros; f) remover cor; g) minimizar a formação subprodutos da desinfecção dependendo do oxidante.

Para a oxidação de ferro e manganês, a dosagem requerida de diferentes tipos de oxidantes é apresentada em Singer & Reckhow (1999), o qual pode ser consultado para se ter uma idéia da dosagem de cada oxidante em função das concentrações de ferro e de manganês na água bruta.

A estabilidade biológica para evitar o crescimento de organismos e

desenvolvimento de biofilmes nos sistemas de reservação e distribuição pode ser obtida por: i) remoção de nutrientes da água antes da distribuição; ii) manutenção de um valor mínimo residual do desinfetante; iii) combinação da remoção de nutrientes e manutenção de um residual mínimo de desinfetante. Cloro, monocloramina e dióxido de cloro são os principais desinfetantes utilizados, geralmente com residual superior a a 0,1 mg/L.

Sabor e odor nas águas são causados a partir de diversas fontes, incluindo microrganismos, produtos da degradação de vegetação, sulfeto de hidrogênio e compostos específicos de origem, doméstica, industrial e de produtos usados na agricultura. Devido a presença de algas em muitos mananciais, alguns de seus produtos metabólicos (por exemplo geosmina e 2-metilisoborneol, geralmente denominado MIB), conferem odor e sabor específicos à água. Como muitos compostos que causam sabor e odor são resistentes aos oxidantes comuns, tem sido recomendado o uso de ozônio, ozônio + peróxido de hidrogênio e ozônio + radiação UV. Sabor e odor têm sido reduzidos com dosagens de ozônio aplicada da ordem de 3,0 mg/L (residual de 0,2 mg/L após 10 min.). Lalezary et al. (1986) estudaram cloro, dióxido de cloro, ozônio e permanganato de potássio para remoção de compostos que conferem odor de mofo na água e concluíram que o dióxido de cloro foi o mais eficiente, embora com nenhum dos oxidantes testados a remoção de geosmina e MIB tenha sido superior a 60 %.

Os oxidantes, especialmente o ozônio quando empregado na pré-oxidação, parece melhorar a coagulação e a filtração, segundo alguns autores citados pela USEPA (1999). Embora ainda não esteja muito claro, acredita-se que a melhoria da coagulação seja devido à oxidação de íons metálicos (ferro e manganês) formando precipitados e à mudança na estrutura e tamanho das partículas suspensas.

Tabela 9.3 - Principais vantagens e desvantagens dos oxidantes usados no tratamento de água), (GLAZE, 1991; SINGER & RECKHOW, 1999)

Oxidante	Vantagens	Desvantagens
Cloro	Oxidante forte; sistema de dosagem relativamente simples; residual persistente; uso comum	Forma compostos organo-halogenados quando a água possui precursores; problemas de sabor e odor; influência do pH na formação de espécies de cloro
Cloraminas	Não forma compostos organo-halogenados; residual persistente; sistema de dosagem relativamente simples; residual persistente; uso comum	Oxidante fraco; influência do pH na formação dos tipos de cloraminas; problemas com sabor e odor
Ozônio	Oxidante forte; geralmente forma quantidades pequenas de compostos organo-halogenados; não apresenta problemas de odor e sabor; pequena influência do pH; ajudante de coagulação	Pequena meia-vida; geração no local da ETA; consumo excessivo de energia elétrica; produz alguns compostos biodegradáveis; complexa geração e medição de residuais nos meios gasoso e líquido; corrosivo
Dióxido de Cloro	Oxidante forte; residual relativamente persistente; geralmente forma quantidades pequenas de compostos organo-halogenados; não há influência do pH	Formação de alguns compostos organo-halogenados (diferentes dos trihalometanos); possíveis subprodutos (clorito e clorato); geração no local da ETA;
Permanganato de Potássio	Fácil de aplicar na água; não forma trihalometanos;	Oxidante moderado; confere cor (rosa) à água; pequena ação desinfetante
Peróxido de Hidrogênio	Fácil de aplicar na água; forma radicais hidroxilas (com alto poder de oxidação);	Oxidante moderado; formação de subprodutos ainda desconhecidos;

A pré-cloração é muitas vezes usada para minimizar problemas operacionais associados ao crescimento de microrganismos nas unidades de uma ETA. Em geral pequenas dosagens de cloro podem reduzir odor e sabor, além de prevenir o crescimento de bactérias e algas nos decantadores e filtros. O leitor deve estar atento para a inadequação desse procedimento, no caso de água bruta que possui os precursores da formação de compostos halogenados. O cloro livre tem sido inadvertidamente usado em muitas ETAs para promover a pré-oxidação de substâncias húmicas, o que tem causado a formação de subprodutos halogenados, tóxicos ao ser humano.

Principais Subprodutos Formados na Oxidação

Os principais SPOs - subprodutos da oxidação, assim como os residuais formados, que podem ser tóxicos e eventualmente carcinogênicos ao ser humano, são apresentados a seguir:

a) Residuais dos Desinfetantes: cloro livre (ácido hipocloroso e íon hipoclorito); Cloraminas (monocloramina); dióxido de cloro;

b) Subprodutos Inorgânicos: íons clorato; clorito, bromato e iodato; peróxido de hidrogênio; amônia;

c) Subprodutos da Oxidação de Compostos Orgânicos: haloaldeídos (formaldeído, acetaldeído, glioxal, hexanal, heptanal); ácidos carboxílicos (ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido oxálico); carbono orgânico assimilável (COA);

d) Subprodutos Orgânicos Halogenados: trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio); ácidos haloacéticos (ácido monocloaracético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, ácido dibromoacético); haloacetônitrilas (dicloroacetônitrila, bromocloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, tricloroacetônitrila); haloacetonas (1,1 – dicloropropanona, 1,1,1 – tricloropropanona); halofenóis (2-clorofenol, 2,4 – diclorofenol, 2,4,6 – triclorofenol); cloropicrina; cloral hidrato; cloreto cianogênico; N-organocloraminas; MX [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona]

A matéria orgânica natural - MON, as algas/microalgas e as cianobactérias e seus metabólitos, inclusive suas toxinas, são os principais precursores com os quais os halogênios reagem para formar esses subprodutos. Na ausência de brometos, somente os subprodutos clorados são formados, enquanto na presença destes, o ácido hipocloroso oxida rapidamente a ácido hipobromoso (HBrO), o qual, juntamente com o residual de ácido hipocloroso, formam os compostos que possuem cloro e bromo.

Segundo Singer (1994), os principais fatores que influenciam a formação de SPOs são : pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração da matéria orgânica natural, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre e concentração de brometos.

De acordo com Singer (1994), esses fatores influem da seguinte forma:

- o aumento do pH concorre para o incremento da concentração de THMs e AHAs; a maior parte dos demais SPOs diminuí com o aumento do pH;
- enquanto a concentração de THM e AHA aumenta com o tempo de contato e, conseqüentemente, continuam sendo formados no sistema de distribuição com a existência de cloro residual livre, alguns SPOs, tais como haloacetônitrilas e haloacetonas, são formados rapidamente durante a desinfecção, porém suas concentrações

diminuem devido à hidrólise dos compostos e continuidade da reação com cloro residual;

- têm sido observados efeitos sazonais acentuados na taxa de formação de SPOs. Devido a temperaturas maiores no verão, as reações são mais rápidas, e com aumento da demanda de cloro, há aumento concentração de SPOs, enquanto no inverno a concentração de SPOs resulta menor. Há que se considerar também a natureza dos precursores, cuja composição pode variar, e a concentração de brometos, dependentes das condições climáticas;
- MON é o principal precursor de SPOs; a concentração de SPOs é diretamente proporcional à de MON; a natureza do material orgânico depende da vegetação na bacia hidrográfica e das espécies de alga / microalgas presentes na água; o carbono orgânico total – COT e a absorvância em radiação ultravioleta têm sido empregados como parâmetros da medida indireta da concentração dos precursores de SPOs;
- altas dosagens de cloro e do teor residual de cloro livre favorecem a formação de AHAs em lugar de THMs, de AHAs tri-halogenados ao invés de AHAs mono e di-halogenados, de THMs e AHAs clorados ao invés de espécies cloro-bromadas; THMs e AHAs param de ser formados quando há diminuição do teor de cloro residual livre, embora alguns SPOs continuem a ser formados por reações de hidrólise;
- a incorporação de bromo em SPOs halogenados aumenta com o aumento da concentração de brometos.

A remoção dos precursores reduz consideravelmente a formação de SPOs. Os efeitos dos SPOs e dos oxidantes são geralmente avaliados por meio de estudos epidemiológicos e de estudos toxicológicos que utilizam animais / cobaias de laboratório. Algumas medidas da existência de MON podem ser efetuadas por parâmetros indiretos (do inglês “*surrrogate*”) que embora tenham limitações, podem fornecer informações importantíssimas sobre a MON:

- carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD);
- absorvância da radiação ultra-violeta específica (ARUVE), que é a absorvância medida no comprimento de onda 254 nm (UV-254) dividida pela concentração de COD, ou seja, $ARUVE = 100 \times (UV-254 / COD)$, sendo a absorvância em m e a COD em mg/L;
- potencial de formação de trihalometanos (ensaio realizado com

dosagem de cloro em excesso para que se obtenha concentração residual superior a 3,5 mg/L e tempo de 7 dias).

Utilizando dosagem de cloro livre de 15 mg/L em água contendo substâncias húmicas provenientes de turfa (cor verdadeira de 200 uH) em temperatura de 25 °C, Paschoalato (2005) coletou diversas amostras durante o período de incubação de 7 dias, cujos principais subprodutos formados são apresentados na Figura 9.1.

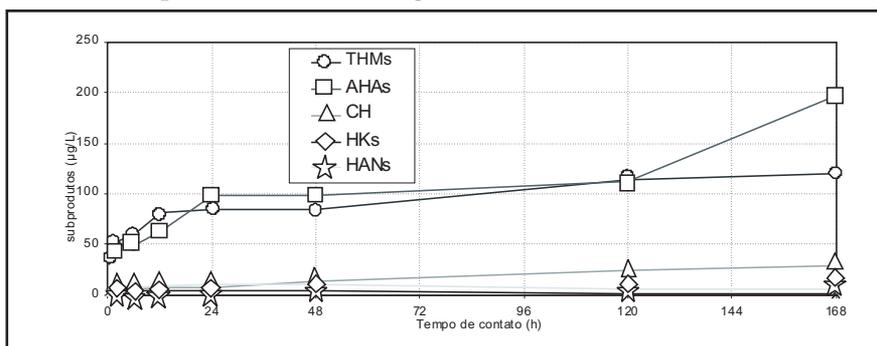


Figura 9.1 Potencial de formação de subprodutos da cloração de água com cor verdadeira de 200 uH [THMs: trihalometanos; AHAs: ácidos haloacéticos; CH: cloral hidrato; HKs: halocetonas; HANs: haloacetnitrilas] (PASCHOALATO, 2005)

Paschoalato (2005) observou os seguintes valores dos potenciais de formação após 7 dias de diferentes subprodutos: trihalometanos = 81,6 µg/L; cloral hidrato = 16,9 µg/L; haloacetnitrilas = 3,9 µg/L; ácidos haloacéticos = 125,5 µg/L.

Embora Singer (1994) tenha considerado principalmente as substâncias húmicas como precursoras da formação de SPO halogenados, trabalhos recentes realizados no âmbito do PROSAB, como será visto posteriormente, mostram que as algas / microalgas de um modo geral e as cianobactérias e suas toxinas podem formar quantidades expressivas dos subprodutos.

Controle da Formação de SPOs Halogenados

Considerações preliminares

De acordo com a Portaria MS 518/2004 e com as recomendações da Organização Mundial da Saúde (2004), o teor máximo de TTHM é de

100 µg/L. Nos Estados Unidos, a partir de 1979, foi fixado o teor máximo de TTHM de 100 µg/L para comunidades de mais de 10000 habitantes, com a expectativa de, nos anos subseqüentes, com a execução de pesquisas, tal limite pudesse ser reduzido para 10 ou 25 µg/L. Durante a década de oitenta e no início da década de noventa foi observado nesse país que os THMs eram apenas uma parcela dos subprodutos da desinfecção e que os demais SPOs halogenados formados podem causar sérios danos ao ser humano (USEPA, 1999).

Para controlar a formação de SPOs ou removê-los, têm sido propostas as seguintes alternativas:

- controle no manancial;
- remoção dos precursores: coagulação “melhorada” (do inglês “*enhanced coagulation*”); adsorção com carvão ativado; filtração em membrana;
- uso de oxidantes alternativos na pré ou interoxidação: monocloramina; ozônio; dióxido de cloro; permanganato de potássio; peróxido de hidrogênio e ozônio; radiação ultravioleta.
- extração por meio de aeração (do inglês “*air stripping*”).

Controle no manancial e na captação de água

Segundo Di Bernardo (1995), vários pesquisadores tem mostrado que os florescimentos algais/microalgais contribuem substancialmente para a formação de SPOs. A ocorrência de florescimentos algais/microalgais pode ser evitada ou atenuada com a realização de monitoramento e controle de nutrientes em lagos, de eliminação parcial ou total do acesso de água pluvial superficial e de água subterrânea contaminadas (recarga de aquíferos) ou lançamentos diretos de despejos líquidos domésticos ou industriais, além de aplicação de sulfato de cobre. O monitoramento e controle de brometos, principalmente por intermédio de águas salinas, são desejáveis tendo em vista que esse íon é responsável pela formação de vários SPOs. A captação e tratamento de água durante épocas em que esta não apresenta níveis elevados de contaminantes e seu armazenamento para uso posterior tem sido recomendada em alguns casos (SINGER, 1994). Tem sido usado o sulfato de alumínio em alguns lagos da Europa visando a precipitação do fosfato obtendo, como conseqüência, remoção das algas / microalgas (PIEDRAHITA et al.,1998). O uso da insuflação de ar no local de captação vem demonstrando bons resultados no Estado de Minas Gerais, evitando

com isso que a água captada contenha elevada concentração de algas. Torres de captação em lagos, com tomadas em diferentes profundidades, podem também contribuir significativamente para reduzir a concentração de algas na água que é bombeada para a ETA.

Remoção de precursores

No caso das tecnologias que empregam a coagulação química, a remoção dos precursores pode ser conseguida também pela adsorção em carvão ativado e filtração em membranas. Em função da qualidade da água e da tecnologia de tratamento empregada, coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico e hidroxicloreto de alumínio (cloreto de polialumínio) têm sido efetivos na remoção de MON, microalgas, cianobactérias e toxinas, considerados os principais precursores de formação de SPOs. Quando a alcalinidade não é elevada (inferior a cerca de 20 mg/L no caso da filtração direta e 30 mg/L no tratamento por ciclo completo), o sulfato de alumínio tem sido eficiente para que o pH, após aplicação do coagulante, resulte na região efetiva de coagulação, seja por adsorção-neutralização de cargas ou por varredura de partículas coloidais, suspensas e de substâncias húmicas. O cloreto férrico, o sulfato ferroso clorado, o sulfato férrico e o cloreto de polialumínio têm sido empregados com sucesso quando a alcalinidade e o pH da água bruta são relativamente altos ou quando se deseja remover metais presentes (por exemplo, ferro e manganês). As espécies hidrolisadas de ferro e responsáveis pela coagulação eficiente são formadas em ampla faixa de dose-gem do coagulante e respectivo pH de coagulação (geralmente de 5 a 10), ao contrário do sulfato de alumínio, cujo pH de coagulação é geralmente inferior a 6 para a remoção de substâncias húmicas. Com o cloreto de polialumínio consegue-se remoção satisfatória da MON em valores de pH às vezes superior ao da coagulação com sulfato de alumínio.

Algumas vezes, na impossibilidade de se conseguir o cloreto férrico, sulfato férrico ou o sulfato ferroso clorado, águas com alcalinidade elevada podem ser coaguladas com sulfato de alumínio após a introdução de um ácido (sulfúrico ou clorídrico) para que a alcalinidade seja parcialmente consumida. No caso da filtração direta, pode-se estudar a possibilidade do uso de polímero catiônico como coagulante se a cor verdadeira não for elevada.

Para o controle de THMs e AHAs, Singer (1994) recomenda que a

coagulação seja eficiente e que se empregue a cloração caso o teor de carbono orgânico total - COT for inferior a 2 mg/L. Para teores de COT superiores a 4 mg/L, o autor sugere a realização de estudos em instalação piloto em coluna de carvão ativado granular e de unidades com membranas visando a remoção de MON. Para valores de COT entre 2 e 4 mg/L, é sugerida a execução de ensaios de coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração em reatores estáticos (Jar Test) para otimizar a remoção de COT.

Atualmente o COD tem sido um parâmetro determinante na coagulação de águas que contenham MON (substâncias húmicas). Com o objetivo de reduzir a concentração de MON a coagulação “melhorada” (*enhanced coagulation*) é efetuada com excesso de coagulante e de alcalinizante, resultando em produção de maior volume de lodo. É recomendável que sejam sempre realizados ensaios de tratabilidade em laboratório, utilizando equipamentos de bancada ou instalações piloto de escoamento contínuo para a seleção apropriada do coagulante e respectivo pH de coagulação.

O carbono orgânico hidrofóbico, presente em substâncias húmicas, é mais susceptível à coagulação do que o carbono orgânico hidrofílico. A composição da matéria orgânica das águas naturais não é bem definida e varia durante o ano, porém, dados da USEPA (1999), indicam que a fração hidrofóbica seja de 30 a 70 % do COT. A eficiência de remoção de COT (presente na MON) da maioria das águas naturais depende da concentração de COT, alcalinidade, pH de relação entre a fração hidrofóbica e a hidrofílica da água, e do pH de coagulação. Remoção de COT em torno a 50 % tem sido alcançada com diminuição considerável dos precursores de AHA s e THMs.

A adsorção em carvão ativado granulado - CAG e a filtração em membranas constituem alternativas que têm sido consideradas ultimamente para a remoção de MON e de toxinas de cianobactérias. Para evitar regenerações muito freqüentes, o CAG tem sido utilizado após a filtração nas estações de tratamento de água. Para se alcançar remoções de COT superiores a 75 % usando membranas, há necessidade do emprego da nanofiltração, com membranas de peso molecular entre 200 e 500 Daltons. É requerido pré-tratamento eficiente para evitar obstrução das membranas e os custos são relativamente elevados na atualidade, além das dificuldades no tratamento do material retido nas mesmas.

Oxidantes alternativos

Qualquer que seja o oxidante alternativo deve-se atentar para que: a) seja efetivo na inativação de bactérias, vírus, protozoários, algas, cianobactérias, toxinas e outros organismos patogênicos; b) sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos não complexos, tendo em vista o grau de desenvolvimento da comunidade; c) não produza qualquer composto secundário que cause risco à saúde pública; d) apresente atributos semelhantes aos do cloro, tais como fornecer residual persistente na água, que tenha sua concentração facilmente medida, que não acarrete sabor e odor na água e seja disponível no mercado a custos razoáveis.

A monocloramina não forma quantidades apreciáveis de SPOs, embora ácido dicloroacético e cloreto cianogênico possam ser formados em concentrações mais elevadas que as decorrentes do uso de cloro livre. O valor de CT (C é a concentração aplicada do oxidante em mg/L e T é o tempo de contato em min.) para cloraminas é bem maior que para os demais desinfetantes e por isso raramente é utilizada com pré-oxidante. Por ser um oxidante fraco, não é efetivo para controle de sabor e odor ou para oxidação de ferro e manganês. Entretanto, pela sua persistência na água, torna-se um desinfetante desejável após a filtração, para garantir a presença de residual de cloro no sistema de distribuição.

Geralmente a relação cloro/nitrogênio (Cl_2/N em massa) é da ordem de 4 e o pH é maior que 7,5 para que seja formada exclusivamente a monocloramina. Quando a pré-oxidação é necessária, seja pela existência de microrganismos patogênicos na água bruta, seja pela presença de algas ou qualquer outro motivo, uma solução que vem sendo adotada no Brasil, quando há precursores de SPOs, é a adoção da pré-cloração (com tempo de contato de 5 a 10 min.), seguida da amoniação. Pode ser usada amônia gasosa (ou líquida) ou um sal de amônia (sulfato de amônia, por exemplo).

O dióxido de cloro é um desinfetante eficiente (valores baixos de CT) e um oxidante efetivo para o controle de sabor e odor, oxidação de ferro e manganês, e não é exercida demanda adicional deste composto se a água bruta contiver amônia. O dióxido de cloro não produz quantidades significativas de SPOs, exceto clorito e clorato, pois cerca de 50 a 70 % do dióxido de cloro consumido é reduzido a clorito. Os SPOs formados com o dióxido de cloro continuam sendo estudados, não sendo conhecido o impacto dos mesmos ao ser humano, a menos de clorito

e clorato.

O ozônio é o oxidante e desinfetante mais efetivo usado em tratamento de água. Apresenta baixo valor de CT, porém, sua ação desinfetante se dá por meio do residual de oxigênio molecular remanescente, o qual é instável e raramente encontrado na água após alguns minutos do ozônio ter sido aplicado. A combinação do ozônio como desinfetante primário e monocloramina como desinfetante secundário tem sido recomendada nos Estados Unidos USEPA (1999). O uso do ozônio pode gerar uma variedade de subprodutos decorrentes da oxidação de MON, algas, cianobactérias e toxinas, quais sejam: aldeídos (formaldeído, acetaldeído, glioxal), ácido pirúvico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido fórmico, ácido acético e peróxido de hidrogênio, dentre outros. Não há informação suficiente até o presente sobre os riscos desses SPOs, embora os aldeídos sejam considerados os mais perigosos. Não obstante o ozônio não produza SPOs halogenados, a existência de brometos na água bruta faz com que sejam formados tais compostos, incluindo bromatos, bromofórmio, ácidos acéticos brominados, bromopicrina, acetonitrilas brominadas, etc.

O permanganato de potássio é um oxidante eficiente para o controle de sabor e odor, e para a oxidação de ferro e manganês, especialmente quando esses metais encontram-se complexados a matéria orgânica natural. O permanganato de potássio é altamente reativo e oxida uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo a oxidação da matéria orgânica favorecida em condições alcalinas. O permanganato (Mn^{+7}) se reduz a dióxido de manganês (MnO_2)(Mn^{4+}), que é precipitado na solução. Todas as reações são exotérmicas. Sob condições ácidas, tem-se:



Sob condições alcalinas, a reação terá a forma:



Processos avançados de oxidação envolvem a aplicação conjunta de peróxido de hidrogênio e ozônio, radiação ultravioleta e ozônio e radiação ultravioleta-RUV e peróxido de hidrogênio. O objetivo é produzir espécies com radicais livres de vida curta, que sejam altamente reativos

e possam oxidar a variedade de contaminantes presentes nas águas naturais. Esses processos são efetivos na oxidação de sabor e odor e de contaminantes sintéticos orgânicos, tais como tricloroetileno e atrazina USEPA (1999).

O ferrato (VI) é um sal de ferro que atua como poderoso oxidante em toda a escala de pH, sendo os contaminantes presentes em efluentes líquidos removidos por esse composto em segundos ou minutos. Os compostos do íon ferrato(VI), FeO_4^{2-} têm como base ferro e oxigênio, sendo as formas salinas de potássio (sólida) e sódio (líquida) as de maior potencialidade de emprego na área de tratamento de águas, efluentes líquidos e gasosos, de lodos contaminados e de efluentes industriais (DE LUCA et al., 1992; DANIEL et al., 2001).

Ao reagir em soluções aquosas, o íon ferrato(VI) gera óxido de ferro hidratado, oxigênio molecular e íon hidróxido (YUAN et al., 2002), conforme a Equação 9.9. O oxigênio e os radicais hidroxilas tornam esse íon um forte oxidante, enquanto o Fe(III) atua como coagulante (DE LUCA et al., 2001).



O composto tem se mostrado eficaz na decomposição de cianotoxinas, especialmente da microcistina-LR (YUAN et al., 2002). Além disso, a decomposição final do ferrato(VI) de potássio não gera subprodutos nocivos, produzindo apenas íons ferro, potássio e oxigênio, que são compostos inócuos para o ser humano e até mesmo necessários ao equilíbrio das espécies aquáticas. Testes realizados em águas tratadas com o íon ferrato(VI) não apresentam características tóxicas ou mutagênicas.

A radiação ultravioleta – RUV é um desinfetante eficiente para eliminar vírus e bactérias, porém é preciso que a turbidez da água e a concentração de matéria orgânica sejam baixas (águas com baixa cor verdadeira) para permitir a penetração dos raios da RUV. Como a RUV não produz residuais, o processo geralmente é aplicado na pré-oxidação. A sua combinação com monocloramina parece ser uma alternativa altamente promissora para águas subterrâneas. Ressalta-se que a RUV é ineficiente na inativação de cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium*, razão pela qual tem sido recomendada somente para água subterrânea ou para água superficial após filtração.

A experiência brasileira e a contribuição do PROSAB

Pegorer (2006) testou em bancada, dosagens de 1,6; 3,0 e 5,0 mg/L de cloro (produto químico utilizado: hipoclorito de sódio), de ferrato(VI) de potássio (K_2FeO_4) e de permanganato de potássio ($KMnO_4$) na remoção de microcistinas - MCYSTs, com concentração inicial da ordem de 100 µg/L. A autora também avaliou a influência do tempo de contato no processo de oxidação. Em todos os experimentos, antes e ao final das análises, foram medidos a concentração de MCYSTs, o pH e a temperatura. Todos os ensaios e amostragens analíticas foram realizados em duplicata.

A solução contendo MCYSTs foi submetida à temperatura de 20°C, durante as 24 horas antecedentes aos ensaios, de modo que todas as amostras estivessem sob condição inicial de temperatura idêntica. De modo a evitar a interferência de matéria orgânica proveniente de outras fontes que não a da solução contendo cianotoxinas, foi utilizada água de Milli-Q® nas diluições.

Os ensaios foram realizados em beckeres de vidro transparente com capacidade para 2000 mL. Durante o procedimento, a solução foi colocada em agitação lenta constante (60 rpm), de modo a garantir perfeita homogeneização e contato entre os agentes químicos e o substrato. As coletas foram realizadas após diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 25 e 30 minutos) entre os oxidantes e o extrato bruto filtrado contendo a toxina.

Os frascos empregados para a coleta das amostras foram de vidro na cor âmbar (no escuro a microcistina apresenta maior estabilidade), com capacidade de 15 mL. Em cada amostragem foram coletados 10 mL da solução. Imediatamente após a coleta das amostras, foram adicionadas 2 gotas de uma solução redutora de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em concentração de 0,5 g/L, correspondente a aproximadamente 4×10^{-3} M, seguido de agitação. Tal concentração molar foi adotada após cálculos estequiométricos e aplicação de um fator de segurança, de tal maneira que fosse plenamente garantido o término da reação de oxidação imediatamente após a adição dessa solução.

As Figuras 9.2 a 9.4, apresentam os resultados referentes ao uso dos três oxidantes nas dosagens mencionadas de 1,6 , 3,0 e 5,0 mg/L, respectivamente. Os melhores resultados de remoção de MCYSTs, à dosagem de 1,6 mg/L, foram obtidos com o emprego do permanganato de potássio, para todos os tempos de contato analisados.

O composto ferrato de potássio teve desempenho superior ao cloro nos instantes iniciais do processo de oxidação, correspondentes aos

tempos de contato desde a adição dos compostos químicos até os 5 minutos seguintes. Entretanto, nos minutos subseqüentes, a relação se inverteu. Ao final dos 30 minutos de contato, as eficiências de oxidação de MCYSTs para permanganato, hipoclorito e ferrato foram, respectivamente, iguais a 91,5; 79 e 68%.

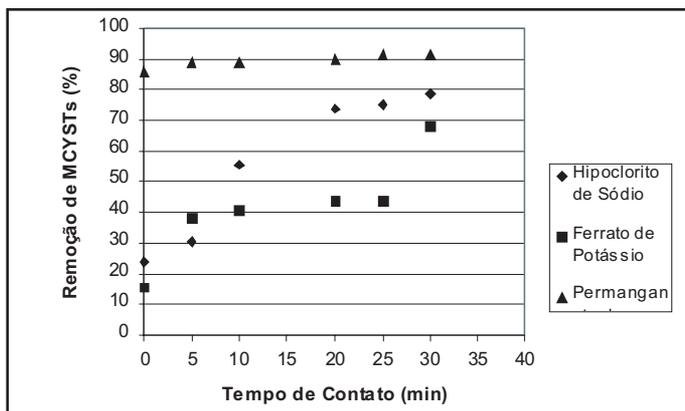


Figura 9.2 Comparação entre os oxidantes testados à dosagem de 1,6 mg/L nos testes de frascos à concentração inicial de MCYSTs da ordem de 100 mg/L

A remoção de microcistinas, à dosagem de 3,0 mg/L, também sofreu variação de acordo com o tempo de contato e os compostos químicos empregados. Nesse contexto, desde os instantes iniciais de adição dos oxidantes até aproximadamente 20 minutos de contato, o permanganato apresentou desempenho superior (eficiências de remoção variando de aproximadamente 86 a 89%), seguido do cloro (63,5 a 69%), tendo o ferrato de potássio remoção inferior, situando-se entre 42 e 50%.

Entretanto, a partir dos 20 minutos, a eficiência do hipoclorito se assemelha à do permanganato. Assim, ao final dos 30 minutos de contato, aquele oxidante alcançou uma eficiência média de 95%, enquanto a eficiência desse chegou a 93%. O composto ferrato de potássio apresentou uma eficiência de aproximadamente 75% decorridos os 30 minutos de contato.

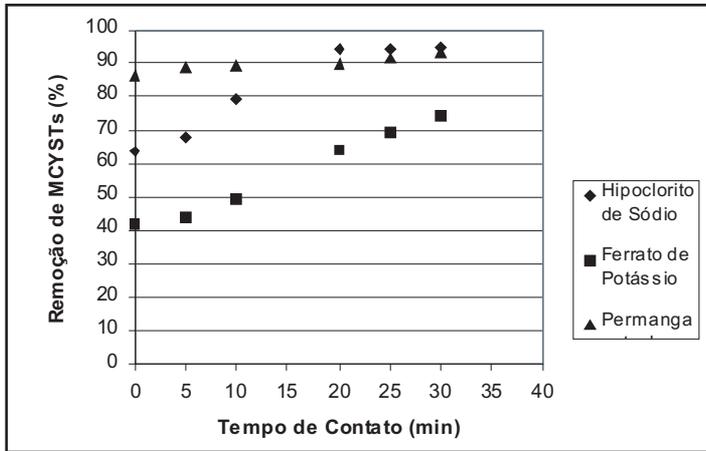


Figura 9.3 Comparação entre os oxidantes testados à dosagem de 3,0 mg/L nos testes de frascos à concentração inicial de MCYSTs da ordem de 100 mg/L

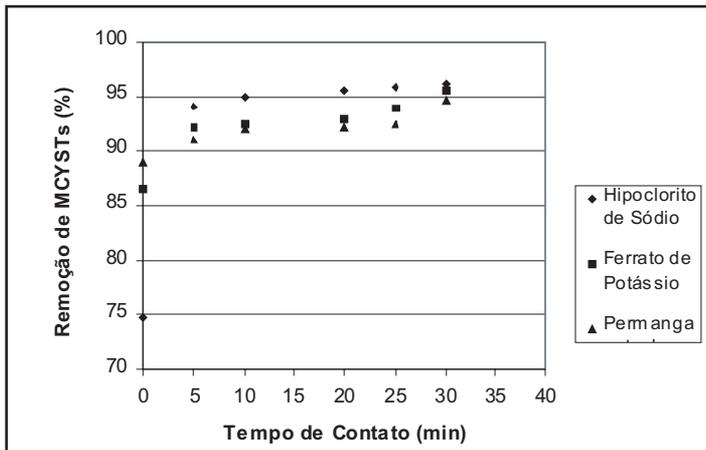


Figura 9.4 Comparação entre os oxidantes testados à dosagem de 5,0 mg/L nos testes de frascos à concentração inicial de MCYSTs da ordem de 100 mg/L

Para a dosagem de 5,0 mg/L, também nos instantes iniciais de contato, o permanganato apresentou melhor resultado, com eficiência inicial de remoção de 89%, seguido pelo ferrato (VI) de potássio (eficiência de 87%) e pelo cloro (75%). Entretanto, nos minutos seguintes, a relação se modificou, e, ao final dos 30 minutos de contato, os valores de eficiência de oxidação de MCYSTs para hipoclorito, ferrato e permanganato foram bem próximos, respectivamente iguais a 96; 95,5 e 95%.

Apesar de a microcistina ser resistente à oxidação e estável a valores

de pH próximos à neutralidade, como foi o caso deste estudo, foram alcançados resultados satisfatórios para os três compostos químicos testados, especialmente em dosagens mais elevadas. Assim, foi constatado que a eficiência de remoção aumentou com um incremento da concentração empregada, mas que, na maior parte dos casos, esse aumento não é diretamente proporcional à dosagem.

Conclui-se que tanto o permanganato de potássio, quanto o cloro e o ferrato(VI) de potássio podem representar alternativas viáveis, econômicas e seguras para a remoção de MCYSTs provenientes de corpos d'água eutrofizados. Deve-se ressaltar, que, embora nos ensaios realizados com permanganato de potássio não tenha sido analisada a concentração residual de manganês, esse pode ser um fator limitante da aplicabilidade desse oxidante, uma vez que o valor limite estabelecido pela Portaria MS 518/2004 é de 0,1 mg/L para águas a serem distribuídas para consumo humano. De forma similar, nos ensaios realizados com o ferrato de potássio, as concentrações de ferro total residual resultaram bem superiores ao valor limite de 0,2 mg/L estabelecido pela referida Portaria.

Sales (2005) comparou a eficiência da dupla filtração - DF constituída de 4 sistemas diferentes de DF para remoção de cianobactérias (90 % de *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Plancktotrix aghardii*) presentes na água do lago Gavião (Fortaleza, CE, Brasil) em situações com e sem pré-oxidação e interoxidação, utilizando cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio e pós-cloração.

Adicionalmente, o pesquisador observou os subprodutos formados (trihalometanos totais e ácidos haloacéticos). A unidade DF1 não foi submetida à pré-oxidação ou interoxidação, sendo usada a pós-cloração da água filtrada final (efluente do filtro descendente), com dosagem de cloro livre aplicada de 5 mg/L e tempo de contato de 24 h; a unidade DF2 recebeu cloro como pré e interoxidante, com dosagem aplicada de 2 mg/L; a unidade DF3 recebeu dióxido de cloro como pré e interoxidante, com dosagem aplicada de 1 mg/L; a unidade DF4 recebeu permanganato de potássio como pré e interoxidante, com dosagem de 0,25 mg/L. Nessas três unidades (DF2, DF3 e DF4), a água filtrada também foi submetida à pós-cloração com dosagem de cloro livre aplicada de 5 mg/L, com tempo de contato de 24 h. As taxas de filtração foram de aproximadamente 185 m/d no filtro ascendente e de 325 m/d no filtro descendente.

Depois de realizada a pós-cloração (aplicação de 5 mg/L de cloro livre) e tempo de contato de 24 h, foi usado ácido ascórbico como

desclorante e medidas as concentrações de TTHM e AHA. Na Tabela 9.5 são apresentados os dados de uma carreira de estudo, na qual foi empregada a pré-oxidação, seguida da coagulação com 25 mg/L de hidroxiclreto de alumínio e 0,5 mg/L de polímero catiônico de elevada carga. A turbidez da água bruta manteve-se aproximadamente constante e igual 10 uT e a concentração de cianobactérias foi da ordem de $4,4 \times 10^5$ cel/mL.

Tabela 9.4 Dados de funcionamento da instalação piloto de dupla filtração de água eutrofizada com pré-oxidação e pós-cloração (SALES, 2005)

Unidade de Dupla Filtração	Densidade de Cianobactérias (cel/mL)		Turbidez (uT)		AHA (*) (µg/L)	TTHM (**) (µg/L)
	Efluente do Filtro Ascendente	Efluente do Filtro Descendente	Efluente do Filtro Ascendente	Efluente do Filtro Descendente		
DF1	$8,0 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	1,9	0,53	177	67
DF2	$8,4 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	2,2	0,54	187	52
DF3	$6,5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	2,4	0,73	226	58
DF4	$2,7 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$	0,54	0,47	173	42

(*) ácidos haloacéticos após aplicação de 5 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h
 (**)trihalometanos totais após aplicação de 5 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h

Na Tabela 9.5 são apresentados os dados de outra carreira de estudo, na qual foram empregadas coagulação com 25 mg/L de hidroxiclreto de alumínio e 0,5 mg/L de polímero catiônico de elevada carga, seguida da interoxidação. A turbidez da água bruta manteve-se aproximadamente constante e igual 11 uT e a concentração de cianobactérias foi da ordem de $3,1 \times 10^5$ cel/mL.

Tabela 9.5 Dados de funcionamento da instalação piloto de dupla filtração de água eutrofizada com interoxidação e pós-cloração (SALES, 2005)

Unidade de Dupla Filtração	Densidade de Cianobactérias (cel/mL)		Turbidez (uT)		AHA (*) (µg/L)	TTHM (***) (µg/L)
	Efluente do Filtro Ascendente	Efluente do Filtro Descendente	Efluente do Filtro Ascendente	Efluente do Filtro Descendente		
DF1	$6,9 \times 10^3$	731	1,9	0,34	237	69
DF2	$5,0 \times 10^3$	210	1,5	0,28	154	60
DF3	$3,2 \times 10^3$	35	1,3	0,30	52	58
DF4	$6,6 \times 10^3$	92	1,7	0,29	157	109

(*) ácidos haloacéticos após aplicação de 5 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h

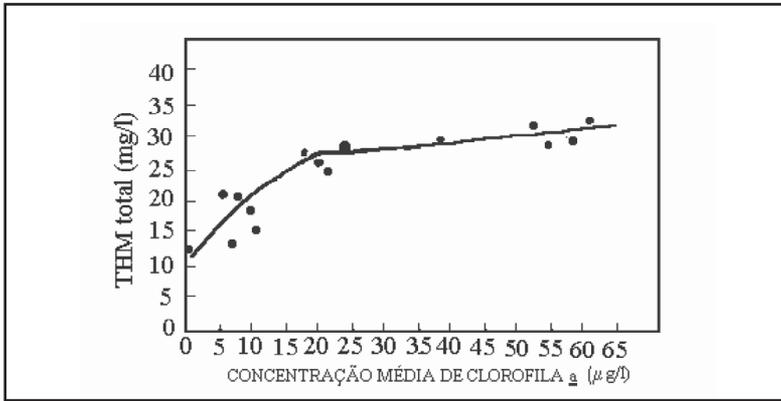
(**) trihalometanos totais após aplicação de 5 mg/L de cloro livre e tempo de contato de 24 h

Como se pode observar nas Tabelas 9.4 e 9.5, a menor concentração de ácidos haloacéticos e de trihalometanos na água clorada final ocorreu com o efluente da unidade DF3, na qual foi usado o dióxido de cloro (1 mg/L) como interoxidante. Isso deve ter sido resultado da menor concentração de cianobactérias no efluente do filtro descendente dessa unidade de dupla filtração, situação para a qual segundo o padrão da USEPA (1999), seria atendido o valor limite de AHA, de 60 µg/L.

A concentração de trihalometanos aumenta proporcionalmente com o teor de clorofila a (ver Figura 9.5), como observado por Hoehn et al. (1980), os quais mostraram a importância da biomassa algal e dos produtos metabólicos como precursores da formação de THM.

Após identificar as principais espécies de algas presentes no lago Occoquan (Estados Unidos) que causavam problemas de odor e sabor à água, Hoehn e colaboradores (1980) prepararam culturas de duas algas verdes, *Chlorella pyrenoidosa* e *Scenedesmus quadricauda* e de duas cianobactérias, *Oscillatoria tenuis* e *Anabaena flosaquae*. Os frascos inoculados foram incubados por um período de seis semanas a 24°C. Diariamente eram retiradas amostras de 5 mL dos frascos e efetuada a contagem do número de células. Amostras coletadas em diferentes dias foram centrifugadas utilizando-se água deionizada e filtradas, e medidos os teores de carbono orgânico total da biomassa e do filtrado. A biomassa algal e o filtrado foram clorados com hipoclorito de sódio, tendo sido observado que a produção de clorofórmio era devido a presença da biomassa algal e dos produtos metabólicos e que a concentração de trihalometano total-TTHM aumentava com a idade das culturas inoculadas.

Figura 9.5 Variação da Concentração de THMs em Função da Concentração



Média de Clorofila a em Lagos e Reservatórios (Hoehn et al., 1980)

Kuroda (2006) realizou um experimento para avaliação do potencial de formação de subprodutos da oxidação halogenados – PFSPOs com cloro, segundo método 5710 A e B de APHA, AWWA, WEF (1999) com adaptações, para os tempos de 3 e 7 dias. Com o intuito de avaliar o efeito da densidade de *Microcystis* spp. na formação de SPOs, foram investigados dois tipos de águas AE-A e AE-B.

As águas de estudo A e B foram preparadas com densidades de $1,4 \times 10^5$ cel/mL e de $5,5 \times 10^5$ cel/mL, respectivamente, por meio da adição de cultura de *Microcystis* spp., na fase final do crescimento exponencial, em água filtrada (sem cloração) da ETA 2 de São Carlos. As condições experimentais empregadas são relacionadas na Tabela 9.6.

Tabela 9.6 - Condições experimentais empregadas para determinação do PFSPOs

Tipos de água	Água de diluição AD	Água de estudo – A AE-A	Água de estudo – B AE-B
Densidade de <i>Microcystis</i> spp. (cel/mL)	0	$1,4 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$
Dosagem de cloro livre (hipoclorito de cálcio) (mg/L)	5,0; 6,0 e 8,0	10; 12,5; 15 e 20	50; 55; 65 e 75
Volume amostra (mL)	400		
Temperatura (°C)	25		
Tempo de contato (dia)	3 e 7		
Desclorante	tiosulfato de sódio 5%		

Após cada dosagem, as amostras foram rapidamente separadas, evitando-se a formação de bolhas e preenchendo-se totalmente os frascos, em 3 alíquotas de 100 mL:

Alíquota 1: destinada à determinação do PFSPOs no tempo zero, sendo imediatamente desclorada, com adição de 200 µL de solução de tiosulfato de sódio 5%, devidamente fechada e mantida a 4°C;

Alíquota 2: destinada à medida do residual de cloro livre nos tempos previstos de 3 e 7 dias, sendo mantida sob as mesmas condições da terceira alíquota;

Alíquota 3: destinada à análise dos SPOs formados nos tempos previstos, após seleção.

As alíquotas 2 e 3 foram mantidas em frascos âmbar fechados com tampa de pressão, tampa roscável e selo de silicone em banho termostatzado a 25°C ± 0,2 durante os tempos de contato previstos. Um esquema ilustrativo do experimento é apresentado na Figura 9.6.

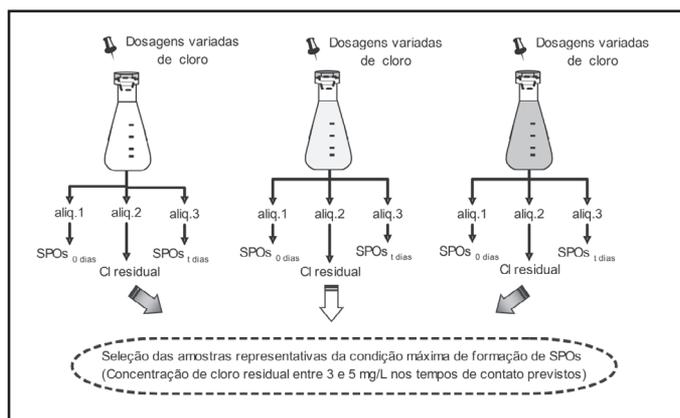


Figura 9.6 Esquema ilustrativo do experimento para avaliação do PFSPOs com cloro. Adaptado de Kuroda (2006)

O potencial de formação de subprodutos da oxidação – SPOs halogenados foi calculado pela diferença entre as concentrações de SPOs formados no tempo de contato previsto (3 e 7 dias) e no tempo zero, descontando-se os possíveis SPOs formados com a água de diluição (branco) nos respectivos tempos, conforme Equação 9.10 apresentada a seguir.

$$\text{PFSPOs}_{t \text{ dias}} = [(\text{SPOs}_{t \text{ dias}} - \text{SPOs}_{0 \text{ dias}}) - (\text{SPOs}_{b \text{ dias}} - \text{SPOs}_{b \text{ dias}})] \quad (\text{Equação 9.10})$$

em que:

$SPO_{t \text{ dias}}$ ($\mu\text{g/L}$): concentração de SPOs formados na amostra após t dias;

$SPO_{0 \text{ dias}}$ ($\mu\text{g/L}$): concentração de SPOs formados na amostra no tempo = 0 dias;

$SPO_{s,b \ t \text{ dias}}$ ($\mu\text{g/L}$): concentração de SPOs formados no branco após t dias;

$SPO_{s,b \ 0 \text{ dias}}$ ($\mu\text{g/L}$): concentração de SPOs formados no branco no tempo = 0 dias.

Na Figura 9.7 é apresentado um exemplo ilustrativo genérico do cálculo realizado de acordo com a equação proposta para o potencial de formação de subprodutos da oxidação de t dias.

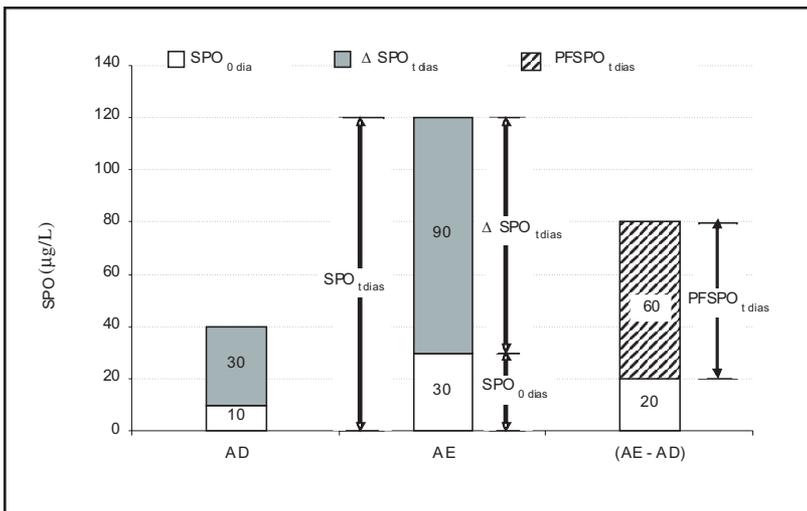


Figura 9.7 Exemplo ilustrativo do cálculo realizado para a avaliação do PFSPOs de t dias. Adaptado de Kuroda (2006)

A Figura 9.8 representa o resumo geral dos resultados obtidos para as águas de estudo AEA e AE-B e tempos de contato de 3 e 7 dias.

De acordo com os resultados obtidos, a capacidade máxima de formação de trihalometanos – THMs em 3 e 7 dias, para a água de estudo AE-A, com $1,4 \times 10^5$ cel/mL de *Microcystis* spp., foi de 0,6 e 31 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, valores inferiores ao limitado pela Portaria MS 518/2004, de 100 $\mu\text{g/L}$.

A capacidade máxima de formação de trihalometanos – THMs em 3 e 7 dias, para a água de estudo AE-B com $5,5 \times 10^5$ cel/mL de *Microcystis* spp. foi de 129 e 183 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, valores superiores ao limitado pela Portaria MS 518/2004, podendo indicar uma ordem de grandeza da relação entre a densidade de *Microcystis* spp. e a formação máxima de THMs. No entanto, deve-se considerar o tipo de organismo

fitoplanctônico ou mais precisamente, o conteúdo celular, uma vez que, segundo constatação feita por Hoehn et al (1980), tanto as células como a matéria orgânica extracelular das algas - MOE, mostraram-se importantes precursores de trihalometanos, sendo mais significativa a contribuição da MOE do que as células propriamente ditas.

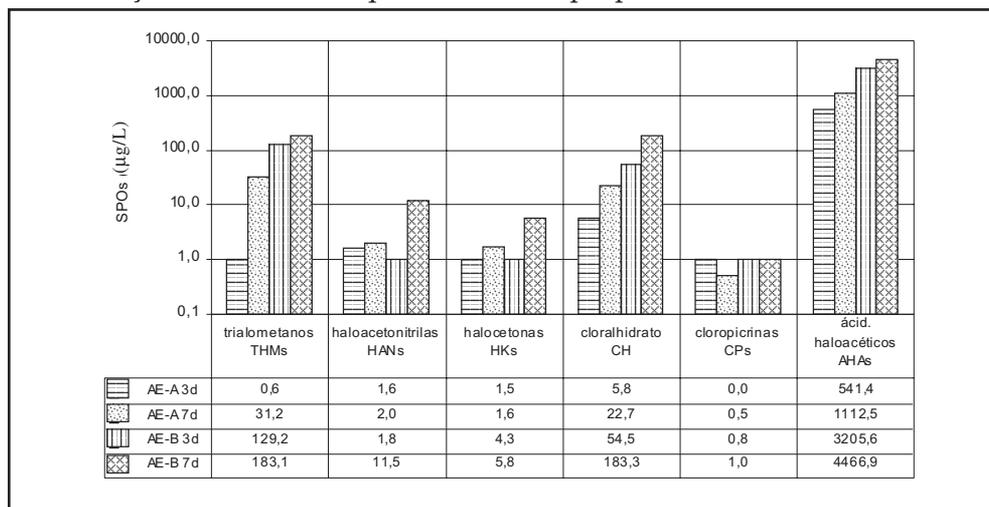


Figura 9.8 Resultados de SPOs obtidos para as águas de estudo AEA e AE-B e tempos de contato de 3 e 7 dias. Kuroda (2006)

Em relação à água de estudo AE-A, os subprodutos formados em 7 dias que apresentaram valores mais significativos em ordem decrescente foram: ácidos haloacéticos com 1112 µg/L (95,0%); trihalometanos com 31 µg/L (2,7%); cloralhidrato com 23 µg/L (1,9%); haloacetoneitrila com 2 µg/L (0,2%) e haloacetonas com 1,6 µg/L (<0,1%) (Figura.9.9)

Em relação à água de estudo AE-B, os subprodutos formados em 7 dias que apresentaram valores mais significativos em ordem decrescente foram: ácidos haloacéticos com 4467 µg/L (92%); cloralhidrato com 183 µg/L (3,8%); trihalometanos com 183 µg/L (3,8%); haloacetoneitrila com 12 µg/L (0,2%) e haloacetonas com 6 µg/L (<0,1%) (Figura.9.10). Vale ressaltar que nenhuma menção é feita em relação aos demais SPOs na Portaria MS 518/2004.

Como pode ser observado nas Figuras 9.9 e 9.10, a tendência de formação preferencial de determinados SPOs foi mantida, independentemente da densidade fitoplanctônica e do tempo de contato.

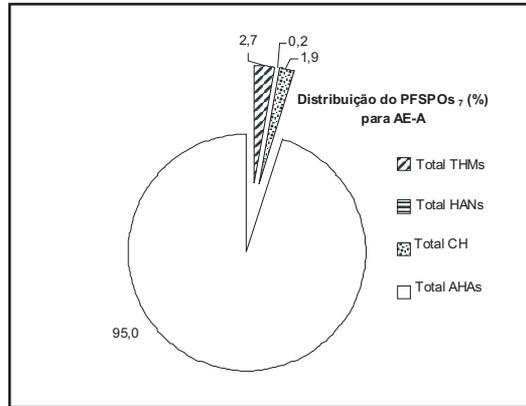


Figura 9.9 Resultados de SPOs obtidos para a água de estudo AE-A e tempo de contato de 7 dias. Kuroda (2006)

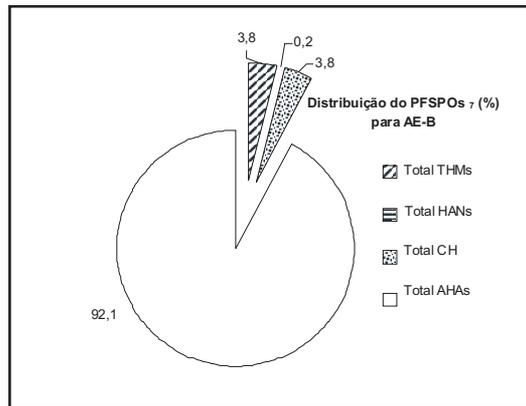


Figura 9.10 Resultados de SPOs obtidos para a água de estudo AE-B e tempo de contato de 7 dias. Kuroda (2006)

Paschoalato (2005) determinou o PFSPOs de 7 dias para água com cor verdadeira de 200 uH, preparada por meio de adição de substância húmica extraída de turfa, sob condições experimentais similares e obteve a seguinte distribuição: ácidos haloacéticos com 197,32 μ g/L (55%); trihalometanos com 119,80 μ g/L (36%); cloralhidrato com 28,82 μ g/L (7%); haloacetoneitrila com 10,60 μ g/L (2%).

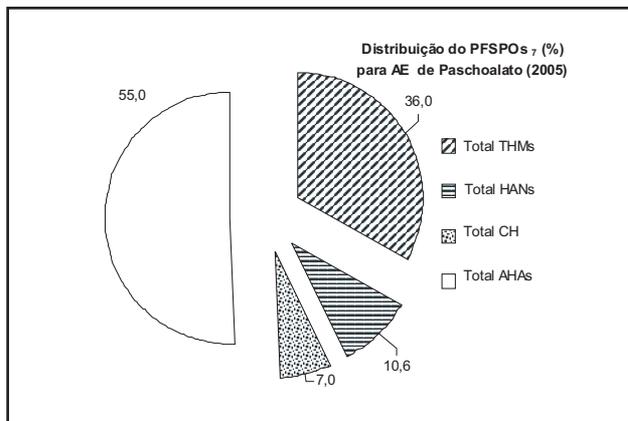


Figura 9.11 Resultados de SPOs obtidos para a água de estudo de AE de Paschoalato (2005) e tempo de contato de 7 dias

A comparação entre os resultados de distribuição dos SPOs formados para as águas de estudo AE-A, AE-B e a AE utilizada por Paschoalato sugere que a formação preferencial de determinados tipos de SPOs depende diretamente da constituição dos precursores presentes na água.

Kuroda (2006) também realizou investigações sobre remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. em uma instalação piloto de escoamento contínuo – IP composta basicamente pelos processos de dupla filtração – DF com filtro ascendente de pedregulho – FAP, de oxidação com colunas de pré, inter e pós-oxidação, de adsorção com aplicação de carvão ativado em pó - CAP e com coluna de carvão ativado granular - CAG.

A água de estudo utilizada nos ensaios em IP foi preparada misturando-se água filtrada da ETA 2 de São Carlos (sem cloração), suspensão de *Microcystis* spp. e extrato concentrado de microcistinas dissolvidas não purificadas. Mais informações e detalhes sobre o experimento realizado são apresentados no Capítulo 7.

A amostragem dos efluentes dos 4 sistemas testados foi realizada por meio de coletas defasadas em função do tempo de residência de cada processo, com frequência preestabelecida de 3 h. Para avaliação da formação de subprodutos da oxidação - FSPOs, foi utilizada a amostragem defasada da 3ª hora de funcionamento. Essas amostras tiveram o valor de pH ajustado para 7,0 por meio de adição de solução tampão fosfato, foram submetidas à dosagem de 2 mg/L de cloro (com

emprego de hipoclorito de cálcio) e incubadas em frascos âmbar fechados com tampa de pressão e tampa roscável em banho termostatzado a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2$ por 24 h. procurando-se simular uma condição representativas daquelas comumente encontradas na prática. Nas Figuras 9.12 a 9.15 são apresentadas as principais características dos experimentos e os SPOs formados com os efluentes de cada processo.

Conforme apresentado no Capítulo 7, a aplicação da oxidação com cloro tanto na inter como na pré-oxidação, mantendo-se um residual de cloro livre relativamente baixo (valor máximo desejável da ordem de 0,1 mg/L) devido à etapa posterior de adsorção com CAG ou CAP, nos ensaios I e II, respectivamente, produziram efluentes finais com qualidade aceitável em relação a microcistinas. No entanto, verifica-se que no sistema I, a formação de SPOs, especialmente com relação aos ácidos haloacéticos, (com AHAs = 0,8 $\mu\text{g/L}$) foi inferior à formada nos sistemas II (com AHAs = 19,2 $\mu\text{g/L}$) e III (com AHAs = 45,1 $\mu\text{g/L}$). Este fato poderia ser explicado pela remoção prévia de células e metabólitos de *Microcystis* spp. por filtração direta no filtro ascendente de pedregulho - FAP, porém, de acordo com a Figura 9.12, houve considerável formação de outros SPOs no efluente do filtro descendente - FD com a pós-cloração. Desses dados, entende-se que a adsorção com CAG foi o processo responsável pela remoção de precursores da formação de SPOs. Deve-se ressaltar que o limitado número de amostragem para cada sistema dificulta sobremaneira a interpretação dos resultados, razão pela qual recomenda-se a realização de estudos adicionais a esse respeito.

No ensaio III, os resultados obtidos com o emprego da pré-oxidação mantendo-se residuais da ordem de 1 mg/L seguida da dupla filtração sugerem a ocorrência de maior formação de SPOs em relação ao sistema utilizado no ensaio II com a inclusão do processo de adsorção com CAP após a pré-oxidação. Mesmo assim, o efluente final do sistema (Pré-oxidação \rightarrow MR \rightarrow FAP \rightarrow FD) atenderia aos valores limites de THMs de 100 $\mu\text{g/L}$ (Portaria MS 518/2004) e de AHAs de 60 $\mu\text{g/L}$ (USEPA (1999)).

No ensaio IV, em que pôde-se testar paralelamente, os processos de adsorção com CAG e de pós-cloração, utilizando-se o efluente do FD, foi possível reforçar a constatação da eficiência do processo de adsorção com CAG para remoção de precursores da formação de SPOs, especialmente com relação às concentrações de AHAs formados com os efluentes do CAG (de 3,5 mg/L) e da pós-cloração (de 39 mg/L).

De uma maneira geral, os efluentes finais dos sistemas testados para a água de estudo em questão, após dosagem de 2,0 mg/L de cloro livre, 24 h de incubação a 25°C e pH 7,0, atenderam aos valores limites de THMs de 100 µg/L (Portaria MS 518/2004) e de AHAs de 60 µg/L (USEPA (1999)).

Os SPOs formados com a água de estudo utilizada nos ensaios em IP resultaram inferiores aos obtidos no experimento realizado previamente, para avaliação do potencial de formação de SPOs para a água de estudo AE-A, em que foram empregadas condições visando a formação máxima de SPOs. Este fato pode ser explicado possivelmente, em função da menor densidade de *Microcystis* spp. empregada, menores tempo de contato e dosagem de cloro aplicada.

Assim, além das substâncias húmicas às quais, tradicionalmente se atribui a formação de SPOs, as microalgas e cianobactérias também se constituem em potenciais precursores, sendo então recomendada, sempre que possível, a realização da avaliação prévia do potencial de formação de SPOs para águas eutrofizadas, uma vez que há carência de dados da literatura sobre esse assunto.

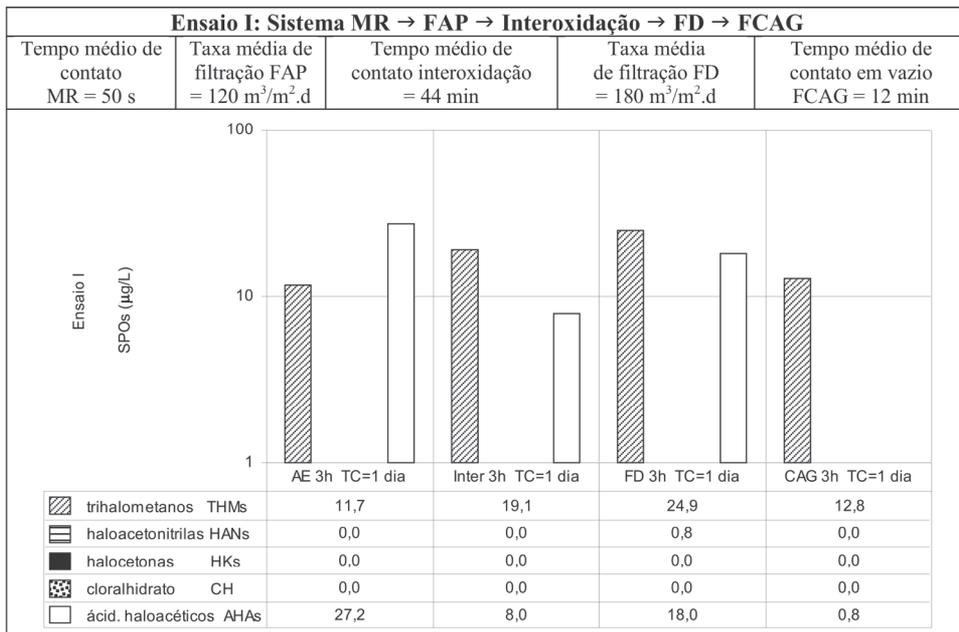


Figura 9.12 SPOs formados em 1 dia com os efluentes de cada processo de tratamento para a amostragem de 3 h / Ensaio I

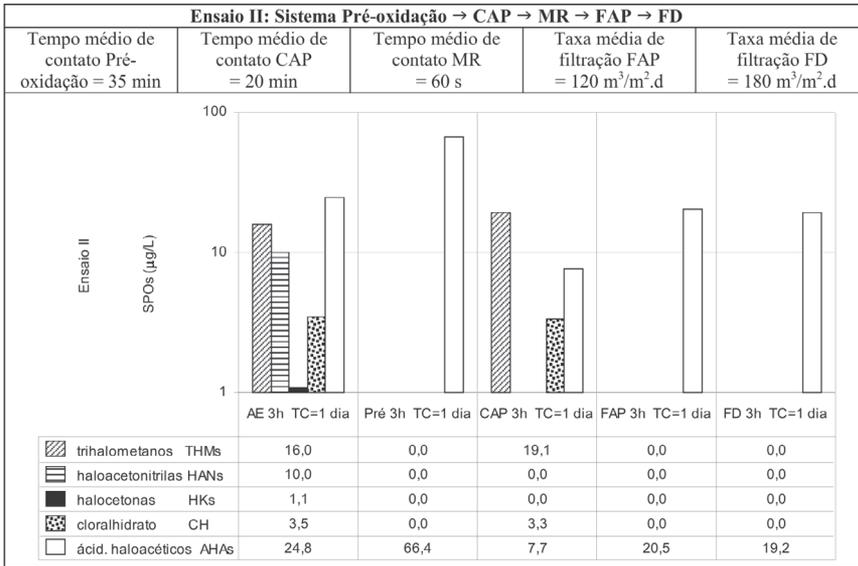


Figura 9.13 SPOs formados em 1 dia com os efluentes de cada processo de tratamento para a amostragem de 3 h / Ensaio II

MR: mistura rápida; FAP: filtro ascendente de pedregulho; FD: filtração descendente; FCAG: filtro com carvão ativado granular; CAP: carvão ativado pulverizado.

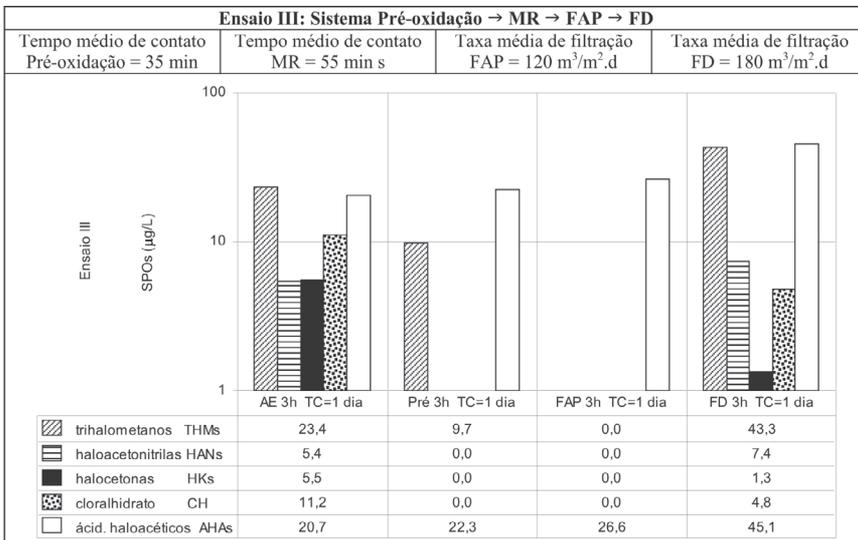


Figura 9.14 SPOs formados em 1 dia com os efluentes de cada processo de tratamento para a amostragem de 3 h / Ensaio III

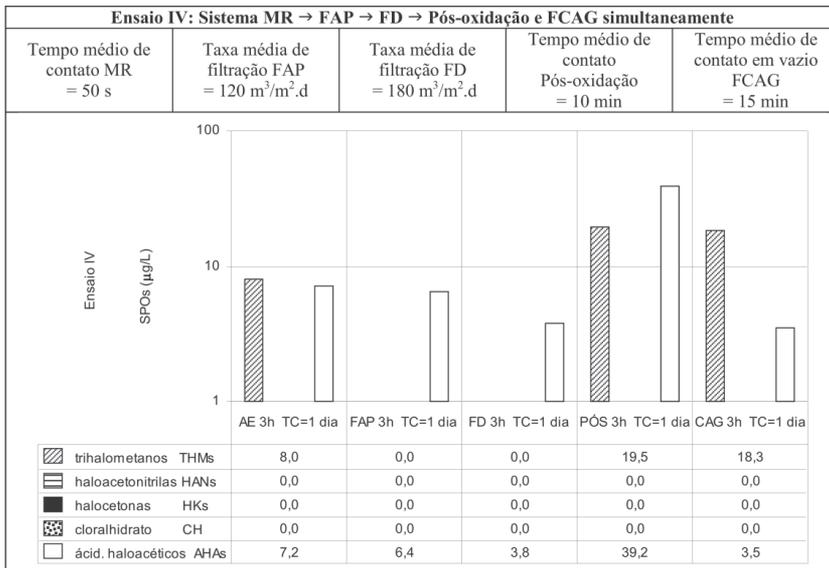


Figura 9.15 SPOs formados em 1 dia com os efluentes de cada processo de tratamento para a amostragem de 3 h / Ensaio IV
 MR: mistura rápida; FAP: filtro ascendente de pedregulho; FD: filtração descendente; FCAG: filtro com carvão ativado granular.

Referências Bibliográficas

- AIETA, E. M., BERG, J. D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment JAWWA, vol. 78, n. 6, p: 62 - 72, Jun. 1986, USA.
- ALSELME, C., SUFFET, I. H., MALALEVIALLE, J. Effects of Ozonation on Tastes and Odors JAWWA, vol. 80, n. 10, p: 45-51, Oct. 1988, USA.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. Water Treatment Plant Design, 3 Ed., McGraw-Hill Handbooks, USA. 1990
- BARTELS, J. H. M., BURLINGAME, G. A., SUFFET I. H. The Flavor Profile Analysis Method: Taste and Odor Control of the Future JAWWA, vol. 78, n. 3, p: 50-55, Mar. 1986, USA.
- BERNHARDT, H., CLASEN, J. Investigations into the Flocculation Mechanisms of Small Algae Cells J. WATER SRT - AQUA, vol. 43, n. 5, p: 222-232, Oct. 1994, London, U.K.
- BURLINGAME, G. A., DANN, R. M., BROCK, G. L. A Case Study of Geosmin in

Philadelphia's Water JAWWA, vol. 78, n. 3, p: 56-61, Mar. 1986, USA.

BURLINGAME, G. A., MULDOWNNEY, J. J., MADDREY, R. E. Cucumber Flavor in Philadelphia's Drinking Water JAWWA, vol. 84, n. 8, p: 92-97, Aut. 1992, USA.

CHAO, A.C.; CHANG, C.R.; DE LUCA, S.J. Use of potassium ferrate $KFeO_4$ as an oxidant/coagulant for removing water-borne priority pollutants. In: Reprinted from ferrites: Proceedings of the sixth international conference on ferrites. Japão: Tokio e Kioto, 1992.

CLARK, R. M., ADAMS, J. Q. & LYKINS JR., B. W. DBP Control in Drinking Water : Cost and Performance JEE - ASCE, vol. 120, n. 4, p: 759-7782, Aug. 1994, USA.

COELHO, E. R. C. Influência da Pré-oxidação com Ozônio e Peróxido de Hidrogênio na Remoção de Atrazina em Filtros Lentos de Areia e Carvão Ativado Granular. São Carlos. 248p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil. 2002.

CONNELL, G. F. The Chlorination and Dechlorination Handbook, WEF, Washington. 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Resolução n. 357 de 17 de março de 2005, Diário Oficial da União, Seção 1, n. 53, 18 de Março de 2005, Brasil

DE LUCA, S. J. e MONTEGGIA, L. O. Outros Processos de Desinfecção, em “Desinfecção de Efluentes Sanitários”, Ed., PROSAB/FINEP/ABES, 2003, pp 389-408.

DE LUCA, S. J. A Desinfecção com Agentes Químicos, em “ Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável” , Daniel, L., editor, PROSAB 2, ABES, Rio de Janeiro. 2001.

DE LUCA, S.J., SMALLWOOD, C., CHAO, A.C. Ames Test of Ferrate Treated Water. Journ Env. Eng. Div., ASCE, v 109, 5, 1982. pp 1159-1167.

DI BERNARDO, L & DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol. I e Vol. II 2. Ed., São Carlos, RIMA Editora, 2005, Brasil.

DI BERNARDO, L. Remoção de Algas em Estações de Tratamento de Água. VI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental Anais Eletrônicos, Florianópolis, SC, Brasil. 1994.

DI BERNARDO, L. Algas e suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento Luiz Di Bernardo & Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1995, Rio de Janeiro, Brasil.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A. S., TROFINO, J. C. Pré-oxidação com cloro e Dióxido de Cloro para Remoção de Algas em Água de Abastecimento Anais do I Seminário Nacional de Microbiologia Aplicada ao Saneamento 5 a 7 de Julho de 2000, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil. 2000.

DI BERNARDO, L., DI MATTEO, BRESAOLA, R.. Influência da Pré-Ozonização na Coagulação, Floculação e Sedimentação de Águas de Abastecimento. 16° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Set. 1991, Goiânia, Brasil.

FERREIRA FILHO, S. S. Minimização da Formação de Compostos Orgânicos halogenados (Trihalometanos) em Águas de Abastecimento Através da Aplicação do Dióxido de Cloro Trabalho Impresso, 36 p., Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil. 2000.

FERREIRA FILHO, S. S. Viabilidade da Oxidação de Compostos Orgânicos Causadores de Gosto e Odor em Águas de Abastecimento Através da Aplicação do Dióxido de Cloro Trabalho Impresso, 28 p., Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil. 2000.

GLAZE, W. H. In American Water Works Association Water Quality & Treatment – A Handbook of Community Water Supplies 4th Ed., McGraw-Hill Handbooks, USA. 1991, p: 747-779.

HOHEN, R. C., GRIZZARD, T. J., SHAFFER, P. T. B. Algae as Sources of Trihalomethane Precursors JAWWA, vol. 72, n. 6, p: 344 - 350, Jun. 1980, USA.

KURODA, E. K. Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção. São Carlos. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006.

LALEZARY, S., PIIRBZARY, M., MCGUIRE, M. J. Oxidation of Five Earthy-Musty Taste and Odor Compounds JAWWA, vol. 78, n. 3, p: 62-69, Mar. 1986, USA.

LALEZARY, S., PIRBAZARY, M., MCGUIRE, M. J., KRASNER, S. W. Air Stripping of Taste and Odor Compounds from Water JAWWA, vol. 76, n. 3, p: 83-87, Mar. 1984, USA.

LALEZARY-CRAIG, S., PIRBAZARY, M., DALE, M. S., TANAKA, T. S., MCGUIRE, M. J. Optimizing the Removal of Geosmin and 2-Methylisoborneol by Powdered Activated Carbon JAWWA, vol. 80, n. 3, p: 73 - 78, Mar. 1988, USA.

LYKINS Jr., B. W., CLARK, R. M. U. S. Drinking-Sater Regulations : Treatment Technologies and Cost JEE-ASCE, vol. 120, n. 4, p: 783-802, Aut. 1994, USA.

LYKINS Jr., B. W., KOFFSKEY, W. E., PATTERSON, K. S. Alternative Disinfectants for Drinking Water Water Treatment JEE-ASCE, vol. 120, n. 4, p: 745-758, Aug. 1994, USA.

MEANS III, E. G., MCGUIRE, M. J. An Early Warning System for Taste and Odor Control JAWWA, vol. 76, n. 3, p: 77-83, Mar. 1984, USA.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Normas e Padrão de Potabilidade das Águas Destinadas ao Consumo Humano. PORTARIA 518/GM, 2004, Brasília, Brasil

PASCHOALATO, C. F. P. R. Efeito da Pré-oxidação, Coagulação, Filtração e Pós-Cloração na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados. Tese de Doutorado; Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, 2005, Brasil.

SALES, M. V. Tratamento de Água Eutrofizada Através da Dupla Filtração e Oxidação Tese de Doutorado Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005, Brasil.

SHARMA, V. Potassium ferrate (VI): an enviromentally friendly oxidant, Adv, Environ. Research, 6, 2002, pp 143-156.

SINGER, P. C. Control of Disinfection By-Products in Drinking Water JEE-ASCE, vol. 120, n. 4, p: 727-744, Aug. 1994, USA.

SINGER, P. C. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water American Water Works Association, Denver, CO, 1999, USA.

SINGER, P. C., CHANG, S. D. Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic halides Formed During Water Treatment JAWWA, vol. 81, n. 8, p: 61-65, Aug. 1989, USA.

SINGER, P. C.; RECKHOW, D. A. In American Water Works Association Water Quality & Treatment – A Handbook of Community Water Supplies 5th Ed., McGraw-Hill Handbooks, USA, 1999, p: 12.1–12.51.

TANGERINO, E. P. Remoção de Substâncias Húmicas por meio da Oxidação com Ozônio e Peróxido de Hidrogênio e Filtração Lenta. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Alternative Disinfectants and Oxidants – Guidance Manual EPA 815-R-99-014, 1999, USA.

WALKER Jr., W. W. Significance of Eutrophication in Water Supply Reservoirs JAWWA, vol. 75, n. 1, p: 38-42, Jan. 1983, USA.

WALKER, G. S., Lee F. P., AIETA, E. M. Chlorine Dioxide for Taste and Odor Control JAWWA, vol. 78, n. 3, p: 84-93, Mar. 1986, USA.

WORLD HEALTH ORGANIZATION Guidelines for Drinking-Water Quality vol.I - Recommendations 4 Ed., 2004, Geneve, Switzerland.

YUAN, B. L.; QU, J. H.; FU, M. L. Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation-coagulation. *Toxicon*. 40: 1129-1134, 2002.

ZHOU H. SMITH, D. W. Advanced technologies in water and wastewater treatment., *J. Environ. Eng. Sci.*, 2002, 1:247-264.

Capítulo 10

Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado

Cristina Célia Silveira Brandão e Antonia Simone da Silva

Aspectos Gerais da Adsorção em Carvão Ativado

Histórico

Desde a antiguidade já se conhece o uso do carvão ativado, pela sua propriedade adsorptiva. No antigo Egito, 1600 A.C., o carvão ativado era utilizado na purificação de óleos e para aplicações medicinais. No Japão, foi encontrado num velho santuário, construído no século XIII, um poço para água subterrânea equipado com um filtro de carvão vegetal no fundo (SUZUKI, 1990).

Apesar da capacidade de purificação do carvão ativado ser conhecida há milhares de anos, a primeira aplicação comercial é registrada no final do século XVIII na indústria da cana-de-açúcar. A descoberta da propriedade descolorante do carvão levou a intensificação do seu uso nas refinarias de açúcar e deu início à industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992).

No século XX, durante as guerras mundiais, a necessidade de se produzir máscaras para proteção contra gases tóxicos estimulou o rápido crescimento nas pesquisas em adsorção (SUZUKI, 1990).

O primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratamento de água é datado de 1910, com a instalação de um filtro de carvão ativado (a base de lignita) para remoção de subprodutos do cloro na água do município de Reading na Inglaterra (MASSCHELEIN, 1992).

Na Alemanha, ainda no início do século XX (décadas de 20 e 30), nas unidades de tratamento de água de algumas cidades, o carvão ativado foi utilizado não só com o objetivo de remoção de sabor da água bruta, mas também de remoção de subprodutos do cloro na água tratada. Com esse mesmo propósito, em 1928 nos Estados Unidos, o carvão ativado

foi utilizado no tratamento de água da cidade de Chicago.

Conforme descrito por Masschelein (1992), desde 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos têm utilizado filtração em carvão ativado granular em suas instalações de tratamento de água municipais. Esse autor, ainda a respeito da cronologia do uso de carvão ativado, destaca a utilização desde de 1976 do carvão ativado granular biologicamente ativo.

A presença de compostos orgânicos na água que conferem risco a saúde humana, tais como pesticidas, toxinas, trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção, têm gerado grande interesse na técnica de adsorção, principalmente porque aos fornecedores de água têm que atender aos padrões estabelecidos para concentração mínima desses contaminantes na água para consumo humano.

Carvão Ativado

Como o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de água, atualmente há uma grande variedade de carvões sendo fabricados e comercializados. A fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização da matéria-prima, que consiste no tratamento térmico do material em atmosfera inerte a elevada temperatura e a ativação desse produto em atmosfera redutora (SWIATKOWSKI, 1998).

O carvão ativado é fabricado a partir de matérias primas como madeira, casca de coco, sementes, osso de animais, coque, turfa, lignita, petróleo, plástico, pneus, etc., que são carbonizados e ativados para criar uma estrutura altamente porosa e de grande área superficial, na qual os contaminantes podem aderir. O tipo de matéria-prima e a temperatura de carbonização e ativação têm grande importância na preparação do carvão ativado com relação a sua estrutura porosa (SWIATKOWSKI, 1998).

O processo mais difundido de preparação do carvão ativado usado no tratamento de água é a ativação térmica. O material bruto é carbonizado para obter o carvão com o qual o vapor irá reagir para aumentar o volume de poros. No processo da ativação a vapor, a reação ocorre entre 900 e 1100°C. O controle da ativação requer ajustes de temperatura, fazendo o possível para que o vapor se espalhe completamente dentro da massa. A estrutura dos poros pode variar de acordo com a quantidade de vapor e com a temperatura necessária para

produzir o carvão com uma dada porosidade. Por sua vez, no processo de ativação química, produtos desidratantes como $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 são usados para extrair a água dos carboidratos do material bruto. O leitor pode obter mais detalhes sobre o processo de produção de carvão ativado em Di Bernardo e Dantas (2005).

As propriedades físicas do carvão ativado usado no tratamento de água incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, o número de iodo, número de melado, índice de fenol, índice de azul de metileno, resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, conteúdo de cinzas, tamanho da partícula, entre outras. O carvão ativado encontra-se disponível em duas diferentes formas: pó (também chamado de pulverizado) e granular. O tamanho das partículas também tem efeito na capacidade de adsorção do carvão, partículas (grãos) menores de carvão ativado granular demonstraram ser mais eficientes (JAGUARIBE *et al.*, 2005).

O conteúdo de cinzas reflete a pureza do carvão. Cinzas encontradas em carvão de origem mineral podem conter cálcio, magnésio, ferro e sílica.

Um dos métodos mais comuns para determinação da área superficial de um sólido é baseado na determinação da quantidade de adsorvato necessária para recobrir a superfície de um adsorvente com uma monocamada de adsorvato. Normalmente, os adsorvatos utilizados são gases. Quando o sólido é exposto a um gás em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo na pressão do gás (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A superfície BET expressa em m^2/g , calculada segundo a equação da isoterma de adsorção de nitrogênio (N_2) sugerida por Brunauer, Emmett e Teller, é uma das formas mais usuais de expressar a superfície interna de um carvão ativado. Os carvões ativados usados no tratamento de água têm uma superfície interna entre 500 e $1500m^2/g$ (MASSCHELEIN, 1992).

Os poros são convencionalmente classificados de acordo com seu diâmetro médio. A Tabela 10.1 mostra a classificação.

Tabela 10.1 Classificação dos poros conforme seu tamanho.

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporos primários	< 1,2
Microporos secundários	1,2 a < 2
Mesoporos	2 a 50
Macroporos	> 50

Brunauer *et al.* (1940) propuseram a classificação mostrada na Figura 10.1, que associa a forma da isoterma de adsorção gasosa às dimensões dos poros presente no sólido. Na abscissa o valor de P/P_0 indica a relação entre a pressão do gás e a pressão de vapor do gás utilizado, e na ordenada se visualiza o volume de gás adsorvido pelo adsorvente.

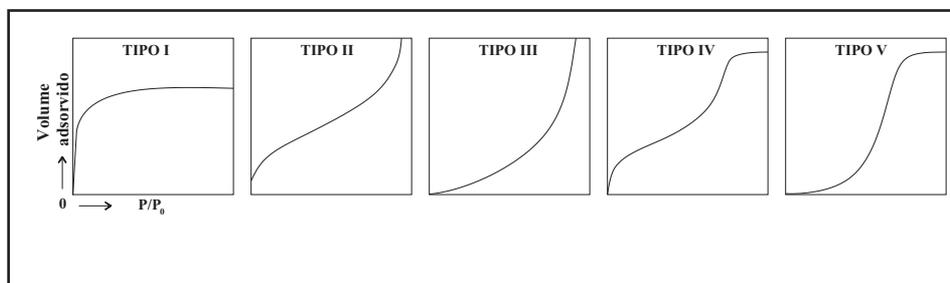


Figura 10.1 Tipos de isotermas de adsorção gasosa para caracterização de poros (BRUNAUER *et al.*, 1940).

A isoterma do tipo I caracteriza sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV ocorrem em sólidos com poros no intervalo de tamanho característico de mesoporos ou macroporos. As isotermas do tipo III e V são típicas de sólidos nos quais as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com o sólido, prejudicando a análise da área superficial e da porosidade (TEIXEIRA *et al.*, 2001; STORCK *et al.* 1998; BRUNAUER *et al.*, 1940). O método BJH proposto em 1951 por Barret, Joyner e Halenda é utilizado até hoje no cálculo da distribuição do tamanho dos poros.

Uma forma mais simplificada de caracterizar a distribuição dos poros no carvão é por meio da adsorção em fase líquida de alguns adsorvatos, por exemplo, o iodo e o azul de metileno (YENISOY-KARAKAS *et al.*, 2004; JAGUARIBE *et al.*, 2005).

A adsorção do azul de metileno, ou índice de azul de metileno (IAM), vem sendo utilizada como um parâmetro para estimar a mesoporosidade

do carvão ativado (JAGUARIBE *et al.*, 2005; BAÇAOUI *et al.*, 2001), enquanto que o número de iodo (NI) está relacionado à quantidade de microporos presentes numa amostra de carvão ativado. O número de iodo é a massa de iodo adsorvida (mg), com um dado volume de solução, por 1g de carvão ativado.

A Norma Brasileira, EB-2133 (ABNT, 1991a), indica o valor de 600 mg/g como sendo o valor mínimo do número de iodo para uso de carvões ativados em pó em estações de tratamento de água. O padrão da *American Water Works Association* -AWWA indica que número de iodo não deve ser menor do que 500mg/g de carvão ativado para ser usado no tratamento de água. Esse mesmo padrão indica que o teor de umidade do carvão ativado granular não deve exceder a 8% do peso.

Segundo Masschelein (1992), uma outra característica do carvão que é relevante no processo de adsorção é a forma dos poros. Se os poros têm uma forma do tipo cônica como, por exemplo, nos carvões minerais, estes poros serão eficientes na adsorção simultânea de partículas grandes e pequenas. A Figura 10.2(a) apresenta de forma esquemática esse tipo de poro.

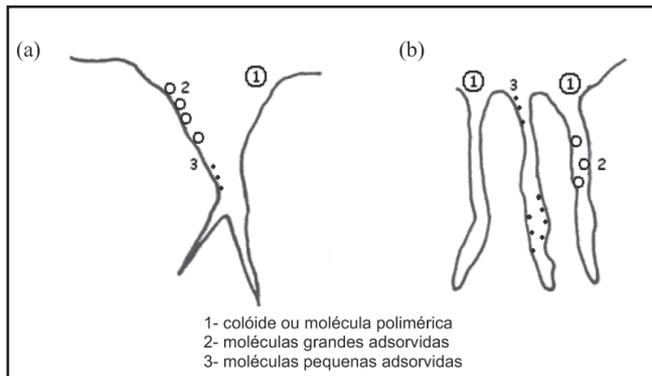


Figura 10.2 Esquema da estrutura dos poros: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica (MASSCHELEIN, 1992 - modificada).

Por outro lado se os poros do carvão tiverem uma estrutura de forma cilíndrica, como mostra a Figura 10.2(b), poderão ser ineficientes, pois pode ocorrer a obstrução na entrada por uma molécula grande ou uma partícula coloidal (MASSCHELEIN, 1992).

A forma dos poros de um sólido pode ser avaliada, observando-se a forma da histerese no processo de adsorção-dessorção de gases. O fenômeno da histerese é definido pela diferença nos ramos de adsorção

(↑) e dessorção (↓) da isoterma do gás adsorvido. Os tipos mais frequentes de histerese classificados pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) são mostrados na Figura 10.3.

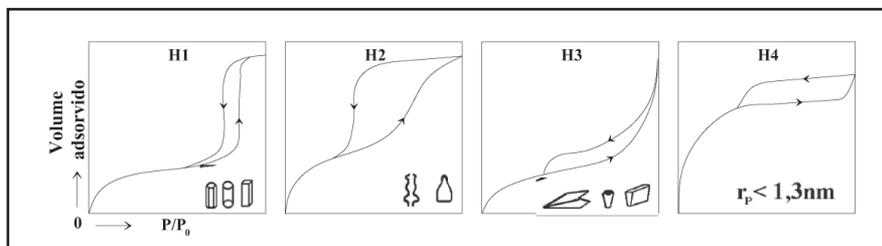


Figura 10.3 Tipos de histereses em isothermas de adsorção-dessorção gasosa e a relação com o formato do poro (RODELLA, 2001).

A histerese H1 é típica de materiais cujos poros apresentam formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é encontrado em sólidos nos quais a conformação dos poros pode ser cilíndrica com estrangulações ou num formato tipo “garrafa”. Na histerese do tipo H3, os poros possuem formato de cunhas, cones ou placas paralelas. No tipo H4, o raio do poro (r_p) é menor do que 1,3nm, e a morfologia do poro não é bem definida.

Aspectos da teoria da adsorção

Adsorção é o termo usado para descrever a acumulação de soluto (substância dissolvida) na interface entre um fluido e um sólido. A substância acumulada, ou adsorvida, na interface é chamada de adsorvato e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente. A Equação 10.1 representa a reação química de adsorção de moléculas pelo material adsorvente. Em que: A é o adsorvato; B é o adsorvente; $A.B$ é adsorvato adsorvido no adsorvente.



Na reação reversível, como ocorre com muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas do adsorvato continuam acumulando na superfície do carvão até que a taxa de reação direta (\rightarrow), adsorção, seja igual a taxa de reação reversa (\leftarrow), dessorção. No momento em que se estabelecem essas condições, o equilíbrio é alcançado e não ocorrerá

acumulação futura (SNOEYING, 1990). Os adsorvatos são mantidos na superfície por forças químicas, destacando-se: pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals.

A dessorção pode ser causada pela alteração da concentração de outros compostos ou por uma diminuição na concentração do adsorvato no afluente. A quantidade de adsorvato que pode dessorver em resposta a essa diminuição na concentração no afluente aumenta com o aumento do coeficiente de difusão, com o aumento da quantidade de compostos adsorvidos, com a diminuição da força de adsorção e com a diminuição do tamanho das partículas de carvão (SNOEYINK, 1990).

A adsorção desempenha importante papel na modificação da qualidade da água. Além do carvão ativado, outros adsorventes de interesse no tratamento de água são as resinas de troca iônica, as resinas adsorventes, os óxidos metálicos, os hidróxidos e carbonatos, a alumina ativada, argilas e outros sólidos que estão suspensos ou em contato com a água (SNOEYINK, 1990).

Isotermas de adsorção

A quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular na sua superfície é uma das mais importantes características do processo de adsorção. A isoterma de adsorção representa a relação à quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e), sob temperatura constante. A Figura 10.4 apresenta os tipos de isotermas de adsorção.

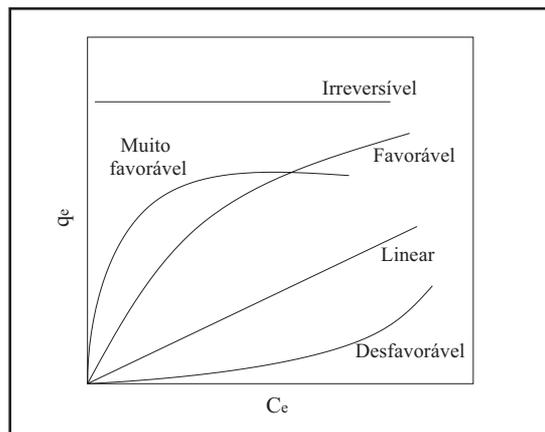


Figura 10.4 Tipos de isotermas de adsorção (MCCABE et al., 1993).

As equações ou isotermas de Freundlich e de Langmuir são os dois modelos mais usados para descrever o equilíbrio da adsorção. O modelo da isoterma de Freundlich é representado pela Equação 10.2 e na forma linearizada pela Equação 10.3.

$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 10.2)}$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{(Equação 10.3)}$$

Em que:

q_e é a razão entre a quantidade de adsorvato e quantidade de adsorvente, expressa em massa de adsorvato/massa de adsorvente (mg/g) ou moles de adsorvato/massa de adsorvente (moles/g);

C_e é a concentração de adsorvato na condição de equilíbrio, expressa a massa/volume (mg/L) ou moles/volume (moles/L);

K e n são constantes experimentais determinados para um dado sistema adsorvato-adsorvente.

Observa-se que, fixando-se os valores de C_e e $1/n$ na Equação 10.2, quanto maior for o valor de K maior a capacidade do carvão reter o adsorvato. Enquanto que, fixando-se C_e e K percebe-se que quanto maior for o valor de n mais forte será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Considerando ainda essa mesma situação, quando n for muito grande verifica-se que a capacidade do adsorvato permanecer ligado ao adsorvente passa a ser praticamente independente de C_e e a isoterma tende a uma horizontal (ver Figura 10.4). Ou seja, o valor de q_e é, então, praticamente constante, caracterizando-se, assim, um processo de adsorção irreversível.

Já para valores muito baixos de n a ligação adsortiva que se forma é muito fraca, com a isoterma apresentando uma maior inclinação com a horizontal, ou seja, incrementos pequenos de C_e implicam em grandes variações de q_e , por isso nessa situação o valor de C_e exerce grande influência no processo. A Figura 10.5 mostra as configurações que as isotermas, segundo a equação de Freundlich, podem assumir, em função do valor de n .

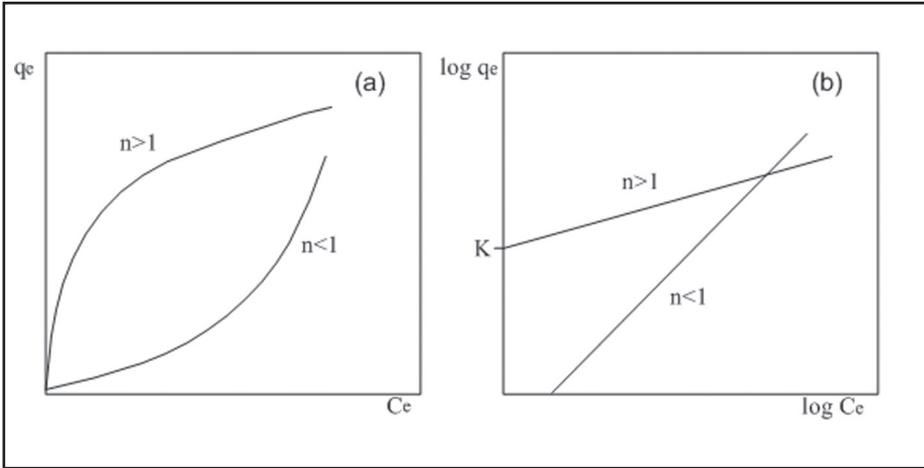


Figura 10.5 Isotermas de Freundlich (a) normal e (b) linearizada (MASSCHELEIN, 1992).

Da equação de Freundlich pode-se inferir que, para valores maiores de C_e , tem-se um maior valor de q_e , porém, isto só é válido até a situação em que o adsorvente se aproxima do ponto de saturação. A partir deste ponto, entretanto, mesmo com o aumento de C_e , q_e permanecerá constante. Porém, não há certeza de que os valores obtidos pela equação de Freundlich reproduzam fielmente a situação real em todo o período que antecede a saturação, por isso deve-se ter o cuidado em não extrapolar a equação para intervalos de concentrações não testados.

A isoterma de Lagmuir é expressa pelas Equações 10.4 e 10.5.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \tag{Equação 10.4}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \tag{Equação 10.5}$$

A constante $q_{m\acute{a}x}$ corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e , enquanto b é a constante relacionada à energia de adsorção. A Figura 10.6 mostra as configurações da isoterma de Langmuir na sua forma normal (equação 10.4) e linearizada (equação 10.5).

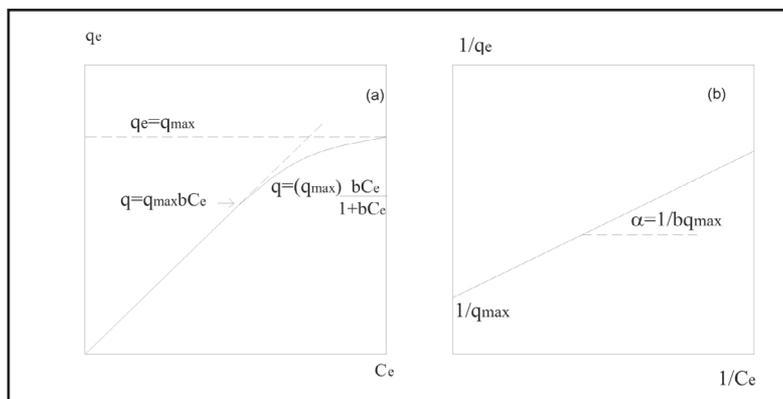


Figura 10.6 Isoterma de Langmuir (a) normal e (b) linearizada (MASSCHELEIN, 1992).

Embora empírica, a equação que geralmente melhor se ajusta aos dados experimentais no tratamento de água é a isoterma de Freundlich (MASSCHELEIN, 1992). A equação de Langmuir muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente quanto a equação de Freundlich. Os valores de $q_{e,máx}$ e b , determinados experimentalmente, muitas vezes não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície adsorvente (o modelo assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea), interações entre moléculas adsorvidas (todas as interações foram negligenciadas no desenvolvimento do modelo) e outros fatores (SNOEYINK, 1990).

Uma grande quantidade de dados pode ser colocada de forma concisa para a avaliação de carvões ativados por meio do desenho das isotermas Freundlich (Figura 10.7).

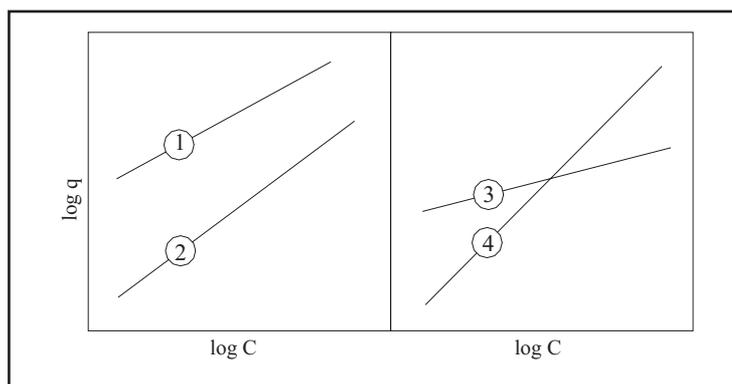


Figura 10.7 Esquemas de isotermas Freundlich (MASSCHELEIN, 1992).

Na Figura 10.7, o valor de q_e do carvão 1 é maior que o do carvão 2 para a faixa de concentrações estudadas (isoterma do carvão 2 abaixo da isoterma do carvão 1). Porém, em função da declividade, em concentrações elevadas, o carvão 2 produz melhor adsorção.

O carvão descrito pela isoterma com inclinação íngreme, o carvão 4, é geralmente mais adequado para operação em colunas ou filtros do que usado sob a forma de pó. Ao contrário, um carvão com baixo valor de $1/n$, como no caso do carvão 3 comparado ao carvão 4, revela menos dependência da concentração residual de equilíbrio e pode ser mais adequado para o tratamento em batelada, usando carvão ativado em pó.

Para a maioria dos carvões o valor de $1/n$ encontra-se entre 0,3 e 0,7. A adsorção de substâncias é considerada menos eficiente se n for menor do que 1,0 ou $1/n$ maior do que 1,0. A isoterma de adsorção de uma substância em um carvão pode ser usada para determinar a dosagem necessária para alcançar a concentração mínima desejada da substância (MASSCHELEIN, 1992).

Normalmente a isoterma de adsorção é determinada para um único composto, mas também pode ser determinada para misturas heterogêneas de compostos usando parâmetros tais como: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos dissolvidos (HOD), absorvância UV e fluorescência como uma medida da concentração total de substâncias que estão presentes. A mistura é tratada com um único composto na equação da isoterma (SNOEYINK, 1990).

Os compostos variam amplamente em sua afinidade pelos adsorventes; a forma da isoterma dependerá da quantidade relativa de compostos na mistura. Os compostos com maior afinidade pelo adsorvente podem ser removidos com pequenas dosagens e produzir grandes valores de q_e . Ao contrário, os compostos com pouca afinidade pelo adsorvente só podem ser removidos com grandes dosagens, produzindo valores relativamente baixos de q_e . Os compostos que não têm afinidade pelo adsorvente produzem uma isoterma vertical com baixos valores de C_e . Ao contrário das isotermas de um único soluto, a isoterma de uma mistura heterogênea de compostos será função da concentração inicial e da fração da mistura que é adsorvida (SNOEYINK, 1990).

No tratamento de água, a maioria dos compostos a serem adsorvidos está em solução com outros compostos que também têm afinidade pelo adsorvente. A quantidade de carvão ativado necessário para remover uma certa quantidade de um composto de interesse de uma mistura de

compostos que podem ser adsorvidos é maior do que se a adsorção ocorresse sem competição, porque parte da superfície do adsorvente é utilizada pelas substâncias competidoras.

A matéria orgânica naturalmente presente na água pode reduzir significativamente a capacidade de adsorção de microcontaminantes. Cook *et al.*, 2001 e Herzing *et al.*, 1977, por exemplo, atribuem a redução na capacidade de adsorção de MIB (metil isoborneol) e geosmina ao efeito da competição pelos sítios de adsorção no carvão devido à matéria orgânica presente na água.

Devido à competição, as substâncias presentes simultaneamente com o composto que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas. Pode até existir, algumas vezes, a eluição de um dado composto adsorvido (MASSCHELEIN, 1992). Lalezary *et al.* (1986) verificaram que a presença de coagulantes ou de residuais de cloro afeta significativamente o processo de adsorção, assim como o tempo e a intensidade da mistura com o carvão.

Alguns autores verificaram que, quando o carvão é adicionado na unidade de mistura rápida, a incorporação do carvão ativado em pó às partículas floculentas é um fator que pode reduzir a taxa de adsorção (SNOEYINK, 1990). A adição de carvão ativado em pó na captação tem a vantagem de fornecer um tempo de contato elevado, mas apresenta a desvantagem de adsorver outros compostos orgânicos que poderiam ser eventualmente removidos em seqüências de tratamentos que envolvem coagulação.

A capacidade máxima de adsorção é proporcional à área superficial dos poros acessíveis ao adsorvato. Um volume relativamente grande de microporos geralmente corresponde a uma grande área superficial e uma grande capacidade de adsorção de moléculas pequenas, enquanto que um grande volume de macroporos está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção de grandes moléculas. Um volume de poros em uma faixa intermediária (mesoporos) é considerado importante para o transporte rápido de adsorvatos para os poros pequenos (SNOEYINK, 1990).

A química da superfície do carvão ativado e as propriedades do adsorvato também podem afetar a adsorção. A capacidade de adsorção de uma molécula é função da sua afinidade com a água comparada à afinidade pelo adsorvente. Segundo Snoeyink (1990), a adsorção em Carvão Ativado Granular (CAG), por exemplo, geralmente aumenta com o decréscimo da solubilidade do adsorvato.

Segundo Masschelein (1992), o pH pode ter efeito significativo nas características da adsorção. Para muitos compostos poluentes na água, a capacidade adsorptiva aumenta com o decréscimo do valor do pH (WEBER Jr., 1972; RANDTKE e SNOEYINK, 1983). No caso de bases e ácidos orgânicos fracos, a afinidade pelo carvão ativado é função principalmente do pH. Quando o pH está em uma faixa na qual as moléculas estão sob a forma neutra, a capacidade de adsorção é relativamente alta. Entretanto, quando o pH está em uma faixa na qual as espécies estão ionizadas, a afinidade pela água é muito maior e a capacidade de adsorção do carvão ativado é muito baixa (SNOEYINK, 1990).

A composição inorgânica da água também pode ter um importante efeito no desempenho da adsorção. Substâncias inorgânicas tais como ferro, manganês e cálcio podem interferir na adsorção, se eles se depositarem na superfície do adsorvente. Um pré-tratamento para remover essas substâncias ou eliminar a supersaturação será necessário se elas estiverem presentes em grandes quantidades.

A temperatura afeta a taxa de adsorção e a concentração de equilíbrio. O efeito da temperatura está esquematizado na Figura 10.8. Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas, portanto a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura (WEBER JR., 1972). Entretanto, para curtos períodos de tempo, uma temperatura maior favorece a adsorção dos compostos (ver Figura 10.8).

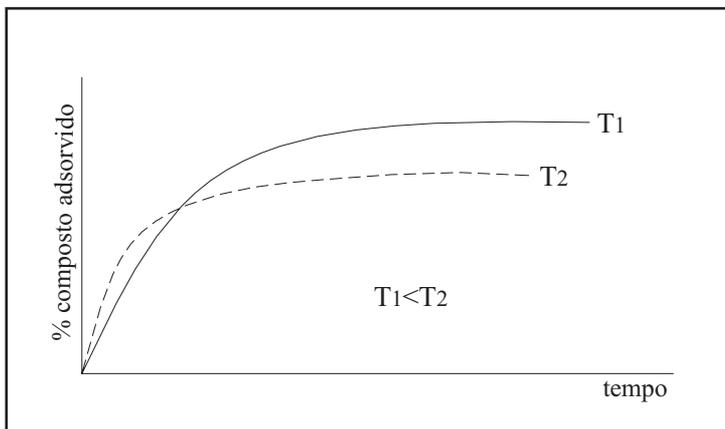


Figura 10.8 Esquema do efeito da temperatura (T) na adsorção (MASSCHELEIN, 1992).

Adsorção em Carvão Ativado Granular - CAG

O Carvão Ativado Granular-CAG é geralmente usado sob a forma de meios filtrantes em tanques ou filtros através dos quais a água permeia. Quando o CAG é utilizado no tratamento, a superfície dentro dos poros vai gradualmente sendo coberta com moléculas químicas, até que o carvão não seja capaz de adsorver novas moléculas. Nesse ponto, o carvão deve ser retirado, reativado ou substituído por um novo (BRADY, 1997).

Segundo Brady (1997), existem três opções básicas de localização do CAG no tratamento convencional de água, são elas: a pré-adsorção, onde o CAG é colocado antes da unidade de mistura rápida; a pós-adsorção, em que o CAG é implantado depois da filtração rápida; e a filtração/adsorção, que é um processo combinado de filtração e adsorção em CAG. A Figura 10.9 mostra um esquema dessas três opções de locação do CAG.

A opção mais usual é a pós-adsorção, em que a água já filtrada passa pelo CAG apenas para remover os compostos orgânicos dissolvidos.

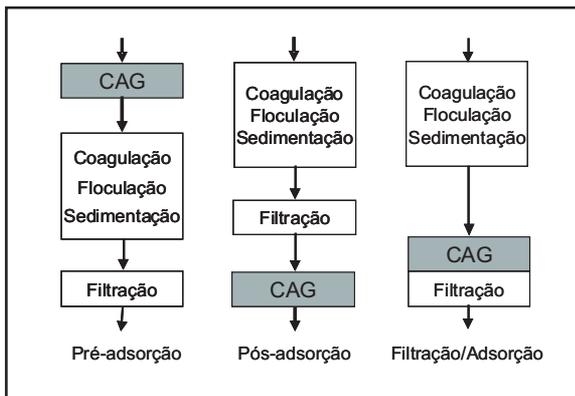


Figura 10.9 Opções de locação do CAG no tratamento de água (BRADY, 1997).

Características adicionais devem ser verificadas quando do uso de carvão ativado sob a forma granular, a saber: densidade e umidade do carvão; distribuição de tamanho dos grãos; tamanho efetivo; coeficiente de uniformidade; resistência à abrasão; parâmetros de projeto como taxa de filtração, expansão do meio filtrante e perda de carga; cinética de adsorção; e possibilidade de regeneração.

O tamanho efetivo das partículas do carvão é um fator importante

para determinação da duração das carreiras de filtração. A escolha do tamanho efetivo das partículas do carvão é efetuada com base na qualidade da água bruta, pré-tratamento.

Em geral, para um dado pré-tratamento da água bruta e uma dada taxa de filtração, maior tamanho efetivo permitirá carreiras de filtração mais longas, mas a taxa de adsorção será menor. O tamanho efetivo do CAG varia de 0,35 mm a 2,0 mm. O coeficiente de uniformidade para o CAG usado na filtração/adsorção deve ser menor do que o CAG usado como pós-adsorção. Um aspecto importante em relação ao coeficiente de uniformidade é a necessidade de manter o filtro estratificado quando é realizada a lavagem do meio granular, pois a mistura de grãos saturados e não saturados compromete a frente de adsorção (saturação) e, conseqüentemente, a eficiência da adsorção. A AWWA recomenda que o coeficiente de uniformidade não exceda 2,1 (AWWA, 2005a).

A regeneração do CAG envolve dois processos consecutivos: a dessorção da matéria aderida no carvão e a reativação, restaurando, ao máximo possível, a superfície interna e a estrutura dos poros do carvão. A regeneração do carvão pode ser biológica, química ou térmica.

A regeneração biológica ocorre sob condições aeróbias, nas quais as bactérias são capazes de mineralizar a matéria orgânica adsorvida no carvão. A regeneração química se dá por várias lavagens do carvão com soluções eluentes específicas para cada tipo de adsorvato. Normalmente não há necessidade de remover o carvão do filtro para realização desse procedimento. No método de regeneração térmica faz-se necessário à transferência do material granular para uma unidade de regeneração. De forma simplificada, pode-se dizer que, nessa unidade, a água e os orgânicos voláteis são evaporados, a matéria orgânica adsorvida é carbonizada, e o carvão é reativado (MASSCHELEIN, 1992; BRADY, 1997).

Moore *et al.* (2001) verificaram que o CAG reativado alcançou percentuais de remoção de carbono orgânico total mais elevados do que o CAG virgem, e foi reutilizado por seis ciclos sem comprometer a sua eficiência. Esses mesmos autores verificaram uma predominância de mesoporos no carvão reativado, enquanto esse carvão virgem apresentava em maioria microporos e poucos mesoporos, explicando a melhor eficiência do CAG regenerado.

Sabendo-se que o processo de adsorção é reversível, o destino final do carvão utilizado merece atenção. A exposição à percolação da água de chuva, por exemplo, através dos resíduos de CAG dispostos no solo

pode levar à lixiviação dos compostos adsorvidos e possivelmente à contaminação do solo e da água subterrânea. A melhor solução pode ser a destruição térmica dos compostos adsorvidos pela regeneração térmica ou combustão do CAG (SNOEYINK, 1990).

Adsorção em Carvão Ativado em Pó - CAP

A principal diferença do carvão ativado em pó para o carvão ativado granular é o tamanho das partículas do material. O CAP possui partículas com no máximo 100µm de tamanho (SNOEYINK, 1990). Normalmente, 65 a 95% do carvão ativado em pó disponível comercialmente passa na peneira 325 de abertura referente a 0,044mm (BRADY, 1997). A norma brasileira sobre carvão em pó, EB-2133 (ABNT, 1991a), indica que no mínimo 90% do carvão ativado em pó deve passar pela peneira 325.

O investimento inicial relativamente baixo e a flexibilidade na alteração da dosagem aplicada de acordo com as variações na qualidade da água são as principais vantagens do CAP em relação CAG. Porém, a impossibilidade de regeneração, a dificuldade de disposição do lodo e a própria remoção de suas partículas são desvantagens do CAP.

A aplicação do CAP normalmente está associada a situações emergenciais, devido a sua facilidade de implantação numa estação de tratamento já construída, como por exemplo, quando a água apresenta problemas de gosto e odor devidos à presença de algas, que tem ocorrência sazonal. Quando a presença de poluentes é contínua (ou seja, não é sazonal) ou apresenta-se em grandes concentrações, recomenda-se o uso do CAG.

O CAP é adicionado a água, misturado por um período de tempo, e depois removido juntamente com outras impurezas em suspensão. A adsorção do adsorvato ocorre enquanto o CAP está em contato com a água. O CAP é em geral facilmente adicionado ao processo de tratamento convencional e pode ser removido com o floco na descarga de lodo do decantador ou durante a lavagem do meio filtrante (BRADY, 1997).

O carvão ativado em pó pode ser adicionado em diferentes pontos de aplicação, como na captação, em tanques de contato na chegada de água bruta na estação, na unidade de mistura rápida ou na entrada dos filtros (Figura 10.10).

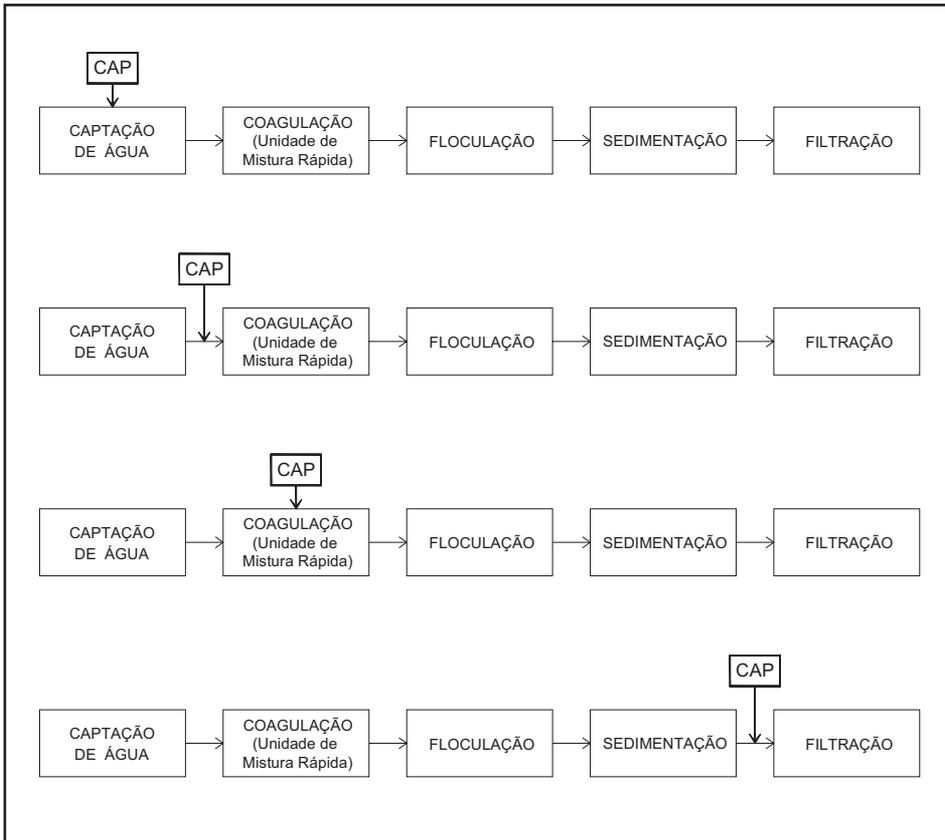


Figura 10.10 Pontos de aplicação do CAP no tratamento convencional:
(a) na captação - início da adutora de água bruta, (b) na chegada de água bruta na estação, (c) na unidade de mistura rápida e (d) na entrada dos filtros (SNOEYINK, 1990).

Todos os pontos de aplicação oferecem vantagens e desvantagens, sendo necessária uma avaliação com base em alguns critérios para sua escolha: mistura eficiente; tempo de contato suficiente para garantir a adsorção dos contaminantes; interferência mínima com os demais produtos químicos utilizados no tratamento; e nenhuma alteração prejudicial à qualidade final da água (SNOEYINK, 1990).

A adição do CAP na captação tem a vantagem de favorecer um longo tempo de contato, mas em geral todos os pontos de aplicação antes da unidade de mistura rápida levam a um consumo maior de carvão, pois algumas impurezas que poderiam ser removidas pela coagulação, floculação e sedimentação poderão ser adsorvidas no carvão (competição

com o adsorvato de interesse). A aplicação do CAP na mistura rápida favorece uma excelente mistura e um tempo de contato razoável com a água a ser tratada, contudo há possibilidade de interferência do coagulante no processo de adsorção. Quando o CAP é adicionado antes dos filtros há um uso mais eficiente do carvão uma vez que a competição entre o adsorvato de interesse e demais impurezas é minimizada, entretanto pode haver passagem do carvão através do meio filtrante, comprometendo a qualidade da água filtrada, e/ou sobrecarga de sólidos no filtro, reduzindo a duração da carreira de filtração.

Equipamentos de “jarteste” podem ser utilizados para determinar a dosagem de CAP necessária para alcançar a remoção desejada de um dado composto no tratamento de água. Além disso, a dosagem mínima de CAP pode ser estimada pela Equação 10.6, na qual q_e é calculada a partir do residual desejado C_e e das constantes experimentais K e n obtidas com base na isoterma de Freundlich.

$$\text{dosagem}(\text{CAP})_{\min} (\text{g/L}) = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} \frac{(\text{mg/L})}{(\text{mg/g})} \quad (\text{Equação 10.6})$$

Na Equação 10.6, C_0 é a concentração inicial da substância a ser adsorvida, os demais parâmetros já foram definidos. Importante observar que no uso dessa equação não se considera o efeito de competição entre a substância de interesse e outras impurezas presentes na água. Por essa razão, essa concentração é considerada a dosagem mínima.

Os resíduos de CAP, assim como os de CAG, podem estar sujeitos a problemas de lixiviação dos compostos adsorvidos se forem dispostos sobre o solo. Além disso, problemas estéticos associados à cor preta do lodo são observados quando os resíduos são descarregados em corpos receptores de água (SNOEYINK, 1990).

Uso de Carvão Ativado na Remoção de Cianotoxinas

A experiência internacional

Os trabalhos que envolvem a adsorção em carvão ativado indicam que tanto o CAP quanto o CAG são eficientes na remoção de diferentes toxinas de cianobactérias. A utilização do carvão ativado no tratamento de água tem apresentado elevados níveis de remoção e até mesmo a

remoção total de cianotoxinas, quando empregado isoladamente ou de forma complementar ao tratamento convencional. Cabe ressaltar que a maioria dos estudos que envolvem a remoção cianotoxinas da água por carvão ativado foi realizada para as microcistinas e que há poucos estudos a respeito das saxitoxinas e outras cianotoxinas.

Vários autores (KEIJOLA *et al.* (1988); HIMBERG *et al.*, 1989; HART *et al.*, 1998; CHOW *et al.*, 1999, entre outros) destacam que as seqüências de tratamento de água que envolvem coagulação química, entre elas o tratamento convencional (coagulação-floculação-sedimentação-filtração) não são efetivos na remoção das cianotoxinas dissolvidas (cianotoxinas extracelulares), apesar de serem eficientes na remoção de células viáveis de cianobactérias (cianotoxina intracelular). Entretanto, esses autores verificaram que os processos de tratamento que envolvem a filtração com carvão ativado e a ozonização foram os mais efetivos na remoção dessas toxinas.

Keijola *et al.* (1988), utilizando filtros de CAG em escala de laboratório, relatam a completa remoção de hepatotoxinas produzidas por espécies dos gêneros *Microcystis* e *Oscillatoria* e que a remoção da neurotoxina anatoxina-a, produzida pela *Anabaena flos-aquae*, foi acima de 90%. Esses mesmos autores realizaram experimentos adicionando CAP na etapa de coagulação. Os melhores resultados de remoção de microcistinas (>90%) foram obtidos quando a dosagem de CAP foi de 20 mg/L. Dosagens de 100 e 200 mg/L de carvão removeram completamente as toxinas. Nesses experimentos em escala piloto, a concentração inicial da toxina era de 50 µg/L, a partir de floração fresca. Quando se utilizou material congelado, a concentração inicial de toxinas era de 15 µg/L.

A partir de dados obtidos em experimentos em escala piloto, Falconer *et al.* (1989) relatam que o carvão ativado, tanto em pó quanto granular, foi capaz de remover totalmente as toxinas liberadas a partir de florações de *Microcystis aeruginosa* e *Anabaena circinalis*. Também removeu os odores associados à floração dessas cianobactérias e melhorou o sabor da água. Por outro lado, Bruchet *et al.* (1998), em testes com águas naturais, verificaram remoções entre 49 e 63% de microscitina-LR por meio da adsorção em CAG, e esses valores baixos de remoção são explicados pela presença de 5,0 a 6,5 mg/L de carbono orgânico dissolvido nas águas testadas. Esses trabalhos não indicam, contudo, as concentrações iniciais presentes na água avaliada.

A adsorção de microcistina-LR por oito diferentes CAPs foi avaliada por Donati *et al.* (1994). A concentração inicial de microcistina-LR usada

para determinação de todas as isotermas de adsorção foi de 2,5 mg/L. Os resultados obtidos por esses autores mostram que os dois carvões de madeira avaliados foram claramente os mais efetivos, adsorvendo 280 e 220 mg de microcistina LR/mg de carvão. Os três CAPs a base de hulha, apesar de, entre os carvões estudados, apresentarem os resultados mais próximos aos CAPs mais efetivos, só adsorveram entre 70 e 116 µg de microcistina LR/mg de carvão. Os carvões menos efetivos foram os dois derivados do coco, adsorvendo 40 e 20 µg de microcistina LR/mg e o carvão produzido a partir de turfa, que também só adsorveu 20 µg de microcistina LR/mg. Os autores destacam que as diferenças nas capacidades adsorptivas se devem ao volume de mesoporos em cada carvão. Para os carvões de madeira, os mais efetivos, os volumes de mesoporos eram de 0,49 e 0,27 cm³/g, enquanto para os carvões menos efetivos os valores variaram de 0,19 a 0,02 cm³/g.

Segundo Donati *et al.* (1994), o carvão de madeira possui grande volume de microporos e mesoporos, o carvão a base de coco e turfa têm baixo volume de mesoporos e o carvão feito de hulha está nesse intervalo. O carvão ativado derivado da madeira tem um sistema de poros aproximadamente paralelos, enquanto que o carvão de hulha possui uma rede aleatória de poros. A diferença na estrutura e distribuição dos poros resulta em diferentes propriedades de adsorção. Entretanto, um carvão de hulha pode possuir um volume de microporos e mesoporos relativamente alto quando comparado a um outro carvão a base de hulha em função do modo de ativação. Assim a estrutura interna do carvão e sua distribuição de poros dependem tanto do material de fabricação quanto do modo de ativação.

Nos estudos de Donati *et al.* (1994), não foi observada correlação entre a área superficial BET, ou o número de iodo, com a capacidade de cada carvão adsorver a microcistina-LR, o que sugere que nenhum dos dois parâmetros é útil na avaliação da capacidade do carvão adsorver a microcistina-LR. Embora o número de fenol tenha mostrado uma tendência similar à adsorção da microcistina-LR, uma clara correlação também não foi evidente.

O tamanho relativo da molécula de microcistina-LR e dos poros de carvão parece ser o fator dominante na adsorção dessa toxina. Contudo, outros fatores como a carga e a natureza dos grupos funcionais do adsorvato são também conhecidas por influenciar o processo de adsorção (DONATI *et al.*, 1994).

Segundo Pendleton *et al.* (2001), todos os processos de tratamento

de água envolvem adsorção competitiva entre o adsorvato de interesse e muitas outras espécies dissolvidas. O efeito competitivo da matéria orgânica natural no carvão ativado provoca uma redução na capacidade de adsorção do carvão pela microcistina-LR (LAMBERT *et al.*, 1996).

Nos experimentos de Donati *et al.* (1994), a competição fica clara quando são comparados os resultados obtidos quando a microcistina era dissolvida em água Milli-Q e em água do rio Murray (Austrália). Para microcistina dissolvida em água Milli-Q, esses autores relatam que para dosagens de 10 mg/L de um carvão de madeira e de 30 mg/L para um outro a base de hulha, a remoção de microcistina-LR, após 3h, foi de 58% e 33%, respectivamente. Quando a microcistina foi dissolvida na água do rio, para as mesmas dosagens de carvão, os resultados de remoção foram 37% para o carvão de madeira e 19% para o fabricado a partir da hulha. O decréscimo na taxa de adsorção de microcistina-LR na água do rio comparada a água Milli-Q deve-se à competição com os orgânicos naturais pelos sítios de adsorção.

Lambert *et al.* (1996) utilizaram duas estações de tratamento de água (ETAs) envolvendo tratamento convencional com carvão ativado para avaliar a remoção de microcistina em escala real. Uma ETA era dotada de filtração em CAG e a outra utilizava CAP no processo. Os autores destacam que ambas as ETAs não foram capazes de remover totalmente a microcistina-LR, apresentando concentrações residuais facilmente detectáveis na água tratada. Esses autores verificaram ainda que o maior percentual de remoção foi obtido quanto maior era a concentração da toxina presente na água bruta.

Nessas instalações de tratamento, a filtração com CAG e aplicação de CAP promoveu a redução de mais de 80% da concentração de microcistinas presente na água bruta, exceto quando os níveis de toxinas na água bruta estavam abaixo de 0,5 µg/L (LAMBERT *et al.*, 1996).

Segundo Pendleton *et al.* (2001), para a adsorção de microcistina-LR, é importante considerar, primeiro, que a microcistina-LR é uma molécula grande (cerca de 1 KDa) e, segundo, que ela é um agregado de aminoácidos complexo apresentando características hidrofóbicas em solução aquosa. Conseqüentemente, a correta seleção do carvão ativado para remoção da microcistina-LR de uma solução aquosa, antes de qualquer medida de adsorção, requer uma avaliação dessas duas propriedades, combinadas a um conhecimento detalhado das propriedades físicas do adsorvente e da sua superfície química.

Ainda segundo Pendleton *et al.* (2001), a superfície e o volume inicial

de microporos não influenciaram na quantidade de microcistina-LR adsorvida de uma solução aquosa. Entretanto, para alcançar a remoção efetiva de microcistina-LR de uma solução aquosa, a combinação dos volumes de microporos secundários e mesoporos deve ser considerada como o principal critério para a seleção do adsorvente. Conclusão similar à obtida por Donati *et al.* (1994).

Cook e Newcombe (2002) avaliaram a eficiência de dois CAPs, carvão A (de madeira, ativado quimicamente) e o carvão B (de hulha, ativado a vapor), na remoção de quatro variantes de microcistinas. A facilidade de remoção, independentemente do carvão avaliado, foi maior para a microcistina-RR, seguido da microcistina-YR e da microcistina-LR. A microcistina-LA foi a variante mais difícil de ser removida, como pode ser observados na Figura 10.11. Esse resultado sugere que é necessário o conhecimento das variantes presentes na água bruta para determinar de maneira apropriada à dosagem de CAP que garanta o sucesso do tratamento da água.

Os autores desse trabalho sugerem ainda que as diferenças na adsorção são provavelmente devido à conformação ou ao tamanho das moléculas de microcistina na solução e a interação entre a molécula da toxina e a superfície do carvão ativado. Como esses fatores afetam a adsorção deve estar relacionado aos grupamentos funcionais que caracterizam cada dessas variantes da microcistina. Na Figura 10.11, observa-se que o carvão B, de hulha, foi mais eficiente que o carvão A, de madeira, na remoção de todas as variantes e, além disso, o carvão A parece ser mais sensível às diferenças dos grupos funcionais das variantes de microcistinas (valor muito baixo de remoção de m-LA). Importante mencionar que o comportamento dos carvões no trabalho de Cook e Newcombe (2002) foi diferente do relatado por Donati *et al.* (1994), no qual os carvões de madeira foram os que apresentaram maior capacidade adsorptiva de microcistina LR.

Conforme já mencionado, há uma predominância dos estudos envolvendo os processos de tratamento de água por carvão ativado para a remoção de microcistinas e uma carência em relação a outras cianotoxinas.

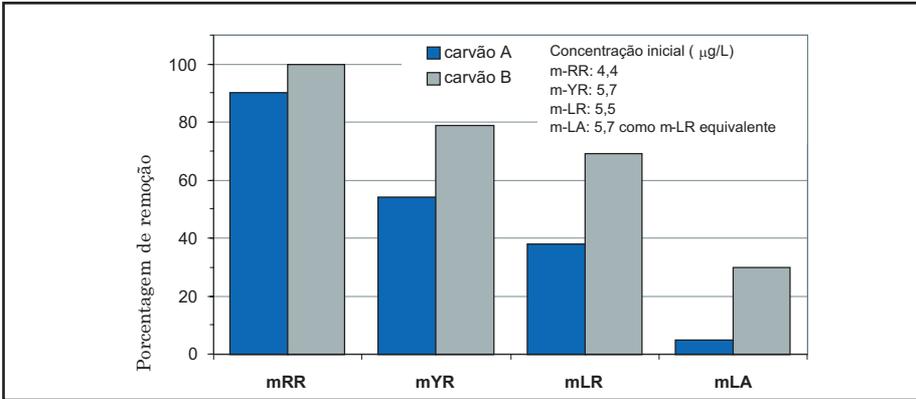


Figura 10.11 Percentagem de remoção de quatro variantes de microcistinas para o carvão A e o carvão B (COOK e NEWCOMBE, 2002).

Newcombe e Nicholson (2002) estudaram várias opções de tratamento para remoção de saxitoxinas. Segundo esses autores, tanto o carvão ativado em pó quanto o granular foram capazes de remover diferentes variantes de saxitoxinas. Como mostra a Figura 10.12, os autores avaliaram a remoção de uma mistura de cinco variantes de saxitoxinas por cinco diferentes carvões ativados em pó (AC1, AC2, AC3, AC4 e AC5) e um carvão ativado granular.

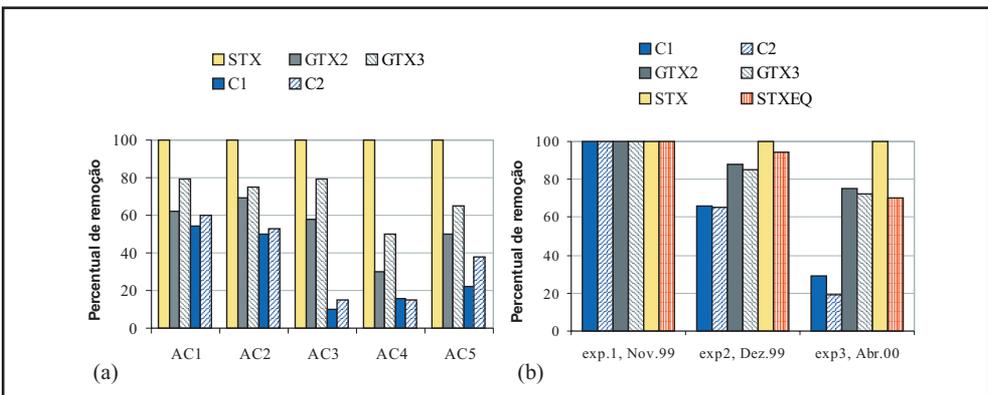


Figura 10.12 Percentual de remoção: (a) saxitoxinas por cinco CAPs e (b) saxitoxinas por CAG durante seis meses de investigação (NEWCOMBE e NICHOLSON, 2002).

Na Figura 10.12(a) são apresentados os resultados de remoção para os cinco carvões ativados em pó. Nos experimentos foram utilizados um tempo de contato de 1h e uma dosagem de carvão de 30 mg/L. Entretanto, não há a informação de qual era a concentração inicial dessas toxinas na água. A adsorção dos compostos decresce como: STX>GTX>C-toxina. O tamanho das moléculas desses compostos segue uma tendência contrária, STX<GTX<C, e provavelmente o tamanho do composto, o volume e distribuição dos poros no carvão ativado representam um importante papel na adsorção.

A Figura 10.12(b) mostra os resultados de remoção de saxitoxinas pelo CAG, com características do carvão AC1, durante seis meses de investigação em laboratório (experimento 1: Novembro de 1999, experimento 2: Dezembro de 1999 e experimento 3: Abril de 2000). Após seis meses de utilização a remoção global foi de aproximadamente 70%, considerada ainda satisfatória, ou seja, o carvão ainda não se apresentava saturado.

Diferentemente de Donati *et al.* (1994), que verificaram correlação entre os melhores resultados na remoção de microcistinas para os carvões com maior quantidade de mesoporos, Newcombe e Nicholson (2004) relatam que carvões microporosos, tais como carvões a base de hulha e casca de coco são mais recomendados no que diz respeito à adsorção de saxitoxinas (STX e GTX), tanto na forma de CAP como CAG.

Hoeger *et al.* (2004) avaliaram a remoção de células de *M. aeruginosa*, *A. circinalis* e *C. raciborskii* e respectivas toxinas, microcistinas, saxitoxinas e cilindrospermopsinas, em duas estações de tratamento de água, onde havia aplicação opcional de PAC. A remoção de saxitoxinas foi de 40% para floculação e 60% para floculação/filtração, onde concentrações dessa toxina dissolvida na água bruta eram de 15 e 17 µg/L, respectivamente.

Em experimentos em escala de laboratório, Orr *et al.* (2004) avaliaram a remoção de saxitoxinas por ozônio, CAG e peróxido de hidrogênio. Extratos de saxitoxinas obtidos da *A. circinalis* foram adicionados à água de um reservatório para se obter uma concentração de 30 µg/L (STX equivalente). Uma coluna foi preenchida com CAG para promover um tempo de contato de leito vazio de 15 minutos. O CAG removeu completamente as saxitoxinas mais potentes, STX, dc-STX, GTX-2/3, além da menos potente das variantes, a GTX-5. Remoção de 94 a 100% foi obtida para a variante que se acreditou ser a dcGTX-2/3 no cromatograma. Entretanto, o CAG apresentou eficiência entre 56%

e 74% para as C-toxinas, sendo mais efetivo (74%) na ausência de ozônio. Importante destacar que os percentuais de remoção indicados pelos autores baseiam não em concentrações de cada variante de saxitoxinas e sim nas áreas dos picos do cromatograma.

Como Jones e Negri (1997) mostraram que a saxitoxina mais potente, dcGTX, deriva espontaneamente da C-toxina em pH neutro e em água sob condições não estéreis, condições em que foram realizados os experimentos de Orr et al. (2004), sugere-se que o processo de tratamento precisa ser otimizado para a completa remoção do residual das C-toxinas, ou permitir a degradação natural das C-toxinas e dcGTXs. Isso pode ser alcançado com o aumento do tempo de contato no leito do carvão ou pela seleção de um carvão diferente (ORR et al., 2004).

A Experiência Brasileira e a Contribuição do PROSAB

Não são muitos os trabalhos publicados no Brasil que abordam o uso do CAP e do CAG no tratamento de água para consumo humano. No que se refere à remoção de compostos oriundos da lise de microalgas e cianobactérias, há alguns poucos estudos sobre o uso de carvão ativado para remoção de gosto e odor associado à presença de MIB e geosmina e mais recentemente trabalhos voltados para remoção de cianotoxinas. Esses últimos praticamente todos envolvem resultados de pesquisas desenvolvidas no escopo do Edital 4 do Prosab.

No Prosab 4, cinco instituições de ensino e pesquisa desenvolveram experimentos no tema remoção de cianotoxinas em carvão ativado, foram elas: o Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da USP (DHS-EESC/USP), o Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB (ENC/UnB), o Departamento de Engenharia Civil da UNESP – Ilha Solteira (DEC/UNESP), o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (DESA/UFMG) e o Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH/UFRGS).

Todas as instituições trabalharam tendo como objetivo geral avaliar a capacidade adsortiva de carvões ativados produzidos no Brasil com relação à remoção de dois grupos de cianotoxinas, as microcistinas e as saxitoxinas. A maioria dos experimentos foi voltada para a avaliação do carvão ativado em pó, CAP, pelo seu maior uso no Brasil, porém experimentos também foram realizados com a utilização de filtros de

carvão ativado granular, CAG, complementando a dupla filtração em pedregulho e areia e a filtração lenta.

Nesse capítulo são apresentados as metodologias e resultados relativos à avaliação de diferentes CAP. De um modo geral tanto a metodologia como os resultados são apresentados de forma detalhada para que possam ser reproduzidos nas companhias de saneamento em situações específicas de uso do CAP. Já os resultados obtidos pela EESC/USP e pelo DEC/UNESP com o uso do CAG, para melhor compreensão dos mesmos, serão, respectivamente, apresentados nos Capítulos 6 e 7, juntamente com os resultados das seqüências de tratamento a que estão associados.

Desenvolvimento experimental

Para determinar a capacidade adsortiva de cada amostra de CAP avaliada, foram obtidos dados de remoção de cianotoxinas e traçadas isotermas de adsorção. Para tal foi utilizada a metodologia proposta pela norma D3860-98 da American Society for Testing and Materials - ASTM (2000). A Figura 10.13 mostra um esquema do procedimento para os experimentos de determinação da capacidade adsortiva dos carvões. Essa metodologia foi utilizada por todas as instituições que estudaram carvão ativado.

Basicamente o experimento consiste em adicionar dosagens crescentes de CAP em água contendo a cianotoxina dissolvida em estudo. Após um tempo “t” de contato, em que o carvão adicionado deve ser mantido em suspensão homogênea, o carvão é separado por meio de filtração em membrana (0,45 μm ou 0,22 μm) para total separação do carvão. Na água filtrada é então determinada a concentração residual (Ce) da ciantoxina ou do adsorvato em estudo.

No caso dos experimentos realizados no Prosab, a água de estudo era preparada diluindo-se extratos oriundos da lise de células cultivadas de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* produtoras, respectivamente, de microcistinas e saxitoxinas.

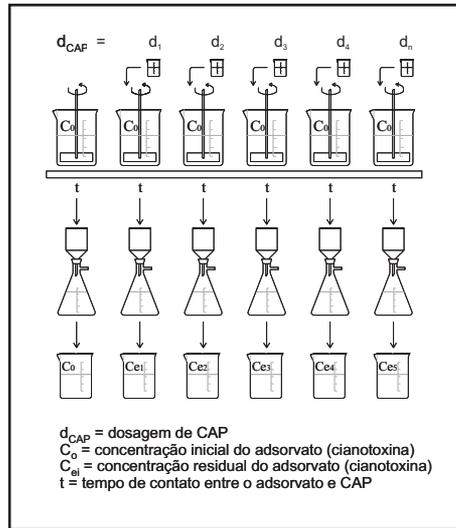


Figura 10.13 Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para determinação da capacidade adsorptiva dos CAPs.

O tempo de contato recomendado pela ASTM (2000) é de 2 horas, entretanto esse tempo pode ser distinto, considerando-se o tempo disponível para efetiva adsorção da no sistema de tratamento, o que, por sua vez, depende do ponto de adição do CAP (ver Figura 10.10), como discutido no item sobre ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ –CAP.

De posse das informações das dosagens de CAP (D_i) utilizadas, expressa em mg/L, e das concentrações inicial (C_o) e residuais (C_{ei}) de cianotoxina, expressas em $\mu\text{g/L}$, para cada dosagem, se extrai a massa de cianotoxina adsorvida por unidade de carvão ativado (q_{ei} , em μg de cianotoxina/mg de CAP), conforme a Equação 10.7.

$$q_{ei} = \frac{C_o - C_e}{d_{CAPi}} \quad \text{(Equação 10.7)}$$

A partir dos resultados obtidos podem então ser traçadas as isotermas tanto para o modelo de Freundlich, como para o modelo de Langmuir. Importante lembrar que a partir da comparação de isotermas de diferentes CAPs é possível identificar o CAP mais apropriado para uma determinada água e uma determinada cianotoxina.

Para construção da isoterma de Freundlich, calculam-se os

logaritmos da concentração residual (C_{ei}) e da massa de cianotoxina por unidade de carvão (q_{ei}). Com base na equação linearizada da isoterma de Freundlich (Equação 10.3), na abscissa do gráfico lança-se o valor do logaritmo da concentração residual de cianotoxina, $\log C_{ei}$, e na ordenada, logaritmo de q_e (Figura 10.14).

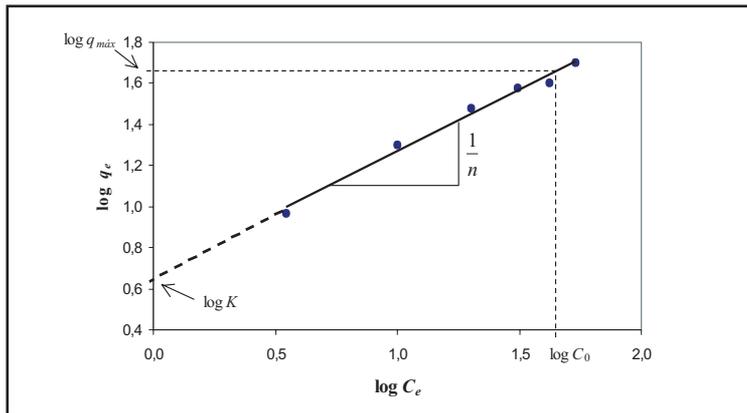


Figura 10.14 Exemplo de uma isoterma de adsorção segundo a equação de Freundlich.

A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado, $q_{e,max}$, é o valor de q_e correspondente à concentração inicial no eixo das concentrações residuais de equilíbrio (C_e). Sendo assim é possível obter o $q_{e,max}$ ao se traçar uma linha vertical reta do ponto $\log C_0$ na abscissa até a interseção com a isoterma, e depois fazer a leitura correspondente a esse ponto na ordenada ($q_{e,max}$).

A partir da Figura 10.14, que representa a Equação 10.3, da inclinação da reta obtém-se o valor de $1/n$, e, do ponto onde o $\log C_e$ é nulo, obtém-se o valor do $\log K$. As constantes K e n fornecem informações do processo de adsorção.

Conforme relatado por Masschelein (1992), os dados experimentais de adsorção em fase líquida são mais bem ajustados à isoterma de Freundlich. E esse é também o modelo de isoterma adotado pela norma D3860-98 da ASTM (2000). Contudo, a partir dos mesmos dados, também é possível verificar a aderência (ajuste) dos dados experimentais à isoterma de Langmuir.

A isoterma de Langmuir pode ser construída a partir da sua equação linearizada (Equação 10.5) traçando-se um gráfico, onde os valores da abscissa correspondem $1/C_e$ e os da ordenada a $1/q_e$ (Figura 10.15).

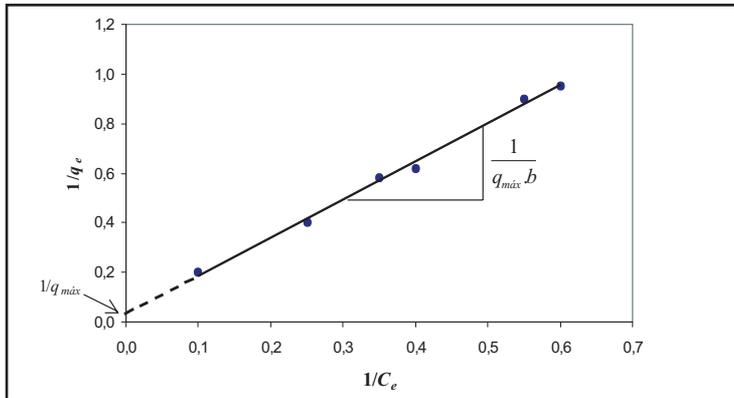


Figura 10.15 Exemplo de uma isoterma de adsorção segundo a equação de Langmuir.

A capacidade adsorptiva máxima pode então ser obtida pelo inverso do ponto na ordenada da reta da qual a abscissa é nula.

Para permitir uma melhor interpretação dos dados relativos às isotermas, cada amostra de carvão ativado foi caracterizada em relação a vários parâmetros, a saber:

- Número de iodo (NI);
- Índice de azul de metileno (IAM);
- Superfície BET e distribuição de tamanho dos poros;
- Densidade;
- Distribuição granulométrica.

Foram também tiradas fotografias em microscópio eletrônico varredura (MEV) para observar a superfície dos carvões. Nos itens que se seguem os métodos utilizados para determinação de alguns desses parâmetros são descritos.

Determinação do número de iodo (NI)

A molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido a seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27 nm) permitindo a penetração em microporos, os quais possuem diâmetros menores que 2 nm (BAÇAOUI *et al.*, 2001). Dessa forma, o número de iodo é muitas vezes usado como um índice representativo da quantidade de microporos presentes na amostra de carvão.

A determinação do número de iodo foi realizada de acordo com a norma MB-3410 (NBR-12073) da ABNT (1991b) para ensaios com carvão

ativado em pó. O método baseia-se na obtenção da quantidade de iodo removida por meio da adsorção no carvão ativado em pó. A quantidade de iodo adsorvida é obtida a partir da medida do residual de iodo após um determinado tempo de contato com o carvão ativado. O iodo residual é determinado por meio de titulação com uma solução de tiosulfato de sódio e auxílio de uma solução indicadora de amido.

Determinação do índice de azul de metileno (IAM)

A molécula de azul de metileno possui no mínimo 0,8 nm de seção transversal, e estima-se que, para que essa molécula possa penetrar e adsorver, o diâmetro do poro do carvão tenha no mínimo 1,3 nm (BAÇAUI *et al.*, 2001). Com isso, microporos de maior dimensão seriam capazes de adsorver as moléculas de azul de metileno, mas essas moléculas são, em sua maioria, facilmente adsorvidas em mesoporos (YENISOY-KARAKAS *et al.*, 2004). Dessa forma, a mesoporosidade do carvão ativado pode ser avaliada pela adsorção do azul de metileno.

A determinação do índice de azul de metileno do carvão ativado em pó baseou-se na norma japonesa (*Japanese Industrial Standard*) JIS K 1474 (1991) para testes com carvão ativado.

O ensaio para determinar o índice de azul de metileno do carvão ativado consiste em adicionar uma solução de azul de metileno com concentração conhecida a uma massa específica de carvão ativado e mantê-la sob agitação por um dado tempo. Após esse tempo de contato, o material é filtrado e procede-se à medida do residual de azul de metileno na solução por meio da leitura da absorbância a 665 nm em espectrofotômetro. A concentração de azul de metileno é determinada utilizando-se uma curva de calibração.

Determinação da área superficial BET e da distribuição de tamanho dos poros

A adsorção de gases apresenta-se como uma técnica utilizada para caracterizar os principais parâmetros de porosidade de um sólido, que são a área superficial e a distribuição de tamanho de poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K permite a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa (ver Figuras 10.1 e 10.3), das quais se podem extrair informações como a área superficial, volume dos poros e distribuição do tamanho dos poros (YENISOY-KARAKAS *et al.*, 2004; TEIXEIRA, 2001). Quando um sólido finamente dividido é

colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial deste gás e um aumento na massa do sólido.

A análise da área superficial BET e da distribuição de tamanho dos poros das amostras de carvão necessita de equipamentos específico, a exemplo do *Autosorb* (Quantachrome Corporation), que se baseia na técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K.

Resultados obtidos no Prosab

Onze amostras de carvões em pó, preparados a partir de diferentes matérias primas, foram avaliadas. Essas amostras foram cedidas por diferentes fabricantes brasileiros, representando um largo espectro da produção nacional.

Das onze amostras analisadas, sete eram de origem vegetal, mais comumente produzido no Brasil, 3 eram de origem mineral, e 1 de origem animal. Esse espectro cobriu uma gama de 5 matérias primas distintas.

Tabela 10.2 Valores de Número de iodo determinados para os diferentes carvões avaliados

Matéria Prima Especificação	Número de Iodo (mg/g)			
	EESC/USP	ENC/UnB	DESA/UFGM	IPH/UFRGS
VEG 1	770 ± 3	749 ± 14		921 ± 5
VEG 2		759 ± 25		832 ± 39
VEG 3	1019 ± 0		921 ± 11	863 ± 11
VEG 4	621 ± 2		754 ± 5	
VEG 5			824 ± 3	
VEG 6	765 ± 4			
VEG 7	936 ± 4	592 ± 58		
ANI 1	12 ± 0	93 ± 13	138 ± 0	98 ± 8
MIN 1			105 ± 2	
MIN 2		75 ± 0		
MIN 3				619 ± 1
TOTAL = 11	6	5	5	5

Legenda: VEG – Carvão ativado preparado a partir de matéria prima de origem vegetal
ANI – Carvão ativado preparado a partir de matéria prima de origem animal
MIN – Carvão ativado preparado a partir de matéria prima de origem mineral

As Tabelas 10.2, 10.3, 10.4 apresentam os resultados da caracterização quanto aos parâmetros número de iodo, índice de azul de metileno e superfície BET e distribuição de tamanho dos poros, respectivamente. Nem todos os parâmetros foram determinados para todas as amostras em função da disponibilidade de equipamentos nas diferentes instituições.

Dos valores apresentados na Tabela 10.2, observa-se que os carvões ativados produzidos a partir de matéria prima vegetal apresentam, em

geral, um número de iodo (NI) mais elevado que os demais, atendendo o valor mínimo indicado pela EB-2133 (ABNT, 1991a). Comportamento similar é observado com relação aos valores de índice de azul de metileno (IAM) apresentados na Tabela 10.3, ou seja, os carvões de origem vegetal apresentam também maiores valores de IAM.

Tabela 10.3 Valores do Índice de azul de metileno determinados para os diferentes carvões avaliados

Matéria Prima Especificação	Índice de Azul de Metileno (mg/g)	
	EESC/USP	ENC/UnB
VEG 1	133 ± 4	124 ± 27
VEG 2		120 ± 2
VEG 3	171 ± 5	
VEG 4	98 ± 3	
VEG 6	116 ± 3	
VEG 7	54 ± 2	103 ± 1
ANI 1	16 ± 1	50 ± 5
MIN 2		37 ± 1

Comparando os valores do número de iodo com os valores do índice de azul de metileno para os carvões analisados (ver Tabelas 10.2 e 10.3 e Figura 10.16), verifica-se a similaridade de comportamento entre o número de iodo e o índice de azul de metileno, ou seja, quando o valor do NI aumentou, comparando-se um CAP com outro, o IAM também aumentou. Um estudo de correlação entre esses valores revela um coeficiente de correlação praticamente igual a 1 (um), sugerindo que para o caso dos carvões avaliados esses índices não provêm informações complementares.

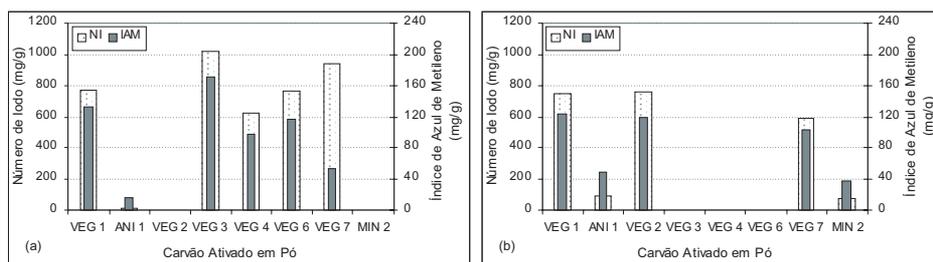


Figura 10.16 Comparação entre os valores do número de iodo e índice de azul de metileno para os carvões estudados, obtidos (a) pela EESC/USP e (b) ENC/UnB.

Tabela 10.4 Superfície BET e distribuição de tamanho dos poros

Matéria Prima Especificação	Sup. BET(*) (m ² /g)	Volume (cm ³ /g) - distribuição % do volume dos poros			
		Microporos secundários	Microporos total	Mesoporos	Macroporos
VEG 1	740 ⁽¹⁾	0,21 – 22%	0,68 - 71%	0,19 - 20%	0,08 – 9%
ANI 1	128 ⁽¹⁾ 122 ⁽²⁾	0,02 – 5%	0,07 - 16% 0,13 - 40%	0,20 - 50% 0,16 - 50%	0,14 – 34% 0,03 – 10%
VEG 2	722 ⁽¹⁾	0,15 – 22%	0,51 - 73%	0,15 - 22%	0,03 – 5%
VEG 3	821 ⁽³⁾ 945 ⁽²⁾	0,30 – 55%	0,46 - 84% 0,33 - 62%	0,09 - 16% 0,04 - 6%	-- 0,20 – 32%
VEG 4	774 ⁽²⁾		0,30 - 61%	0,04 - 7%	0,12 – 32%
VEG 5	823 ⁽²⁾		0,38 - 58%	0,07 - 11%	0,22 – 31%
MIN 1	2,5 ⁽²⁾		0,003 - 50%	0,001 - 25%	0,001 - 25%
VEG 7	631 ⁽¹⁾	0,16 – 24%	0,57 - 83%	0,10 - 14%	0,02 – 3%
MIN 2	82 ⁽¹⁾	0,02 – 13%	0,05 - 33%	0,05 - 33%	0,05-34%

(*) Dados obtidos por: (1) ENC/UnB; (2) DESA/UFGM; (3) EESC/USP

Analisando-se a Tabela 10.4, é possível observar que percentualmente o volume de microporos varia na faixa de 58 a 84% do volume total de poros no caso dos carvões fabricados a partir de matéria prima vegetal, enquanto no caso dos carvões de origem mineral e animal a faixa de variação foi de 16 a 50%. Apesar dessas diferenças percentuais, é possível verificar que em termos de volume absoluto, alguns carvões de origem não vegetal apresentam volumes de mesoporos bastante elevados e comparáveis aos carvões de origem vegetal. Essa característica é importante na remoção de moléculas de maior tamanho.

Comparando as características obtidas por diferentes instituições participantes do Prosab para um carvão de um determinado fabricante, observa-se que, embora da mesma ordem de grandeza, os valores absolutos não são similares. Tomando como exemplo os valores de número de iodo dos CAPs VEG 1 e VEG 3, observa-se que há diferenças nos valores de até 172 mg/g e 156 mg/g, respectivamente. Essa diferença de valores está associada, entre outros fatores, ao lote do produto.

O conhecimento e o controle das características dos carvões são de fundamental importância para garantir a eficiência de remoção do mesmo e minimização da dosagem e custos. Dessa forma, a empresa responsável pelo tratamento de água deve ter procedimentos de controle de qualidade bem determinados, fazendo exigências claras durante o processo de licitação para fornecimento do produto.

A Tabela 10.5 mostra as características mínimas que um carvão ativado em pó deve atender para ser utilizado no tratamento de água para abastecimento segundo a normatização brasileira e americana.

Tabela 10.5 Características mínimas para uso de CAP no tratamento de água para abastecimento.

Características	EB-2133 (ABNT, 1991a)		B600 (*) (AWWA, 2005b)
	Limite	Metodologia	Limite
Número de iodo (mg I ₂ /g)	600 mín	MB-3410	500 mín
Índice de fenol (g/L)	2,5 max	MB-3411	
Umidade(% em massa)	8,0 max	MB-3414	8,0 max
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,20 a 0,75	MB-3413	0,20 a 0,75
Granulometria (% massa passante)		MB-3412	
- Peneira ABNT n° 100	99,0 mín		99,0 mín
- Peneira ABNT n° 200	95,0 mín		95,0 mín
- Peneira ABNT n° 325	90,0 mín		90,0 mín
(*) As metodologias para determinação de cada característica está contida na mesma norma que define os limites, ou seja, ANSI/AWWA B600, revisão de 2005.			

Como se pode observar, com exceção do número de iodo os demais limites são idênticos nas duas normatizações. Também em ambas as Normas ressalta-se que o CAP não deve conter impurezas em quantidade capaz de produzir efeitos nocivos à saúde do consumidor que fará uso da água tratada com CAP. Importante destacar que as Normas também apresentam recomendações relativas à embalagem do produto, transporte e armazenamento.

Essas características são ditas mínimas porque o comprador pode (e deve) exigir em documento legal (por exemplo, Edital de Licitação) ensaios adicionais como os de capacidade adsorptiva em relação ao adsorvato de interesse (contaminante), descrito anteriormente, ou ainda outros ensaios de caracterização, como o IAM ou a superfície BET/distribuição de poros, também previamente descritos. Obviamente, faz-se necessário permitir tempo adequado para realização dessas análises complementares e não rotineiras para o lote a ser entregue.

Resultados dos experimentos com Microcistinas

Experimentos para avaliar a adsorção de microcistinas por carvões ativados em pó produzidos no Brasil foram realizados na EESC/USP (KURODA et al., 2005), no IPH/UFRGS (PROSAB, 2005) e na UnB (Brasil, 2004). As Figuras 10.17, 10.18 e 10.19 apresentam os resultados obtidos em cada instituição. Nessas Figuras os resultados são representados sob forma de isotermas de adsorção segundo a metodologia da ASTM (ASTM, 2000), ou seja, segundo modelo lineazirado de Freundlich. As equações das diferentes isotermas são apresentadas na Tabela 10.5, onde se encontram também explicitados os valores das constantes características K e n, além dos coeficientes de ajuste das equações aos pontos experimentais, R². Aqui é importante lembrar que

os valores apresentados são valores médios obtidos da realização de experimentos em duplicata.

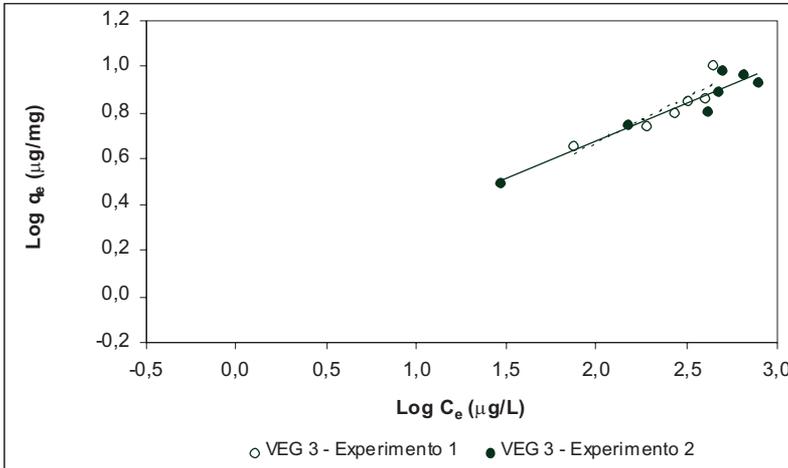


Figura 10.17 Isotermas de adsorção de microcistinas obtidas pela EESC/USP

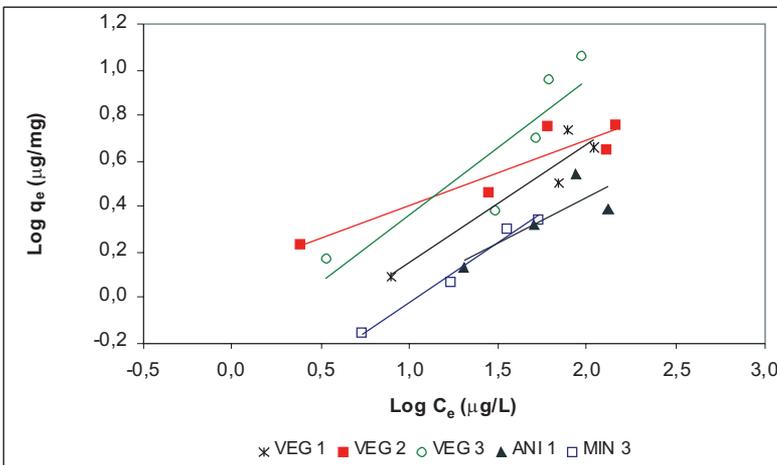


Figura 10.18 Isotermas de adsorção de microcistinas obtidas pelo IPH/UFRGS

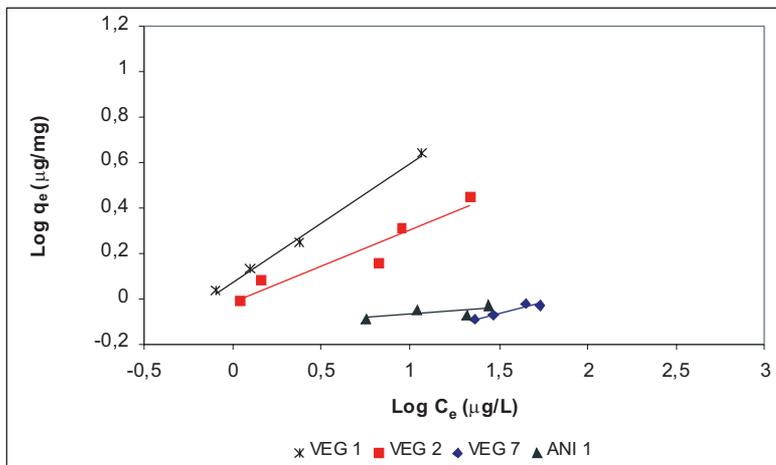


Figura 10.19 Isotermas de adsorção de microcistinas obtidas pelo ENC/UnB.

Tabela 10.6 Equações das isotermas de adsorção de microcistinas obtidas pela EESC/USP, IPH/UFRGS e ENC/UnB

Matéria Prima Especificação	Equação Linearizada $\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K$	Ajuste R^2	K (µg/mg)	n	$q_{e,\text{max}}$ (*) (µg/mg)
VEG 1 (UnB)	$\text{Log } q_e = 0,518 \text{Log } C_e + 0,078$	0,99	1,20	1,93	9,60
VEG 1 (IPH)	$\text{Log } q_e = 0,523 \text{Log } C_e - 0,374$	0,90	0,42	1,91	5,43
VEG 2 (UnB)	$\text{Log } q_e = 0,315 \text{Log } C_e - 0,013$	0,91	0,97	3,17	3,32
VEG 2 (IPH)	$\text{Log } q_e = 0,288 \text{Log } C_e + 0,120$	0,87	1,31	3,47	5,82
VEG 3 (IPH)	$\text{Log } q_e = 0,592 \text{Log } C_e - 0,234$	0,80	0,58	1,69	11,37
VEG 3 (EESC)	$\text{Log } q_e = 0,325 \text{Log } C_e + 0,028$	0,92	1,07	3,08	10,70
VEG 7 (UnB)	$\text{Log } q_e = 0,191 \text{Log } C_e - 0,351$	0,90	0,45	5,22	0,99
ANI 1 (UnB)	$\text{Log } q_e = 0,057 \text{Log } C_e - 0,127$	0,53	0,75	17,45	0,93
ANI 1 (IPH)	$\text{Log } q_e = 0,403 \text{Log } C_e - 0,365$	0,68	0,43	2,48	3,37
MIN 3 (IPH)	$\text{Log } q_e = 0,524 \text{Log } C_e - 0,544$	0,98	0,29	1,91	2,75

(*) capacidade adsorptiva máxima de um carvão, expressa em termos de microgramas de microcistinas adsorvidas por miligrama de carvão de carvão adicionado

Analisando a Tabela 10.6 e as isotermas mostradas nas Figuras 10.17, 10.18 e 10.19, verifica-se que para cerca de metade dos CAPs avaliados o ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Freundlich não foi bom, ou seja, os valores de R^2 se distanciam de 1, que indica o ajuste ideal. Esse distanciamento pode ser explicado pelo fato de que nos experimentos realizados não foi utilizada microcistina purificada e sim a produto da lise de células de *Microcystis areuginosa*, que

posteriormente foi diluído em água destilada. Dessa forma a água utilizada para determinação das isotermas, além das microcistinas, continha outros compostos orgânicos de origem intracelular. Esses compostos, portanto, estão competindo com as microcistinas pelos sítios de adsorção no carvão ativado.

Do ponto de vista prático, a situação estudada se aproxima mais de uma situação real, pois água bruta aduzida de um lago eutrofizado com presença de cianobactérias tóxicas, muito provavelmente, conterà, além de cianotoxinas, outros compostos orgânicos de origem intracelular liberados com a lise das células, como também compostos orgânicos de outras origens. O fato de vários dos coeficientes de ajustes apresentarem valores baixos indica que os valores de $q_{e,max}$ obtidos devem ser tomados como valores indicativos e não devem ser utilizados para estimar a dosagem a ser adicionada em uma situação real.

De fato, as Figuras 10.17, 10.18 e 10.19 e a Tabela 10.6 revelam a importância de se realizar experimentos de adsorção específicos para cada água bruta, bem como a necessidade de se buscar o carvão ativado mais apropriado para remover um determinado composto de uma determinada água bruta. Como pode ser visto na Tabela 10.5, mesmo utilizando-se CAP produzido por um mesmo fabricante e uma água de estudo similar, as diferentes instituições do Prosab obtiveram valores de K , n e $q_{e,max}$ distintos. A explicação para essas diferenças pode estar associada a aspectos práticos tais como a variação das características do carvão em um lote específico do produto, a armazenagem, a preparação da suspensão e equipamentos de dosagem, etc. Esses aspectos de grande relevância no uso cotidiano do carvão ativado devem ser cuidadosamente observados e controlados pelas companhias de saneamento durante a aquisição do material, seu transporte, armazenamento e procedimentos de dosagem, como forma de garantir a maior eficiência do processo.

Para entender quais as características que melhor expressam o potencial de um determinado carvão ativado adsorver microcistina, é importante que se verifique a correlação entre as características do carvão e as grandezas que expressam a capacidade adsorptiva do carvão, K e $q_{e,max}$. A partir dos dados obtidos pela UnB no escopo do Prosab, verificou-se que os valores de K e $q_{e,max}$ apresentam melhor correlação com o somatório dos volumes de microporos secundários, mesoporos e macroporos de cada carvão estudado. A correlação entre os valores de K e $q_{e,max}$ e os valores da superfície BET, do NI e do IAM, foi baixa, com

valores de coeficiente de correlação inferiores a 0,6. Esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos por Donati *et al.* (1994) e Pendleton *et al.* (2001), desenvolvidos com carvões produzidos em outros países, que atribuem a maior capacidade adsortiva de carvões com maior volume de microporos secundários, mesoporos e macroporos ao tamanho da molécula das microcistinas.

Comparando os dados obtidos no Prosab com os relatados por Donati *et al.* (1994), verifica-se que os valores de capacidade adsortiva obtidos no Prosab são inferiores. Entretanto é preciso ressaltar algumas diferenças importantes entre os experimentos. Donati *et al.* (1994) realizaram experimentos com microcistina purificada, elevada concentração inicial de microcistina LR (2,5 mg/L) e tempos de contato de 72 a 96 horas. Nos experimentos realizados no escopo do Prosab foi utilizado água contendo produto da lise celular, ou seja, contendo microcistinas e outros compostos orgânicos intracelulares que competem na adsorção, foram utilizadas concentrações de microcistinas inferiores a 200 mg/L e tempos de contato de 2 horas

É importante chamar atenção particular para a questão do Número de Iodo, característica mais comumente utilizada para caracterizar o potencial de adsorção do carvão ativado e cujo valor é recomendado em Norma. Para exemplificar a baixa correlação entre o número de iodo e a capacidade adsortiva do carvão em relação a microcistinas a Tabela 10.6 são mostradas algumas características de dois carvões que apresentam valores de NI bastante diferentes, o ANI 1 e o VEG 7.

Tabela 10.7 – Comparação das características dos CAPs ANI 1 e VEG 7

Matéria Prima Especificação	NI (mg/g)	Sup BET (m ² /g)	Poros – Volume (cm ³ /g)		K (µg/mg)	q _{e,max} (µg/mg)
			Total	Σ _{Msec.Meso.Macro}		
ANI 1	93	128	0,40	0,36	0,75	0,93
VEG 7	593	631	0,68	0,30	0,45	0,99

Como pode ser observado dos dados da Tabela 10.7, o valor de q_{e,max} para os dois carvões são próximos, o valor de K do CAP ANI 1 é maior do que do CAP VEG 7, entretanto os valores de NI e superfície BET e volume total de poros do CAP 7 são bastante superiores ao CAP ANI 1. Por outro lado, verifica-se que o somatório do volume de microporos secundários mais mesoporos e macroporos é similar nos dois CAP.

Uma outra forma de apresentação de dados obtidos a partir de ensaios de adsorção que pode ser útil para seleção de CAP para remover microcistinas de uma determinada água bruta é expressar o residual

de toxina em relação a dosagem de carvão aplicada. Os dados obtidos nos estudos do ProSab, apresentados na Figura 10.20, mostraram que para microcistina há uma relação exponencial entre o valor residual de microcistinas e a dosagem de CAP, segundo a Equação 10.8. No ProSab, em experimentos realizados com diferentes CAP, por diferentes Instituições, o coeficiente de ajuste das curvas (R^2) variou entre 0,91 e 0,99, sendo que para a maioria dos experimentos esse ajuste foi superior a 0,97.

$$C_e = C_o \cdot e^{-k_L \cdot D} \tag{Equação 10.8}$$

Onde:

- C_o : concentração inicial de microcistinas;
- C_e : concentração residual de microcistinas para uma dosagem D de CAP;
- k_L : constante característica para um determinado CAP em determinada água bruta;
- D: Dosagem de CAP.

A verificação de ajustes de dados experimentais ao modelo da Equação 10.8 pode ser facilmente realizada por meio de planilha eletrônica e pode ser utilizado para estimar a dosagem de CAP a ser aplicada em situações de emergência em que não é possível se fazer ensaio para obtenção da dosagem ótima.

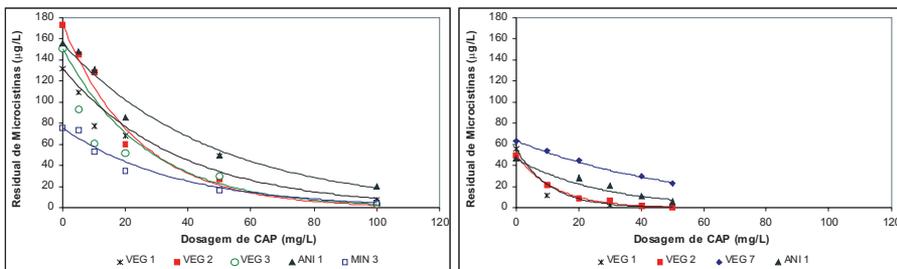


Figura 10.20 Ajuste de curvas exponenciais aos dados de residuais de microcistinas obtidos pelo IPH/UFRGS e ENC/UnB

A Figura 10.21 exemplifica a utilização das curvas ajustadas a partir dos dados experimentais mostrados na Figura 10.20, para uma água contendo 50µg/L de microcistinas. A Tabela 10.8 mostra resultados de dosagem necessárias dos diferentes CAP, estimadas a partir de curvas

similares às mostradas na Figura 10.21.

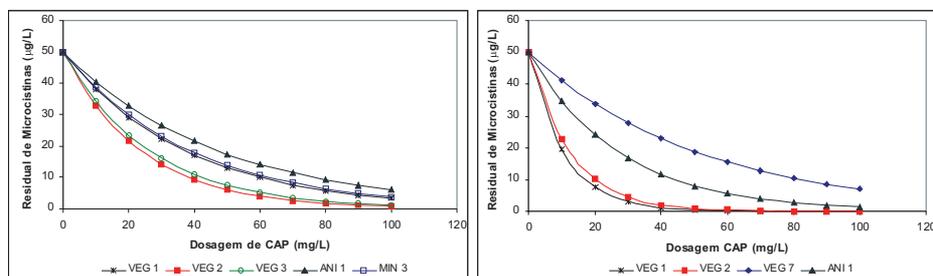


Figura 10.21 Curvas de residuais de microcistinas estimadas a partir da Equação 10.8 utilizando valores de K_L obtidos da Figura 10.20.

Tabela 10.8 Concentrações de CAP necessários para atingir residuais de microcistinas de 1mg/L estimadas a partir da Equação 10.8 utilizando valores de K_L obtidos da Figura 10.20.

CAP			C_0 de Microcistinas ($\mu\text{g/L}$)		
			100	50	10
Dosagem de CAP (mg/L)	VEG 1	UnB	50	42	25
		IPH	171	145	86
	VEG 2	UnB	58	49	29
		IPH	110	93	55
	VEG 3	IPH	122	103	61
	VEG 7	UnB	236	201	118
	ANI 1	UnB	127	107	63
		IPH	218	185	109
	MIN 3	IPH	179	152	90

Apesar dos valores apresentados na Tabela 10.8 serem específicos para as condições estudadas no Prosab, é importante chamar atenção para o fato de que os valores de dosagem de CAP necessários para se atingir o valor limite de 1 $\mu\text{g/L}$ de microcistinas estabelecido na Portaria MS 518/2004 são bastante elevados e variam significativamente de carvão para carvão. Por exemplo, para se atingir o limite de 1 $\mu\text{g/L}$ de microcistinas a partir de uma dosagem inicial de 10 $\mu\text{g/L}$ na água bruta, a dosagem estimada de CAP é de 25 mg/L do VEG 1 de acordo com os dados da UnB.

Do ponto de vista prático a Tabela 10.8 revela dois aspectos importantes: (1) as dosagens de CAP usualmente adotadas para controle de outros compostos orgânicos, provavelmente não serão efetivas na

remoção de microcistinas se estas se apresentarem na água bruta em concentrações elevadas; (2) para uma eficiência adequada e minimização dos custos operacionais é fundamental uma seleção adequada do carvão e um controle efetivo da qualidade do carvão selecionado.

Resultados dos experimentos com Saxitoxinas

Como já mencionado no item 10.2, os relatos de ocorrência de florações tóxicas da espécie *Cylindrospermopsis raciboorskii* vem crescendo no Brasil. Na maioria das vezes trata-se de cepas produtoras de saxitoxinas. Em função dessa realidade, e considerando que a própria Portaria MS 518/2004 (BRASIL, 2004) já prevê, como recomendação, um VMP de 3 µg/L de equivalentes de STX para esse grupo de toxinas em água para consumo humano, o Prosab buscou também avaliar a adsorção de saxitoxinas por carvões ativados em pó produzidos no Brasil. Os resultados ainda são muito preliminares em função da maior dificuldade analítica envolvida na determinação das diferentes variantes das saxitoxinas.

As Figuras 10.22 e 10.23 mostram resultados obtidos, respectivamente, nos experimentos realizados no DESA/UFMG (PROSAB, 2005) e no ENC/UnB (SILVA, 2005). A Tabela 10.9, por sua vez, apresenta as equações obtidas a partir dos ajustes dos dados experimentais mostrados nas Figuras 10.22 e 10.23, os coeficientes de ajustes (R^2) e os valores de n , K e $q_{e,max}$ correspondentes. A primeira observação importante é que os coeficientes obtidos são inferiores aos obtidos nos experimentos com microcistinas, exceto no caso do CAP VEG 7, no qual os dados experimentais são restritos, 3 pontos.

Tabela 10.9 Equações das isotermas de adsorção de saxitoxinas obtidas no DESA/UFMG e ENC/UnB

Matéria Prima Especificação	Equação Linearizada $\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K$	Ajuste R^2	K	n	$q_{e,max}$ (µg/mg)
VEG 1 (UnB)	$\text{Log } q_e = 12,628 \text{Log } C_e - 21,852$	0,88	1,41E-22	0,08	322
VEG 2 (UnB)	$\text{Log } q_e = 0,937 \text{Log } C_e - 1,548$	0,72	2,83E-2	1,07	1,11
VEG 4 (UFMG)	$\text{Log } q_e = 3,766 \text{Log } C_e - 3,925$	0,66	1,19E-4	0,27	21,25
VEG 7 (UnB)	$\text{Log } q_e = 43,491 \text{Log } C_e - 70,704$	1,00	1,98E-71	0,02	58,40
ANI 1 (UnB)	$\text{Log } q_e = 25,271 \text{Log } C_e - 45,050$	0,66	8,91E-46	0,04	306
ANI 1 (UFMG)	$\text{Log } q_e = 4,325 \text{Log } C_e - 5,322$	0,75	4,77E-6	0,23	5,13
MIN 2 (UnB)	$\text{Log } q_e = 8,408 \text{Log } C_e - 15,220$	0,06	6,03E-16	0,12	2,20

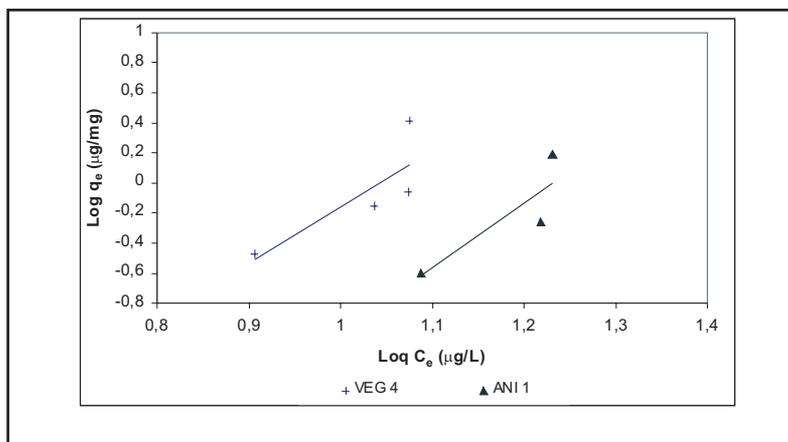


Figura 10.22 Isotermas de adsorção de Saxitoxinas obtidas no DESA/UFMG

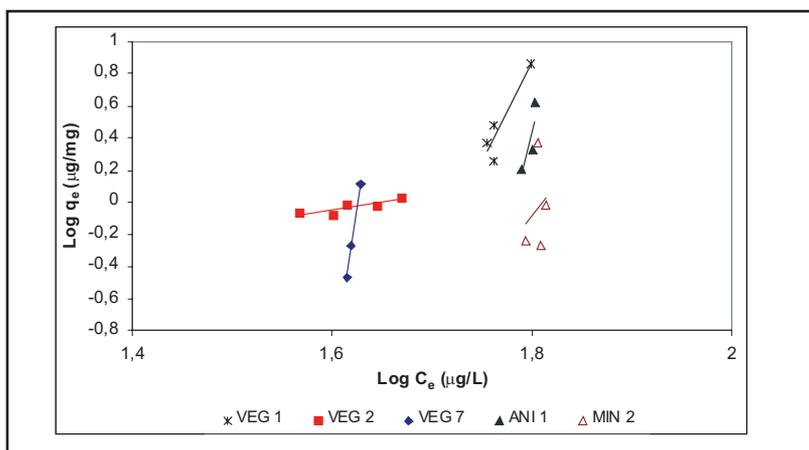


Figura 10.23 Isotermas de adsorção de Saxitoxinas obtidas no ENC/UnB UnB

Além da competição com outros compostos orgânicos oriundos da lise celular que estão competindo por sítios adsorptivos no carvão, no caso das saxitoxinas a não aderência ao modelo de Freundlich (baixos valores de R^2) também pode encontrar explicação no fato de que nem todas as variantes do grupo denominado saxitoxinas estavam sendo determinadas na água em estudo. Nos experimentos da UnB, os dados apresentados referem-se a soma de concentrações de saxitoxina (STX) e neo-saxitoxina (neo-STX), enquanto no caso da UFMG, majoritariamente determinou-se, em função do método analítico, a variante STX.

Do ponto de vista prático, as restrições analíticas têm como reflexo a grande dificuldade de se estabelecer a capacidade adsortiva de cada carvão e dessa forma os valores de K , n , e $q_{e,max}$ apresentados na Tabela 10.9 não são confiáveis. Essa afirmação fica mais clara realizando-se uma comparação entre o valor de dosagem determinada a partir da Equação 7, que faz uso do valor de q_e calculado a partir das isotermas e o comportamento real observado na Figuras 10.24 e 10.25. A Tabela 10.10 mostra a comparação realizada para 3 carvões distintos.

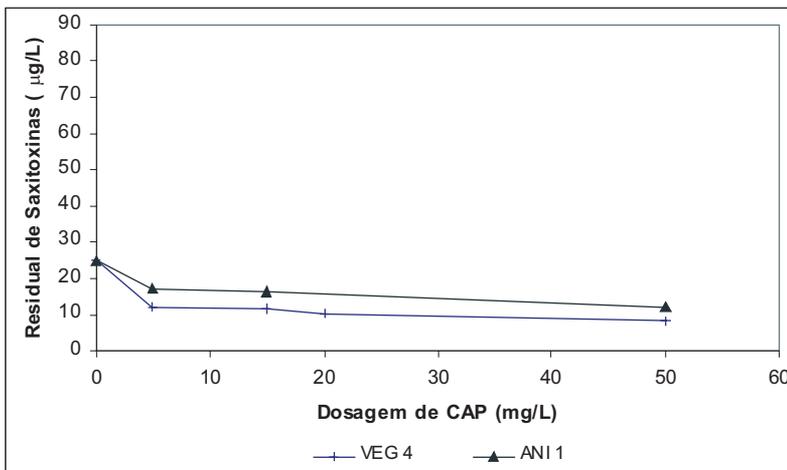


Figura 10.24 Dados de residuais de Saxitoxinas obtidos no DESA/UFMG

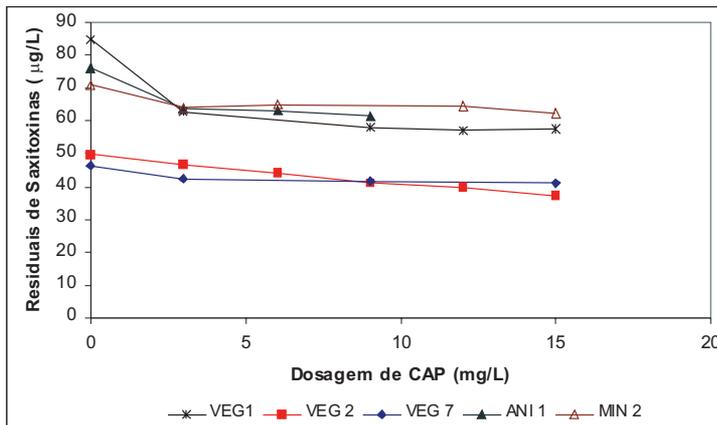


Figura 10.25 Dados de residuais de Saxitoxinas obtidos no ENC/UnB

Tabela 10.10 Comparação entre valores experimentais de dosagem de CAP e valores de dosagem de CAP calculados com uso Equação 10.6 e de valores de q_e estimados a partir das isotermas de adsorção de Saxitoxinas

CAP	Concentração de Saxitoxinas ($\mu\text{g/L}$)		Dosagem de CAP (mg/L)	
	C_o	C_c	Experimental	Calculada (*)
VEG 2 (UnB)	50	47	3	2,88
VEG 4 (UFMG)	25	17	5	1,95
VEG 7 (UnB)	76	64	3	$1,7 \times 10^{-7}$

(*) Dosagem calculada com uso da Equação 10.6 adotando o valor de $q_{e,\text{max}}$ da Tabela 10.8

Para os CAPs VEG 4 e VEG 7 as dosagens estimadas a partir das isotermas produzem valores bastante subestimados quando comparados aos valores experimentais. No caso do CAP VEG 2 os valores se aproximam. Isso pode ser explicado pelo comportamento da curva deste CAP em relação aos demais. Nas Figuras 10.24 e 10.25 é possível observar que para todos os CAP, com exceção do VEG 4, há uma redução brusca da concentração de saxitoxinas para as dosagem baixas e, a partir de um determinado valor de dosagem, mesmo adições significativas de carvão não resultam em melhora na remoção das toxinas. Esse tipo de comportamento não permite um bom ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich e conseqüentemente torna-se impróprio o uso do q_e para estimativa da dosagem.

As curvas apresentadas nas Figuras 10.24 e 10.25 também não apresentaram bom ajuste ao modelo exponencial proposto para as microcistinas (Equação 10.8) e, dessa forma, também não é possível estimar a dosagem de CAP para uma determinada concentração de saxitoxinas sem que ensaios sejam realizados especificamente na faixa de dosagem apropriada.

Diferentemente do observado para as microcistinas, não há forte correlação entre qualquer característica do carvão e sua capacidade de remover saxitoxinas. Mais uma vez isso pode estar relacionado ao fato nas determinações da concentração das diferentes variantes de saxitoxinas não terem sido realizadas. Aqui é importante mencionar que estudos desenvolvidos em outros países sugerem que, em função do tamanho das moléculas de saxitoxinas, cerca de 300 Daltons, a predominância de mesoporos não é importante para a remoção dessas toxinas.

Um aspecto relevante que também deve ser considerado nos processos de adsorção é fato de que os modelos de isoterma baseiam-se do princípio de que o estado de equilíbrio se estabeleceu entre a solução

e o carvão ativado (ver Equação 10.1), o que exige por vezes tempos de contato elevados. No caso dos carvões estudados na UnB (ver Figura 10.26), verificou-se, por exemplo, que enquanto o CAP MIN 2, após 24 horas ainda não havia atingido o estado de equilíbrio, o CAP ANI 1 atingiu essa condição com 8 horas de tempo de contato.

O tempo de contato é, portanto, um dado prático fundamental na escolha do CAP. Tomando como exemplo a Figura 10.26, pode-se observar que no tempo de contato de 2 horas, para uma dosagem de CAP de 3 mg/L, o CAP MIN 2 apresenta remoção bem inferior aos CAPs VEG 1 e ANI 1. Após 8 horas o CAP MIN 2 já superava o CAP VEG 1 e, após 24 horas de tempo de contato, o CAP MIN 2 apresentava remoção muito superior aos demais. Nesse sentido, reforça-se a necessidade de que no processo de escolha do CAP e na determinação da sua dosagem seja utilizado um tempo de contato equivalente ao tempo de contato real que ocorre no sistema de tratamento, o que, por sua vez depende do ponto de aplicação do CAP.

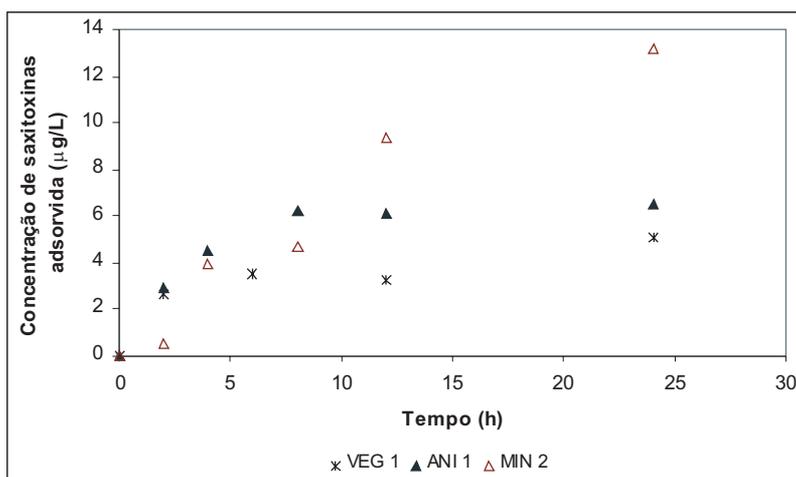


Figura 10.26 Influência do tempo de contato na adsorção de saxitoxinas (dosagem de 3 mg/L – dados obtidos no ENC/UnB)

Neste capítulo, foram apresentados conceitos e fundamentos básicos da adsorção em carvão ativado. Os resultados obtidos no âmbito do 4º Edital do Prosab não podem ser considerados conclusivos, mas permitem obter informações relevantes do ponto de vista prático:

- O tipo de matéria prima e as propriedades físicas do carvão (área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade,

número de iodo, índice de fenol, índice de azul de metileno, dentre outros) precisam ser conhecidos para se fazer a especificação correta do produto a ser utilizado no tratamento da água. Além disso, recomenda-se sempre a realização de experimentos específicos para cada água, com diferentes tipos de carvões, para obter aquele mais adequado para cada tipo de aplicação;

- Pelos resultados apresentados, observou-se que quando o objetivo é remover cianotoxinas, se essas se apresentarem em concentração elevada na água a dosagem de carvão ativado em pó necessária para reduzir a concentração a valores inferiores ao VMP (valor máximo permissível) definido na Portaria MS 518/2004 pode ser muito superior a de dosagens usualmente empregadas nas ETAs para remoção de gosto e odor;
- Considerando que pode haver diferenças nas características do carvão ativado em função do lote do produto, torna-se importante exigir do fornecedor um controle de qualidade adequado e que as empresas de saneamento se capacitem para fazer a caracterização do carvão ativado e passem a rejeitar lotes que não atendam às especificações técnicas previamente definidas em função do contaminante que se pretende remover. O controle de qualidade deve ser extensivo a todos os produtos químicos utilizados no tratamento de água destinada ao consumo humano;
- A especificação correta do carvão ativado é essencial para minimizar custos operacionais e, principalmente, para assegurar a produção de água que atenda ao padrão de potabilidade vigente no Brasil. Contudo, o emprego de carvão ativado deve ser visto como uma medida corretiva, sendo mais adequado a adoção de medidas preventivas, tal como a proteção dos mananciais, visando minimizar a ocorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas.

Referência Bibliográfica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991a). *Carvão ativado pulverizado* – EB-2133, 2p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991b). *Carvão ativado pulverizado* – Determinação do número de iodo – MB-3410 (NBR 12073), 4p.

ASTM – American Society for Testing and Materials (2000). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique - D 3860-98. In *Standards on activated carbon*, 47-49.

AWWA – American Water Works Association (2005a). *Granular activated carbon*. AWWA B604-05, 36p.

AWWA – American Water Works Association (2005b). *Powdered activated carbon*. AWWA B600-05, 24p.

BAÇAOUI, A. S., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., LUU, R. P. T., MALDONADO-HODAR, F. J., RIVERA-UTTRILLA, J. E MORENO-CASTILLA, C., (2001). “Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes.” *Carbon*, 39 (3), 452-432.

BRADY, R. D. (1997). “Activated Carbon Processes.” In: *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 377-416.

BRASIL (2004). Ministério da Saúde. Portaria no 518, de 25 de março de 2004: estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: *Diário Oficial da União*, nº 59, 26/03/2004, pp 266-270.

BRASIL, C. P. (2004). *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114p.

BRUCHET, A., BERNAZEAU, F., BAUDIN, I. e PIERONNE, P. (1998). “Algal toxins in surface waters: analysis and treatment.” *Water Supply*, 16 (1-2), 619-623.

BRUANER, S., DEMIS, W. S. E TELLER, E. (1940). “Theory of the van der Waals adsorption of gases.” *Journal American Chemistry Society*, 62, 1723-1732.

- 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.
- COOK, D. NEWCOMBE, G. e SZTAJNBOK, 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.
- COOK, D. e NEWCOMBE, G. (2002). "Removal of microcystin variants with powdered activated carbon." *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (5-6), 201-207.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Segunda edição, Editora Rima, São Carlos, SP, 2 vol.
- DONATI, C., DRIKAS, M., HAYES, R. e NEWCOMBE, G. (1994). "Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon." *Water Research*, 28 (8), 1735-1742.
- FALCONER, I. R., RUNNEGAR, M. T. C., BUCKLEY, T., Huyn, V. L. e Bradshaw P. (1989). "Using activated carbon toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms." *Journal American Water Works Association*, 81 (2), 102-105.
- HART, J., FAWELL, J. K. e CROLL, B. (1998). "The fate of both intra- and extracellular toxins during drinking water treatment." *Water Supply*, 16 (1-2), 611-616.
- HERZING, D. R., SNOEYINK, V. L. e WOOD, N. F. (1977). "Activated carbon adsorption of the odorous compounds 2-Methylisoborneol and Geosimin." *Journal American Water Works Association*, 69 (4), 223-228.
- HIMBERG, K., KEIJOLA, A. M., HIISVIRTA, L., PYYSAALO, H. e SIVONEN, K. (1989). "The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study." *Water Research*, 23 (8), 979-984.
- HOEGER, S. J., SHAW, G., HITZFIELD, B. C. e DIETRICH, D. R. (2004). "Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants." *Toxicon*, 43, 639-649.
- JAGUARIBE, E. F., MEDEIROS, L. L., BARRETO, M. C. S. e ARAÚJO, L. P. (2005). "The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22 (1), 41-47.
- JIS – Japanese Industrial Standard (1991). Test methods for activated carbon – JIS K 1474, 45 p.

- JONES, G. J. e NEGRI, A. P. (1997). "Persistence and degradation of cyanobacterial paralytic shellfish poisons (PSPs) in freshwaters." *Water Research*, 31 (3), 525-533.
- 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.
- KURODA, E. K., ALBUQUERQUE Jr., E. C., Di BERNARDO, L. e TROFINO, J. C. (2005). "Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas." *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Campo Grande, MS, 10p.
- LALEZARY, S., PIRBARAZI, M. e McGUIRE, M. J. (1986). "Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste and odor producing organics." *Journal American Water Works Association*, 78 (11), 76-82.
- 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.
- LEE, M. C., SNOEYINK, V. L. e CRITTENDEN, J. C. (1981). "Activated carbon adsorption of humic substances." *Journal of the American Water Works Association*, 73 (8), 440-446.
- MASSCHELEIN, W. J. (1992). "Adsorption." In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C. e HARRIOTT, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc., Nova York, EUA, 1130p.
- MOORE, B. C., CANNON, F. S., WESTRICK, J. A., METZ, D. H., SHRIVE, C. A., DEMARCO, J. e HARTMAN, D. J. (2001). "Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: A comparison between virgin and thermally reactivated GAC." *Carbon*, 35, 789-807.
- 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.
- ORR, P. T., JONES, G. J. e HAMILTON, G. R. (2004). "Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide – implications for compliance with the Australian drinking water guidelines." *Water Research*, 38, 4455-4461.

PECCI FILHO, R. e DI BERNARDO, L. (2001). “Filtração em carvão ativado granular impregnado com prata para a melhoria da qualidade da água de consumo humano.” *21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. João Pessoa, Paraíba.

PENDLETON, P., SCHUMANN, R. e WONG, S. H. (2001). “Microcystin-LR adsorption by activated carbon.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 240, 1-8.

PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (2005). *Relatório Parcial da Rede de Pesquisa do Tema 1-Edital 4*. 153 p.

RANDTKE, S. J. e SNOEYINK, V. L. (1983). “Evaluating GAC adsorptive capacity”. *Journal American Water Works Association*, 75 (8), 406-413.

RODELLA, C. B. (2001). *Preparação e caracterização de catalizadores V_2O_5 suportados por TiO_2* , Tese de Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 134p.

SILVA, A. S. (2005). *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-083/05, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 115p.

SNOEYINK, V., (1990). “Adsorption of organic compounds.” In: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 781-867.

STORCK, S., BRETINGER, H. e MAIER, W. F. (1998). “Characterization of micro – and mesoporous solids by physisorption methods and pore – size analysis.” *Applied Catalysis A: General*, 174 (1-2), 137-146.

SUZUKI, M. (1990). *Adsorption Engineering*, Elsevier, Japão, 306p.

SWIATKOWSKI, A. (1998). “Industrial carbon adsorbents.” In: Dabrowski, A.(ed) *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection: Studies in Surface Science and Catalysis*. Poland, 69-93.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B. e GOMES, A. (2001). “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno.” *Química Nova*, 24 (6), 808-818.

WEBER., W. J. J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., Nova York, EUA, 640p.

YENISOY-KARAKAS, S., AYGÜN, A., GÜNES, M. e TAHTASAKAL, E., (2004). "Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics." *Carbon*, 42, 477-484.

Capítulo 11

Metodologia para Quantificação de Cianotoxinas

Sandra M.F.O. Azevedo e Valeria F. Magalhães

Considerações Gerais

Como já descrito em capítulos anteriores, os estudos que vêm sendo realizados por diferentes grupos de pesquisa no país já confirmaram a ocorrência de florações tóxicas de cianobactérias nos estados de São Paulo (AZEVEDO *et al.* 1994), Rio de Janeiro (MAGALHÃES, SOARES e AZEVEDO 2001), Minas Gerais (JARDIM, FONSECA e AZEVEDO 1999), Pará (VIEIRA *et al.* 2003), Paraná (HIROOKA *et al.* 1999), Pernambuco (MOLICA *et al.* 2005), Rio Grande do Norte (CHELLAPPA, COSTA e MARINHO 2000), Rio Grande do Sul (YUNES *et al.* 1996;2000).

Dentre os gêneros mais freqüentemente observados nas florações de cianobactérias no Brasil, destacam-se *Microcystis* e *Cylindrospermopsis*, descritos na literatura como potencialmente produtores de hepatotoxinas e/ou neurotoxinas.

O avanço do conhecimento nessa área em nosso país permitiu a inclusão da obrigatoriedade do monitoramento de cianobactérias e cianotoxinas em mananciais de abastecimento público superficiais, nas novas Portarias do Ministério da Saúde que tratam do controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e de seu padrão de potabilidade (Port.MS1469/2000 e 518/2005)

Buscando colaborar com a implementação efetiva dessa regulamentação, serão abordados, nesse capítulo, os métodos mais usualmente empregados para análise das três classes de cianotoxinas já incluídas na legislação brasileira: microcistinas, saxitoxinas e cilindrospermopsinas. Portanto, não se trata de uma revisão completa das metodologias existentes para análises de cianotoxinas.

Há uma grande diversidade de métodos para se detectar e identificar cianotoxinas na água ou em células de cianobactérias. Esses métodos

podem variar muito no grau de sofisticação e informação que podem fornecer. Métodos relativamente simples e de baixo custo podem ser empregados para avaliar rapidamente o risco potencial e a tomada rápida de decisões. Por outro lado, técnicas analíticas sofisticadas podem ser empregadas para identificar e quantificar precisamente as cianotoxinas presentes numa amostra.

As técnicas a serem adotadas devem ser selecionadas, dependendo das facilidades disponíveis e do grau de capacitação dos analistas. Aliado a isso, é importante considerar o tipo de informação necessária.

As informações obtidas pela análise microscópica dos principais gêneros de cianobactérias presentes em amostras de água bruta podem ser usadas para nortear a decisão do tipo de análise química ou biológica a ser realizada. É importante considerar que, até agora, não há um método único que permita o monitoramento adequado de todas as cianotoxinas.

Como não é possível prever se uma floração de cianobactérias é tóxica pela sua aparência ou pela composição de espécies, vários métodos biológicos, bioquímicos e físico-químicos têm sido desenvolvidos para a avaliação da produção de toxinas pela floração. Além disso, muitas vezes, as florações de cianobactérias podem produzir misturas complexas de cianotoxinas, algumas vezes apresentando tanto hepatotoxinas como neurotoxinas. Por exemplo, o trabalho de Molica *et al.* (2005) demonstra uma rápida alternância no tipo de cianotoxinas predominantes numa floração, em um reservatório de abastecimento público no estado de Pernambuco. Esse fato ressalta a necessidade do monitoramento constante desses mananciais e a perfeita integração entre as equipes responsáveis pela obtenção e análise de dados hidrobiológicos e aqueles responsáveis pelo controle e vigilância da qualidade da água tratada.

Um procedimento seguro para verificação da presença de cianotoxinas em amostras de água deve compreender uma avaliação inicial das amostras por métodos simples, tais como bioensaios de toxicidade aguda em camundongos, imunoensaios do tipo ELISA ou ensaios de inibição de proteína fosfatase para microcistinas.

Essa avaliação prévia ajuda a reduzir o número de amostras que requerem investigação analítica completa, diminuindo o trabalho repetitivo no laboratório. Da mesma forma, os resultados rápidos podem apressar as medidas e tomadas de decisões necessárias para proteger os usuários da água.

O bioensaio com camundongos tem sido o método padrão reconhecido para estabelecer os valores DL_{50} (dose letal para 50% da população testada) e para observação dos efeitos/sintomas causados pelas toxinas de cianobactérias. Camundongos adultos são injetados intraperitonealmente com uma amostra dissolvida em solução salina e observados quanto aos sintomas específicos de intoxicação. (CHORUS e BARTRAM,1999).

Entretanto, devido a problemas éticos e ao aumento da oposição para o uso de mamíferos em qualquer forma de testes de toxicidade, é cada vez menos recomendado o uso desse tipo de bioensaio, embora ele permita, de forma rápida e barata, verificar o principal tipo de cianotoxina presente numa floração.

Coleta e Preservação de Amostras de Água Bruta e Água Tratada

Para uma melhor acuidade dos resultados é importante que seja realizada a coleta de, no mínimo, 1 litro de água bruta ou tratada. Para análise da água tratada, a coleta deverá ser realizada na saída da unidade de tratamento e, como previsto no cap. 5 do artigo 18 da portaria 518/MS, nas entradas (hidrômetros) das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis, sempre que o número de cianobactérias, no ponto de captação da água do manancial, exceder 20.000 células/mL. No caso de água bruta, a coleta deverá ser realizada na sub-superfície do manancial (0,1m) ou na profundidade do ponto de captação da água.

As amostras devem sempre receber rótulos com todas as informações importantes, tais como: local de coleta, data, hora, profundidade.

Para armazenamento e transporte das amostras deve-se usar garrafas, preferencialmente de plástico, pré-lavadas para evitar contaminação, uma para cada local de amostragem. Sugestão para lavagem: imersão em sabão neutro por 12 horas, enxaguar exaustivamente com água, colocar em solução de HCl 5% por 12 horas, enxaguar exaustivamente com água destilada e secar. Caso o frasco tenha sido utilizado anteriormente para coleta de amostras contendo cianobactérias, deixá-lo por 30 minutos em uma solução de hipoclorito de sódio comercial (2,0 a 2,5% - água sanitária), antes de passar pelo sabão neutro.

Após a coleta, as amostras devem ser transportadas, sob refrigeração e no escuro, para posterior análise no laboratório. O resfriamento

durante o transporte é imprescindível. Este armazenamento deve ser o mais curto possível, não excedendo 24 horas. Quando for necessário um armazenamento mais prolongado as amostras devem ser congeladas.

Entretanto, é necessário ser considerado que o congelamento provocará a lise celular e, portanto, na futura análise se terá a concentração total da cianotoxina analisada, sem que seja possível uma avaliação da concentração dessa toxina na fração dissolvida ou particulada.

Quando as amostras chegam ao laboratório, idealmente, o tipo de análise que venha a ser realizado deveria ter sido decidido previamente. Entretanto, isto não é sempre possível, especialmente, quando um programa de monitoramento não está em rotina.

As informações obtidas a partir da análise microscópica das amostras de água bruta, identificando os principais gêneros de cianobactérias presentes, podem influenciar na escolha das análises a serem realizadas, mas essas informações, usualmente, não são disponíveis antes das amostras chegarem ao laboratório. Neste caso, é recomendável uma avaliação imediata para se determinar a necessidade de algum pré-tratamento para o armazenamento adequado da amostra, bem como o tipo de cianotoxina que deve ter sua análise priorizada.

Para análises de amostras de água bruta de mananciais de abastecimento público é sempre aconselhável determinar-se a concentração de toxinas na fração particulada (material particulado em suspensão), assim como na fração dissolvida. Essa informação permitirá tomada de decisões importantes durante o processo de tratamento da água.

Uma etapa de concentração das células de cianobactérias pode ser necessária, dependendo da metodologia de análise a ser empregada. Isso pode ser realizado no local de amostragem com o uso de uma rede de plâncton ($\leq 20\mu\text{m}$) ou pelo uso de um sistema de filtração.

No laboratório, a concentração das células pode ser obtida pela manutenção da amostra em recipiente que permita a flutuação e acúmulo das células na superfície, pelo uso, por exemplo, de funis de decantação. Isso permite que o excesso de água seja removido e, com isso, pode-se concentrar, em várias ordens de grandeza, a massa de células presente na amostra.

Entretanto, é importante lembrar que essa técnica só é adequada para amostras que contenham espécies de cianobactérias que apresentam aerótopos e, conseqüentemente, mantenham-se na superfície da água.

A centrifugação da amostra também pode ser utilizada, entretanto,

normalmente isto é limitado pelo volume de amostra a ser concentrado e também por problemas de sedimentação das células que possuem aerótopos (vacúolos).

A técnica mais empregada para concentração da biomassa de cianobactérias para posterior análise de cianotoxinas intracelulares é a filtração a vácuo, utilizando-se filtros de fibra de vidro (retenção de 1µm). A seguir, este procedimento está descrito, bem como alguns cuidados básicos a serem seguidos, de acordo com os procedimentos descritos em Chorus e Bartram (1999).

Material necessário:

- Estufa regulada para 45-50°C ou liofilizador
- Dessecador
- Balança analítica (acurácia de 0,0001g).
- Filtros de fibra de vidro (Ø 47mm) tipo GF/C ou equivalente – normalmente retém a maioria das células de cianobactérias, mas se houver predomínio de espécies picoplanctônicas, recomenda-se filtros de tamanho de poro mais reduzido.
- Sistema para filtração a vácuo e bomba de vácuo.
- Placas de Petri.
- Proveta graduada.

Procedimento:

- Colocar cada filtro no sistema de filtração a vácuo e lavá-lo com aproximadamente 20mL de água ultra pura, por 3 vezes consecutivas.
- Secar cada filtro em estufa a 180°C, por uma hora.
- Colocar cada filtro em uma placa de Petri e mantê-los em dessecador sob vácuo. Pesar cada filtro a intervalos regulares até obter peso constante. É importante pesar cada filtro individualmente e anotar o peso na sua placa de Petri. Nunca marcar os filtros com caneta, pois a tinta poderá reagir com os solventes durante a extração e interferir na análise.
- Agitar a amostra de água a ser filtrada para homogeneizá-la e medir o volume a ser filtrado em proveta graduada. Este procedimento permitirá posteriormente se inferir a quantidade de toxina na fração particulada, por litro da água bruta.

- Usando os filtros previamente pesados, filtrar a amostra de água e retornar cada filtro para sua respectiva placa de Petri. Nessa etapa, o número de filtros a ser utilizado é bastante variável, pois vai depender da quantidade de material em suspensão presente na amostra.

- Secar os filtros em estufa ou liofilizá-los. Se utilizar estufa para secagem não permitir que a temperatura seja superior a 50°C.

- Após a secagem, colocar os filtros no dessecador e pesá-los até obter peso constante. Calcular o peso seco da amostra pela diferença entre o peso final e o peso inicial do filtro.

- Esses filtros podem então ser utilizados para extração imediata de cianotoxinas ou serem armazenados em congelador para análises posteriores.

- A fração filtrada poderá ser utilizada para a determinação da concentração de toxinas dissolvidas. Para sua preservação, recomenda-se o congelamento dessa fração ou sua liofilização até a sua análise.

Amostras de florações densas de cianobactérias ou amostras concentradas por rede de plâncton são também utilizadas para se estimar a concentração de cianotoxinas nos ambientes. Normalmente, essas amostras são liofilizadas e o material seco obtido é pesado antes da extração. Entretanto, deve-se tomar muito cuidado na manipulação desse material, pois, normalmente, ele é muito leve e, portanto, facilmente inalado durante o manuseio.

Outro ponto importante a ser considerado para as análises quantitativas desse tipo de amostra é que quantidade de toxina encontrada por unidade de peso seco do material extraído não pode ser extrapolada para o ambiente como um todo, uma vez que, na maioria das vezes, a distribuição da floração não é homogênea em toda a superfície do manancial.

Análises de Microcistinas

Extração:

Vários métodos de extração já foram desenvolvidos para análises de microcistinas em material particulado, utilizando-se diferentes solventes.

De acordo com Meriluoto e Codd (2005), os solventes mais usualmente empregados são:

- Ácido acético 5%
- Metanol 100%
- Metanol acidificado com TFA (ácido trifluoracético)
- Metanol aquoso 75%
- Solução de butanol:metanol:água(5:20:75)

A eficiência desses métodos depende da amostra e do tipo de

microcistina presente. Já foi demonstrado que a extração com solvente mais polar (ácido acético 5%) permite uma razoável eficiência de extração para microcistinas mais polares (por ex. LR, RR), mas apresenta uma baixa eficiência para microcistinas hidrofóbicas (por ex. LF) (LAWTON, EDWARDS e CODD, 1994).

O uso de metanol tem sido indicado como o solvente mais adequado, pois apresenta uma boa eficiência de extração e permite uma rápida concentração da amostra por evaporação. De acordo com o descrito em Chorus e Bartram (1999), para microcistinas polares, o uso de metanol 100% pode não permitir uma boa extração, mas a adição em um pequeno percentual de água pode minimizar o problema.

De acordo com Fastner, Flieger, e Neumann (1998), a extração de microcistinas com metanol: água 75%/25% (v:v) demonstrou ser a mais eficiente, especialmente para amostras de células.

Abaixo estão descritos os procedimentos básicos para extração de microcistinas:

Material necessário

- Rotaevaporação ou sistema de evaporação forçada.
- Centrífuga
- Beckers de vidro – 50mL.
- Provetas – 20mL
- Pipetas – 1,0mL
- Tubos de centrifuga de volumes variáveis (1,0 - 20mL)
- Metanol PA 100%
- Metanol aquoso (75%, v/v) – ou outro solvente escolhido para extração
- Água deionizada

Procedimento:

- Colocar os filtros contendo as amostras em um becker com 20ml de metanol 75% ou outro solvente escolhido. Os filtros podem ser cortados em pedaços pequenos, tomando-se o cuidado de não tocar diretamente no material seco e de não contaminar outras amostras com o material retido na tesoura. Esse volume de solvente poderá ser aumentado, caso não seja suficiente para embeber e cobrir totalmente os filtros utilizados para concentrar a amostra.
- Manter os filtros em extração, utilizando-se agitador magnético,

- por, pelo menos, uma (1) hora.
- Separar o extrato do material precipitado (resíduo dos filtros) por centrifugação ou pela compressão dessa suspensão em seringa, caso não haja uma centrífuga disponível.
 - Colocar o extrato para evaporar a 45°C em evaporador rotatório ou utilizar um jato de nitrogênio ou ar comprimido sobre banho termostatzado, onde o frasco, contendo a amostra, deve ser mantido.
 - Adicionar mais 20mL do solvente de extração sobre os filtros e repetir o processo de extração, como já descrito. Este processo deve ser repetido por três vezes no total e, em cada uma delas, o extrato obtido deve ser reunido em um mesmo frasco para evaporação.
 - Ressuspender o extrato seco com 1,0mL de metanol 100%, adicionando-se esse volume ao redor de todo o frasco e agitando-o para permitir a remoção de todo o extrato.
 - Esse extrato deve ser mantido em frasco de vidro bem fechado até ser analisado. Caso se pretenda utilizar este extrato para análises biológicas como bioensaios ou imunoenaios como o ELISA, o solvente orgânico (metanol) pode ser tóxico ou interferir nessas análises. Nesses casos, pode-se evaporar novamente o solvente e ressuspender o extrato num solvente que seja compatível com a análise pretendida, ou apenas diluir uma alíquota do extrato nesse novo solvente, caso já se saiba que a amostra esteja suficientemente concentrada e/ou o ensaio seja bastante sensível.

Outro procedimento rápido de extração de cianotoxinas que pode ser utilizado com amostras aquosas é o congelamento e descongelamento da amostra para promover a lise celular e a liberação das toxinas para a água. Essa amostra é, então, filtrada ou centrifugada para remoção do material particulado e as toxinas da fração dissolvida são então concentradas em cartuchos específicos para a pré-purificação, que será descrita a seguir.

Entretanto, a eficiência dessa técnica de congelamento e de descongelamento da amostra precisa ser cuidadosamente avaliada, pois algumas espécies de cianobactérias possuem células que não são facilmente rompidas por este procedimento. Portanto, uma avaliação microscópica da amostra após o descongelamento é recomendável, para

se garantir que houve a lise celular.

Por outro lado, essa técnica é bastante recomendável para amostras de água tratada, pois embora não seja esperado se encontrar células intactas de cianobactérias em amostras de água após o tratamento, tem sido observado, em várias regiões brasileiras, durante eventos de florações densas, a presença de cianobactérias na ordem de 10^3 até 10^4 células/mL de água tratada. Nesses casos, a concentração total de microcistinas na água precisa considerar a fração que ainda está particulada nessas células.

Além disso, para análises de microcistinas em água tratada previamente clorada é recomendável a adição de 0,2mL de solução de tiosulfato de sódio a 1% para cada 1000mL de amostra, para se eliminar o cloro livre residual e, com isso, interromper o processo de oxidação das microcistinas possivelmente presentes na amostra. Após essa adição, a amostra deve ser agitada vigorosamente e mantida em repouso alguns minutos e, então, adicionar, para cada litro de amostra, 10ml da solução aquosa de TFA 10% e filtrar a amostra em membrana de fibra de vidro do tipo GF/C (CHORUS e BARTRAM, 1999).

Processo de pré-purificação para análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC ou CLAE).

A pré-purificação do extrato obtido ou da amostra de água permite a eliminação de impurezas sem a perda do analito, além de promover a concentração das toxinas dissolvidas. Sem ela, pequenos picos de toxinas nos cromatogramas podem ser perdidos, devido à sobreposição com picos de outras substâncias eluídas simultaneamente, ou, a concentração de toxinas pode ser superestimada, se os picos não tiverem uma boa separação.

A extração em fase sólida (EFS) é a técnica mais amplamente usada em concentração de amostras e pré-purificação para análises por CLAE. Os cartuchos de octadecil-silano (ODS = C_{18}) têm sido amplamente utilizados neste processo de purificação, mas outros materiais poliméricos como OASIS HLB têm se tornado popular (MERILUOTO e CODD, 2005).

O trabalho de Tsuji *et al.* (1994) descreve o estudo de diferentes tipos de EFS e um método de pré-purificação com dois passos: primeiro uma extração em fase sólida num cartucho C_{18} , seguido por uma pré-purificação em cartucho de sílica gel. Este método é altamente recomendável para análises de amostras de água tratada, pois permite

uma grande redução da interferência da matéria orgânica dissolvida na água, no caso da detecção de baixas concentrações de microcistinas.

A verificação da eficiência do método de EFS escolhido é necessária e recomendável. Isto pode ser feito por adição de uma quantidade conhecida de microcistina numa amostra de água ultrapura (“Milli Q”) determinando-se a recuperação após EFS. Na prática, a recuperação varia, não apenas devido ao tipo de cartucho, mas também, à matriz das amostras e dos análogos de microcistinas presentes na amostra.

A seguir, está apresentada a metodologia de EFS, descrita em Chorus e Bartram (1999), para concentração e pré-purificação de amostras de água ou extrato de células para análises de microcistinas.

Material necessário:

- Proveta de 1000mL
- Pipetas de volumes variáveis
- Bomba de vácuo
- Sistema para filtração a vácuo
- Frascos de vidro com tampa rosqueável (≈ 3 mL).
- Beckers - 10mL
- Tubos de centrífuga - 1,0mL
- Cartuchos para extração em fase sólida (C_{18} ou outro tipo equivalente) com 1,0g da fase sólida.
- Tubos de teflon (PTFE) e adaptadores para os cartuchos
- Banho termostatizado (45-50^o C) com sistema de evaporação por nitrogênio ou ar comprimido

Reagentes *:

- Soluções de metanol a 10, 20 e 30% em água
- Solução aquosa de ácido trifluoracético 10% (v/v)
- Solução de ácido trifluoracético 0,1% (v/v) em metanol
- Metanol
- Água ultrapura

*Todos os reagentes devem ser grau analítico (PA).

Procedimento:

- No caso de amostra de água tratada, ou fração dissolvida de amostra de água bruta, essa já deve estar previamente filtrada e seu volume determinado, conforme descrito anteriormente.

-
- Adicionar, para cada litro de amostra, 10ml da solução de TFA 10% e misturar antes de filtrar novamente, a amostra em filtro de fibra de vidro tipo GF/C ou equivalente.
 - Adicionar 10ml de metanol 100%, por litro de amostra.
 - Ativar o cartucho de EFS, previamente adaptado no sistema de filtração a vácuo (Figura 11.1), passando-se 10ml de metanol 100% seguidos de 10ml de água. Certificar-se que o cartucho não seque em nenhuma das etapas. O metanol e a água eluída devem ser descartados.
 - Usando o tubo de teflon e os adaptadores, conectar a garrafa de vidro, contendo a amostra, no topo do cartucho, e utilizar o sistema de vácuo para passar a amostra pelo cartucho. Caso esteja pré-purificando um extrato de células, esse deve ser eluído dessa mesma forma. O vácuo utilizado deve permitir a passagem da amostra com um gotejamento contínuo e não um fluxo direto rápido, pois isso pode provocar a perda da toxina por carreamento.
 - Após a passagem de todo o volume da amostra pelo cartucho, este é lavado com 10ml de metanol 10%, seguido de 10ml de metanol 20% e 10ml de metanol 30%. O eluato dessas três lavagens é descartado.
 - O cartucho deve, então, ser eluído com 3ml da solução de ácido trifluoracético 0,1% em metanol. O eluato é coletado em um tubo de vidro ou becker e colocado para evaporar. O volume dessa solução para eluição da amostra pode ser aumentado, caso se esteja trabalhando com extrato bastante concentrado.
 - A amostra seca é então ressuspensa com 0,2mL a 1,0mL de metanol. A amostra está pronta para ser analisada ou ser congelada para análise posterior. No caso de armazenamento da amostra, deve-se mantê-la congelada em frascos de vidro.
 - Centrifugar ou filtrar a amostra (filtro de nylon de 0,45µm de poro) para remover material particulado antes de analisá-la por CLAE.

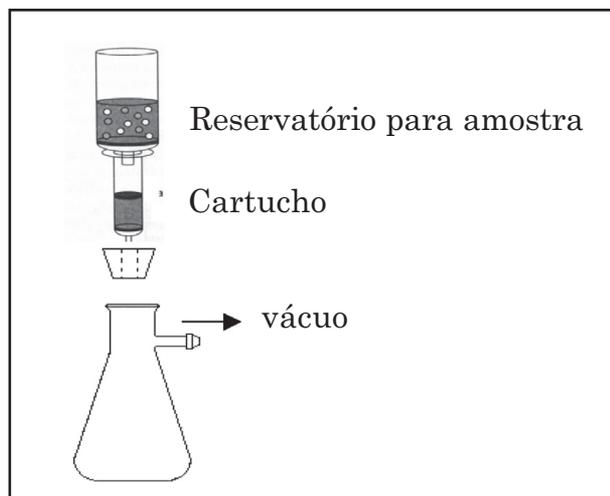


Figura 11.1 Esquema do sistema de pré-purificação com cartucho de EFS.

Análise por CLAE com detector UV com arranjo de diodo

As microcistinas compreendem uma família de heptapeptídeos com número grande de análogos; portanto, as separações requerem uma boa resolução e boa seletividade.

A absorvância molar de microcistinas é máxima em 238nm, permitindo a detecção sensível do UV. O principal cromóforo da toxina, que absorve a 238 nm, é um dieno conjugado no resíduo do Adda, com absorvância adicional do grupo insaturado α,β - carbonil no resíduo Mdha/Mdhd (MERILUOTO e CODD, 2005).

O espectro no UV de microcistinas foi dividido, por Lawton, Edwards e Codd (1994) em duas categorias: o espectro usual da microcistina, isto é, como o da microcistina-LR, com um máximo de absorvância a 238nm e o espectro de microcistinas contendo triptofano, com um máximo adicional a 222nm. Da mesma forma, o espectro de UV de microcistinas contendo tirosina (como microcistina-YR), apresenta um pico de absorção menos pronunciado na região de 230-240nm.

De acordo com Meriluoto e Codd (2005), os sistemas cromatográficos, em fase reversa (FR), utilizados em separações de microcistinas, distribuem-se em cinco categorias: a) fases de mobilidade neutra com acetato de amônia e acetonitrila, b) fase móvel ácida com TFA e acetonitrila; c) fase móvel contendo metanol com diferentes tampões e

valores variáveis de pHs; d) outros sistemas de cromatografia FR; e e) outras fases móveis e estacionárias. Segundo estes autores, tem sido mostrado que fases móveis ácidas são capazes de separar mais microcistinas que a fase neutra. Nas Tabelas 11.1 (separações isocráticas) e 11.2 (separações por gradiente) estão listados vários exemplos de condições cromatográficas para análises de microcistinas.

Padronização internacional de análises de microcistinas

Conforme citado em Meriluoto e Codd (2005), foi desenvolvido, de acordo com os critérios da ISO, a Organização Internacional de Padronização, um método padrão para a determinação de microcistinas. O método proposto especifica a extração de amostras de cianobactérias usando metanol aquoso, a concentração e pré-purificação em cartuchos SPE de fase reversa, e a separação das microcistinas em CLAE de fase reversa, seguida pela detecção em UV.

Para detalhes, a versão final do padrão ISO poderá ser consultada no website do ISO, “<http://www.iso.org>.” ISO/FDIS 20179, Qualidade de água- /Determinação de microcistinas – Método usando extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção em UV. Comitê Técnico / subcomitê: TC 147/SC 2; Padrões ISO. ICS:13.060.50. Sumário: ISO 20179:2005 especifica um método para a determinação e quantificações de microcistinas em água bruta (contendo biomassa) e água tratada. Os métodos descritos são válidos para Microcistina-RR, Microcistina-YR e Microcistina-LR.

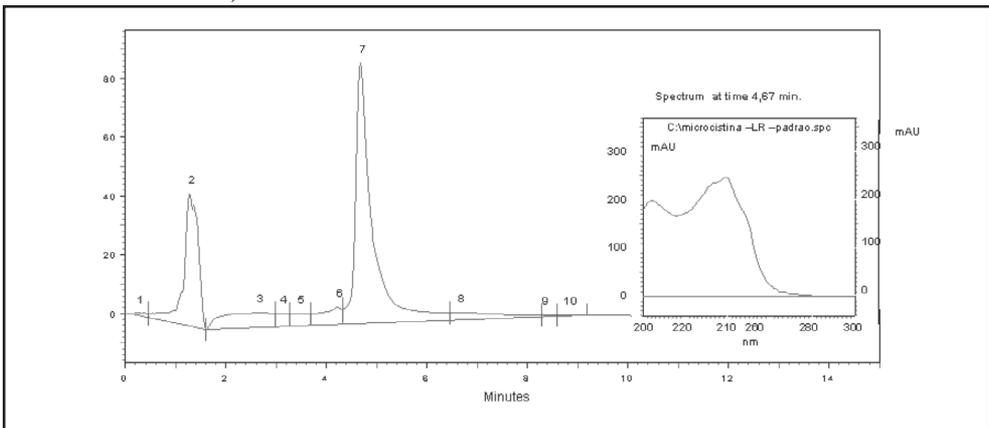


Figura 11.2 Cromatograma do padrão de microcistina-LR com o espectro de absorção característico.

Tabela 11.1 Detecção e quantificação de microcistinas por CLAE-UV, em condições isocráticas.

Fase estacionária	Dimensões da coluna e tamanho da partícula	Solventes A e B	%B	Toxinas detectadas	Autores
Hypersil C ₁₈	50mm x 4,6mm I.D., 3 µm	0,5M acetato de amônia, pH 6 – ACN	26	Microcistina-LR	Siegelman <i>et al.</i> 1984.
Spherogel-TSK DEAE 2-SW	259mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,04M de fosfato de sódio, pH 7 + 0,2M NaCl-MeOH	3	Microcistinas-LR, -FR, -YR, -LA, -LAba	Gatthercole e Thiel 1987
Novapak C ₁₈	150mm x 3,9mm I.D., 5µm	0,01M de acetato de amônia – ACN	26	Microcistinas-LR, -YR, -LA	
Nucleosil C ₁₈	75mm x 4,6mm I.D., 3µm	0,05% TFA – MeOH	60	Microcistinas –YR, -LR	Harada <i>et al.</i> 1988
		0,05M fosfato, pH 3,0 – MeOH	60	Microcistinas –YR, -LR	
		0,05M NaSO ₄ – MeOH	50	Microcistinas –YR, -LR	
		0,05M fosfato, pH 3,0 – MeOH	58	Microcistinas –YR, -LR, -RR	
GFF isrp	250mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,1M Fosfato de potássio monobásico, pH 6,8 – ACN	15	Microcistinas –LA, -LR, -YR, -RR, nodularina	Merliuoto <i>et al.</i> 1990
Ultrasphere ODS	150mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,1% TFA – ACN	38	Microcistinas –YR, -LR, -FR, -YA, -LA, -LAba	Wicks e Thiel, 1990
ODS Hypersil	100mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,01M de acetato de amônia – ACN	23	Várias microcistinas incluindo as variantes dimetiladas	Rapala <i>et al.</i> 2002
Eclipse XDB-C ₁₈	250mm x 3,0mm I.D.				

Tabela 11.2 Detecção e quantificação de microcistinas por CLAE-UV, em gradiente.

Fase estacionária	Dimensões da coluna e tamanho da partícula	Solventes A e B	Gradiente %B	Toxinas detectadas	Autores
Ultrasphere C18	250mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,1% TFA – ACN	46-55	-	Dierstein, Kaiser e Weecksner, 1988
Partisil-5		A: ácido acético em clorofórmio (1:99) B: ácido acético em MeOH (1:99)	30-80	-	Birk et al., 1988
µBondapak C18	300mm x 3,9mm	0,05% TFA – 0,05% TFA em ACN	30-100	Microcistinas –RR, -YR, -LR, -FR, -LA, -LY, -LW, -LF, dm-microcistina-RR e nodularina	Lawton, Edwards e Codd, 1994
µBondapak C18	150mm x 6mm	0,008M de acetato de amônia – ACN	15-35	24 compostos com espectro de UV equivalente a Microcistina	Jones, Falconer e Wilkins, 1995
Nucleosil C18	250mm x 4,6mm I.D., 5µm	I: 0,05% TFA-ACN II: 0,05% TFA-0,05% TFA em ACN III: 0,5% Ácido fórmico-0,2% ácido fórmico em ACN	I,II,III: 25-70	Microcistinas –RR, -YR, -LR, -LY, -LW, -LF, dm-microcistina-RR, -LR e nodularina	Spoof et al., 2001
Discovery Amide C16	250mm x 4,6mm I.D., 4µm	IV: (A) 0,0105M acetato de amônia-ACN (95:5) (B) 0,05 M acetato de amônia-ACN (20:80)	IV: 15-60		
Purospher RP-18e	250mm x 4,6mm I.D., 5µm	0,05% TFA – ACN	30-64	Várias microcistinas incluindo as variantes dimetiladas	Rapala et al., 2002
Eclipse XDB-C18	250mm x 3,0mm I.D. 5µm	0,01M acetato de amônia – ACN	23-40		
LiChrospher PAH ODS	250mm x 3,0mm I.D. 5µm				
Hypersil ODS	100mm x 4,6mm I.D. 5µm				
Chromolith Performance RP-18e	100mm x 4,6mm	0,05% TFA – 0,05% TFA em ACN	25-70	Microcistinas –RR, -YR, -LR, -LY, -LW, -LF, dm-microcistina-RR, -LR e nodularina	Spoof e Merlino, 2002

Análises por ELISA (Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay) – Considerações gerais:

O primeiro método de ELISA desenvolvido para detecção de microcistinas foi descrito por Kfir, Johannsen e Botes (1986). Alguns anos depois, Chu, Huang e Wei (1990), desenvolveram outro método mais eficaz e, a partir de então, a cada ano encontram-se na literatura científica descrições de novos formatos de ELISA para detecção e quantificação destas hepatotoxinas.

O método de ELISA competitivo direto, comumente utilizado nos kits comerciais para a detecção dessas toxinas, constitui-se na identificação de um antígeno (a microcistina) através de anticorpos específicos fixos ao fundo de uma placa de 96 poços (com capacidade para 200µL cada). Simplificadamente, cada poço é incubado com uma amostra contendo o antígeno e com um conjugado composto de antígeno ligado a uma enzima, frequentemente a peroxidase (HRP). O antígeno ligado a enzima e o não ligado (a amostra) competem pela ligação com os anticorpos. Após a reação, a placa é lavada e somente o que se ligou aos anticorpos permanece. O substrato da enzima é adicionado e a reação é colorimétrica. Quanto mais reação de cor houver, menos toxina existe na amostra. O esquema abaixo ilustra esta explicação:

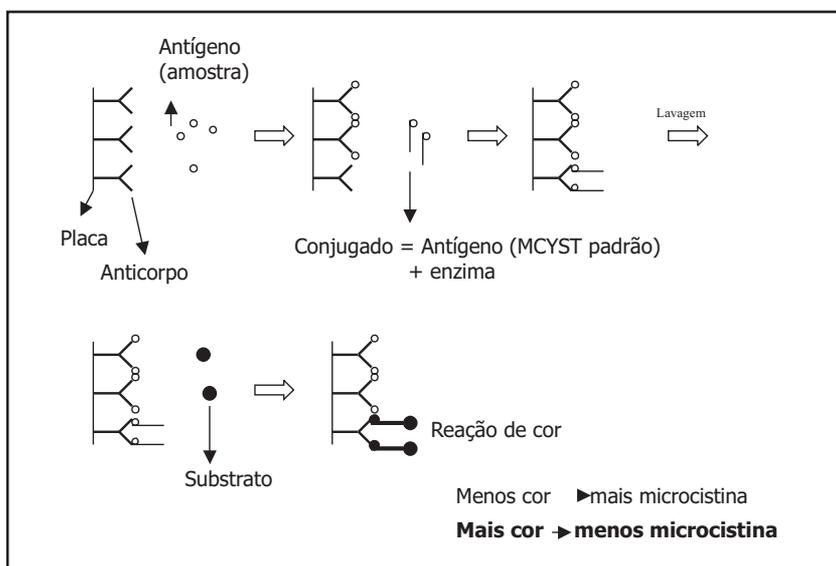


Figura 11.3 Esquema simplificado

O resultado final é obtido utilizando-se os valores de densidade ótica de diferentes concentrações de padrão de microcistina-LR na construção de uma curva de calibração que será utilizada para se calcular a concentração de toxina nas amostras.

As principais vantagens do método de ELISA são a sensibilidade (na ordem de partes por bilhão-ppb), a praticidade (análise de várias amostras ao mesmo tempo), a rapidez (tempo total de análise é de 1 hora e meia, em média) e a economia para a implementação do método no laboratório.

Procedimentos de extração

Uma amostra de água pode ser analisada por ELISA diretamente, tomando-se apenas o cuidado de realizar uma filtração da água para a remoção de partículas ou células em suspensão que possam atrapalhar a reação. Mas, antes da análise, deve-se decidir que fração de microcistinas pretende-se analisar.

Caso o objetivo seja analisar microcistinas totais (dissolvidas + particuladas), deve-se, então, coletar a água e promover o rompimento das células. Para isso, normalmente se utiliza o congelamento seguido de descongelamento, em ciclos de, pelo menos, 3 vezes. Em seguida, filtra-se a amostra em filtro de fibra de vidro (tipo GF/C) e a água filtrada (contendo a fração total de microcistinas) é diretamente utilizada na análise por ELISA.

Com relação ao processo de extração, independentemente do procedimento que for utilizado para extração de microcistinas de amostras de florações de cianobactérias ou filtros contendo o material particulado da amostra de água, ao final, o extrato que será aplicado ao kit de ELISA deverá ser uma solução aquosa. Isso se deve à sensibilidade dos anticorpos geralmente utilizados, que, na melhor das situações, suportam soluções aquosas com uma concentração máxima de 20% de metanol.

Portanto, para a análise por ELISA é recomendado que, ao final da extração, o material seja solubilizado em água deionizada, e filtrado em membrana de 0,45 ou 0,65 μ m. Além disso, como o método tem uma faixa de detecção na ordem de partes por bilhão (ppb), o volume de água para a solubilização do material extraído não deve ultrapassar 1mL.

Concentração e pré-purificação

Quando a análise da amostra de água por ELISA indicar que a concentração de microcistinas está abaixo do limite de detecção do método, existe a possibilidade de se realizar uma concentração da amostra.

Para tanto, normalmente se utiliza o mesmo procedimento aplicado para o método de cromatografia líquida citado no item sobre o processo HPLC ou CLAE..

Principais interferentes

Até o momento, os métodos de ELISA desenvolvidos para a detecção de microcistinas se aplicam apenas a amostras de água. A extração de matrizes orgânicas (tecidos de animais, por exemplo), geralmente produz amostras que contém uma grande quantidade de interferentes, tais como proteínas, lipídeos, ou mesmos pequenos peptídeos de semelhança significativa com as microcistinas. Tais interferentes muitas vezes produzem resultados falso-positivos.

Atualmente, já existe a produção de anticorpos monoclonais com grande especificidade para microcistinas. Estas imunoglobulinas reconhecem especificamente o aminoácido ADDA, característico dessas toxinas. Assim, futuramente pode haver uma grande redução nos resultados falso-positivos e um aumento na possibilidade de utilização do método de ELISA em matrizes orgânicas.

Entretanto, mesmo amostras de água podem conter interferentes. O estudo de Oliveira *et al.* (2005) revelou que íons metálicos presentes na água podem interferir na detecção de microcistina-LR. A água tratada da rede de distribuição da cidade do Rio de Janeiro foi contaminada em laboratório com 10ppb de microcistina-LR e, após duas horas de incubação, a análise por ELISA detectou menos de 20% da concentração de microcistina adicionada. Esta água continha íons como ferro e alumínio, mas, certamente outros fatores, tais como o cloro residual, podem ter interferido na análise. Neste mesmo trabalho, quando à água deionizada foi adicionado ferro (1,2mg/L) ou alumínio (0,1mg/L), foi observada uma redução de 32% e 82% na detecção de 14ppb de microcistina-LR, respectivamente, por CLAE.

Portanto, é bastante válido ter informações sobre a qualidade da amostra de água que se pretende analisar. Quando houver dúvidas, confirmar o resultado de ELISA por outros métodos analíticos.

Cálculos para quantificação:

A maior parte dos métodos de ELISA desenvolvidos até o momento são baseados em anticorpos produzidos contra microcistina-LR. Entretanto, a maioria apresenta uma boa reatividade cruzada com outras variantes de microcistina e, portanto, a maioria dos métodos é capaz de detectar outras microcistinas. No entanto, é importante lembrar que o resultado final não discrimina quais os tipos de microcistina presentes na amostra; apenas indica o total de toxina detectado.

Para o cálculo da concentração de microcistinas na amostra é preciso construir uma curva de calibração com os valores de absorvância (ABS) das diferentes concentrações de padrão de microcistina-LR.

Alguns kits comerciais sugerem o cálculo do %Bo de cada padrão e amostras para a construção da curva e cálculo final. As etapas para esta quantificação são:

Após a leitura de todos os poços da placa, obtêm-se as absorvâncias médias dos calibradores e amostras, e calcula-se o % Bo como segue:

$$\%Bo = \frac{(\text{ABS média do calibrador ou da amostra} \times 100)}{(\text{ABS média do controle negativo})}$$

Representa-se graficamente o % Bo de cada calibrador no eixo Y (escala linear) em oposição à concentração de microcistina no eixo X (escala log). Obtém-se a linha de tendência através dos pontos de calibração.

Determina-se a concentração de microcistinas de cada amostra, utilizando-se a equação da reta correspondente do gráfico.

O cálculo da concentração da amostra é válido somente se o % Bo da amostra estiver dentro do intervalo dos valores de %Bo da curva de calibração. Se a amostra estiver fora desta escala, os resultados devem ser relatados como concentração menor do que o menor calibrador ou maior do que o maior calibrador.

Análise de Cilindrospermopsina

Em relação à análise de cilindrospermopsina, os estudos iniciais envolveram o uso de bioensaio em camundongos e indicaram a toxicidade de cilindrospermopsina como sendo de aproximadamente 200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (SHAW *et al.* 2000).

Como com outras cianotoxinas, as alternativas para a substituição

do bioensaio em camundongos têm sido investigadas. Para cilindrospermopsinas, existe a alternativa de testes com animais invertebrados tal como o kit Thamnotox ou teste com *Artemia salina* que proporcionam medidas de toxicidade com CL_{50} com valores de 0,7 a $8,1\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, dependendo do tempo de exposição da *Artemia salina* (METCALF *et al.* 2002b).

Outras medidas de toxicidade de cilindrospermopsina têm demonstrado que esta toxina é um potente inibidor da síntese proteica em plantas (Metcalf, Barakate e Codd 2004) e em animais, ambos *in vitro* (FROSCIO *et al.* 2001) e *in vivo* (TERAO *et al.* 1994).

A habilidade da cilindrospermopsina inibir a tradução do RNA mensageiro em proteína levou ao desenvolvimento de um sistema de ensaio, utilizando lisados de reticulocito de coelhos, com um limite de detecção de 50nM para cilindrospermopsina (FROSCIO *et al.* 2001).

Entretanto, até agora um dos métodos mais comuns usados na detecção e quantificação de cilindrospermopsina é a CLAE. Usando a detecção de arranjo de diodo, as cilindrospermopsinas podem ser detectadas a 262nm (lambda máxima) e o espectro de caracterização desta toxina de cianobactéria faz a identificação relativamente fácil, assim como para microcistina (OHTANI, MOORE e RUNNEGAR 1992).

Concentração e Pré-purificação de cilindrospermopsina

Como para as microcistinas, é necessária a utilização de procedimentos para extrair cilindrospermopsinas da fração particulada, bem como para concentrar cilindrospermopsina da solução aquosa por extração de fase sólida.

O tipo de adsorvente de fase sólida mais útil encontrado é o baseado em cartuchos de carvão ativado (“graphitised carbon-based”) e estes podem concentrar cilindrospermopsinas para detecção por CLAE com arranjo de diodo, quando presentes em água em concentração de até $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (METCALF *et al.* 2002a).

A seguir, está apresentada a metodologia para extração e análise de cilindrospermopsinas implantada no laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias – IBCCF/UFRJ, que é baseada nos trabalhos de Li *et al.* (2001) e Welker, Bickel e Faster (2002) e que vem mostrando resultados bastante consistentes para análises de amostras aquosas contendo células de *Cylindrospermopsis*.

Fração particulada:

Após a concentração da amostra de água bruta, pelos procedimentos descritos no item sobre coleta e preservação de amostra, a extração é realizada pelos procedimentos descritos abaixo:

Material necessário:

- Centrífuga
- Beckers de vidro – 50mL.
- Provetas – 20mL
- Pipetas – 1,0mL
- Tubos de centrifuga de volumes variáveis (20 – 1,0mL)
- Água ultrapura (“Milli-Q”)

Procedimento:

- Colocar os filtros contendo as amostras em um becker com 20mL de água ultra- pura. Os filtros podem ser cortados em pedaços pequenos tomando-se o cuidado de não tocar diretamente no material seco e de não contaminar outras amostras com o material retido na tesoura. Esse volume de água poderá ser aumentado, caso não seja suficiente para embeber e cobrir totalmente os filtros utilizados para concentrar a amostra.
- Manter os filtros em extração, utilizando-se agitador magnético, por, pelo menos, uma (1) hora.
- Separar o extrato do material precipitado (resíduo dos filtros) por centrifugação ou pela compressão dessa suspensão em seringa, caso não haja uma centrífuga disponível.
- Adicionar mais 20mL de água sobre os filtros e repetir o processo de extração, como já descrito. Este processo deve ser repetido por três vezes no total e, em cada uma delas, o extrato obtido deve ser reunido em um mesmo frasco.
- Esse extrato deve ser mantido em frasco de vidro bem fechado e sob refrigeração até ser analisado.

Concentração e pré – purificação:

Material necessário:

- Proveta de 1000mL
- Pipetas de volumes variáveis
- Bomba de vácuo
- Liofilizador
- Sistema para filtração a vácuo
- Frascos de vidro com tampa rosqueável , (\approx 3mL).
- Beckers - 10mL
- Tubos de centrífuga - 1,0mL
- Cartuchos para extração em fase sólida (C_{18} ou outro tipo equivalente) com 1,0g da fase sólida.
- Tubos de teflon (PTFE) e adaptadores para os cartuchos

Reagentes*:

- Metanol
- Água

*Todos os reagentes devem ser de grau analítico (PA).

Procedimento:

- No caso de amostra de água tratada, ou fração dissolvida de amostra de água bruta, essa já deve estar previamente filtrada, liofilizada e ser extraída uma única vez, conforme os procedimentos descritos para a fração particulada.
- Ativar o cartucho de EFS, previamente adaptado no sistema de filtração a vácuo, pela passagem de 10ml de metanol 100% seguido de 10ml de água. Certificar-se que o cartucho não seque em nenhuma das etapas. O metanol e a água eluída devem ser descartados.
- No caso do tubo de teflon e dos adaptadores, utilizar o sistema de vácuo para passar a amostra pelo cartucho. Caso esteja pré-purificando um extrato de células, esse deve ser eluído dessa mesma forma.
- Após a passagem de toda amostra pelo cartucho, este é eluído com 20ml de água ultrapura. Esta fração deve ser recolhida e liofilizada.
- A amostra seca é então ressuspensa com 0,2mL a 1,0mL de água ultra pura. A amostra está pronta para ser analisada

ou poder ser congelada para análise posterior.

- Centrifugar ou filtrar a amostra (Filtro de nylon de 0,45 μ m de poro) para remover material particulado antes de analisá-la por CLAE.

Condições cromatográficas (CLAE)

A análise por cromatografia de alta eficiência com detector de UV com arranjo de diodo é realizada em condições de gradiente de 0 – 50% metanol + 0,05% TFA (v/v), durante 20 minutos, seguida de 15 minutos em condições isocráticas. É utilizada coluna de fase reversa Lichrospher 100 RP-18, 5 μ m (125 x 4mm), ou equivalente, com fluxo de 1,0mL/min. O espectro de absorção de cada pico é analisado na faixa de 195 a 300nm, comparando-se o espectro de absorção de cada pico ao espectro de absorção do padrão de Cilindrospermopsina. Figura 11.4

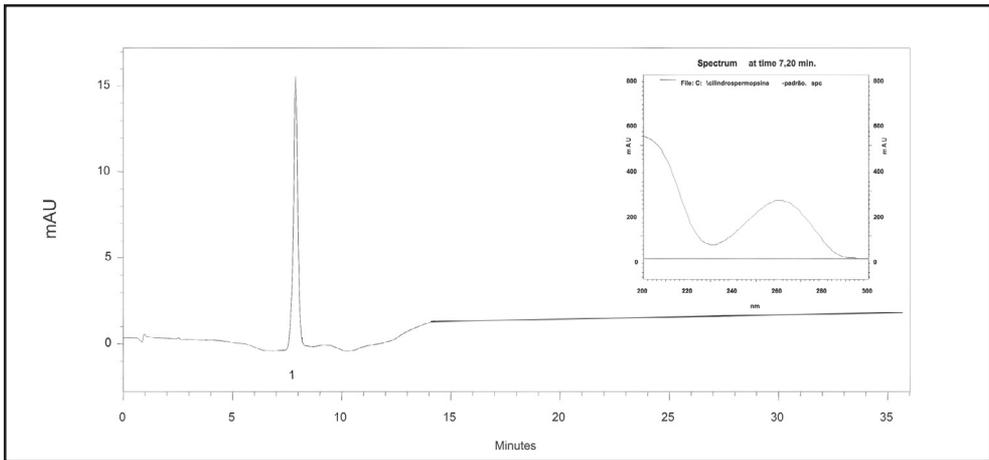


Figura 11.4 Cromatograma de padrão de cilindrospermopsina com o espectro de absorção característico.

Análises de Saxitoxinas

Saxitoxinas é o nome genérico que se tem adotado para um grupo de, pelo menos, 21 alcalóides carbamatos neurotóxicos, inicialmente conhecidos como “venenos paralisantes de mariscos” (toxinas do tipo PSP), e que foram primeiramente isolados de dinoflagelados marinhos,

responsáveis pela ocorrência de marés vermelhas. Atualmente, a produção de saxitoxinas já foi comprovada em cepas de cianobactérias, de pelo menos 5 gêneros distintos (*Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Planktothrix*).

Vários métodos já foram desenvolvidos para detecção e análise de saxitoxinas. O método mais comum ainda empregado para se identificar a presença dessas neurotoxinas é o bioensaio em camundongos, que foi descrito por Sommer e Meyer (1937) e padronizado para estimar-se a toxicidade de saxitoxinas pela Associação Oficial de Química Analítica (AOAC, 1984). Entretanto, o método analítico mais utilizado para saxitoxinas é a CLAE com oxidação pós-coluna e detecção por fluorescência (OSHIMA, 1995).

Outros métodos analíticos como cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massa (LC-MS), eletroforese capilar, e mesmo métodos de imunoenaios do tipo ELISA já foram desenvolvidos para análises da saxitoxinas. Entretanto, suas aplicações em programas de monitoramento são ainda restritas por diferentes limitações instrumentais, e de capacitação técnica. (MERILUOTO e CODD, 2005).

Extração de Saxitoxinas

Como discutido anteriormente, também essas toxinas podem estar presentes em células intactas e devem ser extraídas antes da sua determinação analítica. Para a extração de saxitoxinas de cianobactérias têm sido usados ácido acético aquoso (NEGRI e JONES, 1995) e metanol acidificado (McElhiney *et al.* 1998). Entretanto, o ácido clorídrico aquoso é o solvente padrão usado na determinação desses componentes em mariscos (AOAC, 1990). O procedimento de extração para dinoflagelados foi otimizado por Ravn *et al.* (1995), citados em Nicholson e Burch. (2001), e pode ser considerado análogo para a extração de células de cianobactérias.

Segundo esses autores, as células devem ser lisadas por congelamento e descongelamento no solvente de extração, a qual é completada por utilização de um sistema de ultrassom (sonicação). O ácido acético ou clorídrico, em concentrações variando de 0,01 a 1,0M, dá recuperação equivalente das toxinas totais. Entretanto, de acordo com Nicholson e Burch. (2001), Flynn e Flynn (1996), também investigaram a extração por ácido acético e gelo-degelo para extração de saxitoxinas de dinoflagelados e concluíram que o extrato com ácido

acético a 0,01M produziu o melhor resultado. Este solvente de extração também mostrou melhor resultado para extração de saxitoxinas de cianobactérias, quando usado na concentração de 0,05M, seguido de congelamento e descongelamento por três vezes (ROSITANO *et al.*, 1998, citado em NICHOLSON e BURCH, 2001).

A extração de saxitoxinas é complicada pela interconversão de algumas das toxinas. Enquanto a quantidade total de toxinas recuperadas com vários procedimentos deve ser constante, seu perfil, isto é, a quantidade relativa de cada uma das toxinas, pode ser alterada pelos processos de conversão. De acordo com Nicholson e Burch, (2001) isto foi demonstrado por Ravn *et al.* (1995) no seu estudo de extração de saxitoxinas de dinoflagelados. O ácido acético como solvente de extração, em concentrações entre 0,01-1,0M, proporcionou um padrão de toxinas equivalente. A extração com 1,0M de ácido clorídrico promoveu a conversão de toxinas C1 e C2 para os componentes mais tóxicos GTX2 e GTX3, quando comparada com a extração com ácido muito mais diluído, isto é, concentrações entre 0,01-0,02M, produzindo recuperações consistentes para toxinas individuais equivalentes aos resultados obtidos com ácido acético. Três extrações são necessárias para a completa recuperação das saxitoxinas (RAVN *et al.*, 1995; FLYNN e FLYNN, 1996, citados em NICHOLSON e BURCH, 2001).

A estabilidade de saxitoxinas em amostras de água foi investigada por Jones e Negri (1997), que demonstraram a conversão de toxinas C, para dcGTXs muito mais tóxicas. Enquanto que na conversão ocorrida numa razão significativa a 25°C, nenhum dado foi apresentado para indicar que a refrigeração pode não ser apropriada como um método de preservação de curta duração. Entretanto, as técnicas de preservação de amostras de água contendo saxitoxinas requerem maior investigação.

A extração usada na análise de saxitoxinas também tem relevância na estabilidade das toxinas no extrato amostral. Com saxitoxinas extraídas de dinoflagelados, os perfis de toxinas foram estáveis por, pelo menos, 6 meses a -20°C em ácido acético, numa concentração de 0,01-1,0M. Em contraste, os extratos em 0,05 e 0,1M de ácido clorídrico demonstraram conversão de toxinas C para toxinas GTX. As saxitoxinas extraídas de *A. circinalis* australiana foram estáveis em 0,05M de ácido acético à temperatura ambiente e a 4°C, por, pelo menos, 2 semanas (NICHOLSON e BURCH, 2001).

Com base nesses resultados, o ácido acético aquoso pode ser considerado a melhor escolha para a extrair saxitoxinas de

cianobactérias. As concentrações não pareceram ser uma variável crítica, dentro da amplitude de 0,01-1,0M.

Abaixo estão descritos os procedimentos básicos para extração de saxitoxinas em amostras de água ou de células de cianobactérias:

Material necessário:

- Ácido acético 0,01-1,0M
- Pipetas – 5,0mL
- Sonicador
- Placa agitadora
- Centrifuga
- Tubos de centrifuga de volumes variáveis (1,0 - 20mL)
- Beckers de vidro – 50mL.

Procedimento:

- Após a liofilização da amostra, adicionar no próprio frasco de liofilização, para evitar maiores perdas, 5 a 10mL de ácido acético 0,5M. Este volume dependerá da quantidade de amostra liofilizada.
- Colocar o frasco em mesa agitadora por, pelo menos, uma (1) hora.
- Caso a amostra seja de água bruta com alta concentração de células, utilizar um sistema de ultrassom para rompimento das células (sonicar), ou proceder um congelamento e descongelamento, examinando sempre ao microscópio se as células foram rompidas ou não.
- Separar o extrato do material precipitado por centrifugação ou filtrar em filtros de nylon, com poros de 0,45µm.
- Esse extrato deve ser mantido em frasco de vidro bem fechado e mantido sobre refrigeração até ser analisado.

Como para as outras cianotoxinas, outro procedimento de extração que pode ser utilizado com amostras aquosas é o congelamento e descongelamento da amostra seguida de filtração e centrifugação, levando-se em consideração os cuidados apresentados anteriormente.

Concentração e Pré-Purificação de Saxitoxinas

As saxitoxinas, por sua natureza hidrofílica, não podem ser extraídas e ou concentradas, usando solventes orgânicos ou cartuchos de fase sólida reversa. Isto faz sua análise, com componentes livres dissolvidos em água, problemática. Entretanto, o procedimento selecionado para resolver este assunto depende muito mais dos limites de detecção requeridos. Em termos de monitoramento da qualidade da água em concordância com os limites recomendados pela portaria MS 518/04 ($3\mu\text{g/L}$), normalmente é necessária uma etapa de concentração da amostra. Isto pode ser feito com o auxílio de um evaporador rotatório ou mesmo liofilizador.

Procedimentos de extração em fase sólida para saxitoxinas, usando cartuchos de carvão ativado, já foram avaliados e demonstraram boa reprodutibilidade nas recuperações de saxitoxinas encontradas em *A. circinalis* (NICHOLSON e BURCH, 2001). Este método parece ser promissor para o uso com amostras de água, mas ainda é necessária uma avaliação mais extensiva com diferentes variantes de saxitoxinas encontradas em cepas brasileiras.

Para determinar saxitoxinas em amostras de água bruta, o procedimento da preparação das amostras aplicado à microcistinas, como relatado por Lawton, Edwards e Codd (1994), parece ser a melhor escolha, isto é, as células intactas são removidas por filtração para determinar a concentração de toxina intracelular, seguido pela determinação de toxina extracelular presente no filtrado. A toxina intracelular requer extração com ácido acético, ao invés do metanol aquoso usado para microcistinas.

O cartucho de C18 pode ser utilizado para a purificação da amostra, por retirada de outros compostos que podem interferir na análise, como sugerido por Oshima (1995) e descrito a seguir.

Material necessário:

- Pipetas de volumes variáveis
- Bomba de vácuo
- Centrífuga
- Sistema para filtração a vácuo
- Frascos de vidro com tampa rosqueável ,3 ml (aproximadamente).
- Beckers - 10ml
- Tubos de centrífuga - 1,0mL

- Cartuchos para extração em fase sólida (C₁₈ ou outro tipo equivalente) com 1,0g da fase sólida.

Reagentes:

- Metanol PA
- Água ultrapura (“Milli-Q”)

Procedimento:

- Lavar o cartucho de EFS com 10ml de metanol 100%, previamente adaptado no sistema de filtração a vácuo, ou através de pressão com uma seringa.
- Equilibrar o cartucho com 10ml de água. Certificar-se que o cartucho não seque em nenhuma das etapas. O metanol e a água eluída devem ser descartados.
- Passar cerca de 3ml do extrato da amostra. Descartar o primeiro 1,5mL do eluato
- Coletar o restante em um frasco de vidro.
- Centrifugar ou filtrar a amostra (filtro de nylon de 0,45µm de poro) para remover material particulado antes de analisá-la por CLAE.

Condições Cromatográficas

Embora o método analítico desenvolvido por Oshima (1995) requeira um maior tempo de análise, pois são necessárias três análises distintas com três fases móveis diferentes para a detecção de todas as variantes de saxitoxinas, este método é até agora considerado o mais satisfatório, pois permite análises das toxinas individuais com resultados precisos. Entretanto, mesmo assim, é possível ocorrer picos com tempo de retenção idêntico ao das saxitoxinas, sem que estas estejam presentes na amostra, levando a resultados positivos falsos. De acordo com Onodera *et al.* (1996), uma estratégia que pode ser utilizada quando houver dúvida se o pico obtido corresponde realmente a uma saxitoxina, é a repetição da análise sem o oxidante pós-coluna. Se a resposta obtida com o pico de interesse mudar da mesma maneira que a obtida com o padrão, então essa resposta pode ser usada para confirmar a identidade deste pico.

Métodos de cromatografia líquida utilizando oxidação pré-coluna, para produzir derivados fluorescentes de saxitoxinas, já foram descritos

por Lawrence e Ménard (1991), Lawrence *et al.* (1991), Lawrence, Ménard e Cleroux (1995) e Lawrence, Wong e Ménard (1996). Embora essa metodologia seja relativamente mais simples, algumas saxitoxinas produzem o mesmo derivado e, portanto, só se pode determinar a quantidade total de saxitoxinas presentes na amostra. Além disso, uma avaliação criteriosa da utilização dessa metodologia para análises de amostras aquosas ainda se faz necessária.

A seguir, está apresentada a metodologia de análise de saxitoxinas por sistema de oxidação pós-coluna, de acordo com Oshima (1995), que vem mostrando resultados bastantes consistentes para análises de saxitoxinas produzidas por cepas brasileiras de cianobactérias.

Diferentes soluções estoque deverão ser preparadas com antecedência e deverão ser estocadas por, no máximo, 6 meses. São elas:

- 1) tetrabutyl amônio fosfato c – 500mM
- 2) 1-heptasulfonato de sódio – 100mM
- 3) ácido acético 50mM
- 4) ácido fosfórico 500mM
- 5) hidróxido de amônia 1N
- 6) ácido periódico 350mM
- 7) fosfato dipotássio 250mM
- 8) hidróxido de potássio 1N

As fases móveis poderão ser armazenadas por, no máximo, 2 dias e cada grupo de saxitoxinas tem sua fase móvel.

A) para C1 – C4

1mM tetrabutyl amônio em tampão acetato, pH 6,0

- 1mL solução estoque 1
- completar para 450mL com água
- ajustar o pH para 5,8 com a solução estoque 3
- completar para 500mL
- filtrar em acetato de celulose com 0,45 µm de poro.

B) para GTX1 – GTX6, dcGTX2 e dcGTX3

2mM heptasulfonato, em tampão fosfato de amônio 10mM pH 7,1

- dissolver 10mL da solução estoque 2 e 4
- completar para 450mL com água

- ajustar o pH para 7,1 com a solução estoque 5
- completar para 500mL
- filtrar em acetato de celulose com 0,45 μ m de poro

C) para STX e neoSTX

2mM heptasulfonato em tampão fosfato de amônio 30mM pH 7,1

- dissolver 10mL da solução estoque 2
- dissolver 30mL da solução estoque 4
- completar para 440mL com água
- ajustar o pH para 7,1 com a solução estoque 5
- completar para 500mL
- filtrar em acetato de celulose com 0,45 μ m de poro
- adicionar acetonitrila grau CLAE – 25mL para colunas de 150mm
30mL para colunas de 250mm

O reagente oxidante utilizado para a análise de todas as saxitoxinas deverá ser preparado diariamente.

Ácido periódico 7mM em tampão fosfato de sódio 10mM pH 9,0

- dissolver 10mL da solução estoque 6
- dissolver 100mL da solução estoque 7
- completar para 300mL com água
- ajustar o pH para 9,0 com a solução estoque 8
- completar para 500mL
- filtrar em acetato de celulose com 0,45 μ m de poro

O reagente acidificante utilizado para a análise de todas as saxitoxinas deverá ser preparado diariamente.

Ácido acético 500mM

Condições cromatográficas

- Coluna de fase reversa C18 ou C8
- Fases móveis – fluxo de 0,8mL/min

(a) para C1-C4:

1mM tetrabutyl amônio em tampão acetato pH 5,8

(b) para GTX1 – GTX6, dcGTX2 e dcGTX3:

2mM heptasulfonato em tampão fosfato de amônio 10mM pH 7,1

(c) para STX e neoSTX:

2mM heptasulfonato em tampão fosfato de amônio 30mM pH 7,1

- Reagente oxidante – fluxo 0,4mL/min

Ácido periódico 7mM em tampão fosfato de sódio 10mM pH 9,0

- Reação: em 10m de tubo de teflon (0,5mm) à 80°C em forno ou a 65°C em banho maria

- Reagente acidificante – fluxo de 0,4mL/min

Ácido acético 500mM

- Detecção – comprimento de onda de excitação em 330nm
comprimento de onda de emissão em 390nm

O diagrama do sistema de CLAE está representado na Figura 11.5

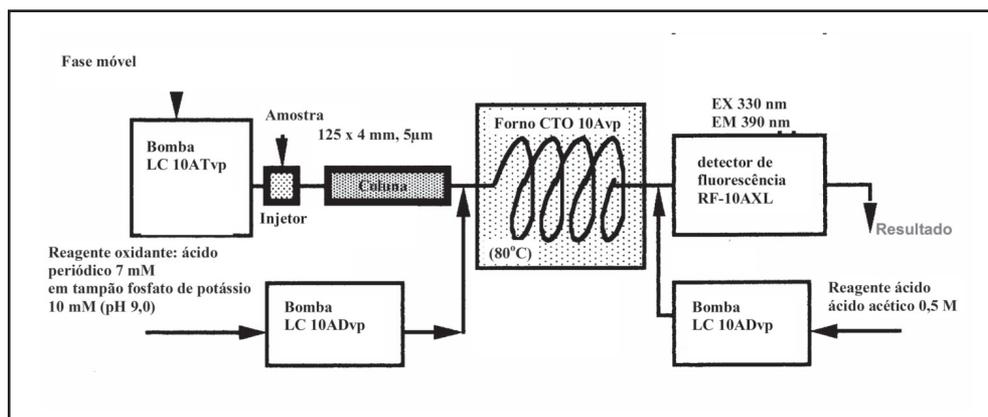


Figura 11.5 Diagrama do sistema de CLAE para análise de saxitoxinas (adaptado de Oshima (1995)).

Referência Bibliográfica

AOAC (1984) Official Methods of Analysis. S. Williams [Ed.] Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA.

AOAC (1990) Paralytic Shellfish Poison, Biological Method, Final Action 959:08, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Pp.881-882. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists.

AZEVEDO, S. M. F. O., EVANS, W., CARMICHAEL, W. W. E NAMIKOSHI, M. (1994). First report of microcystins from a Brazilian isolates of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of applied phycology*. 6:261-262.

BIRK, I. M., MATERN, U., KAISER, I., MARIN, C. E WECKESSER, J. (1988). The peptide toxin of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 76941. Isolation and analysis by nuclear magnetic resonance and fast atom bombardment mass spectroscopy. *J.Chromatogr.* 449:423-431.

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

BRIAND, J. F., ROBILLOT, C., LLOBERAS, C. Q., HUMBERT, A. C. E BERNARD, C. (2002). Environmental context of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) blooms in a shallow pond in France. *Water Research*. 36:3183-3192.

CHELLAPPA, N. T., COSTA, M. A. M. E MARINHO, I. R. (2000). Harmful cyanobacterial blooms from semiarid freshwater ecosystems of North-Easter Brazil. *Australian Society for Limnology Inc.* 38(2):45-49.

CHORUS, I. E BARTRAM, J., (1999). Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. E & FN Spon.London. 416 pp.

CHU, F., HUANG, X. e WEI, R., (1990). Enzyme-linked immunosorbent assay for microcystins in blue-green algal blooms. *J.Assoc.Off.Anal.Chem.* 7:451-454.

DIERSTEIN, R., KAISER, I. e WEECKSSER, J. (1988). Rapid determination of *Microcystis* sp. toxins by reserved-phase liquid chromatography. *FEMS:Microbiology Letters*. 49:143-147.

DOKULIL, M. T.e MAYER, J. (1996). Population dynamics and photosynthetic rates of a *Cylindrospermopsis-Limnotherix* association in a highly eutrophic urban lake, Alte Donau, Vienna. *Algological Studies*. 83:179-195.

FASTNER, J., FLIEGER, I. e NEUMANN, U. (1998). Optimised Extraction of microcystins from field samples - a comparison of different solvents and procedures. *Wat.Res.* 32:3177-3181.

FROSCIO, S. M., HUMPAGE, A. R., BURCHAM, P. C. e FALCONER, I. R. (2001). Cell-Free protein synthesis inhibition assay for the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin.*Enviromental Toxicology*. 16(05):408-412.

GATHERCOLE, P. S.e THIEL, P. G. (1987). Liquid chromatographic determination of the

cyanoginosins, toxins produced by the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *J.Chromatogr.* 408:435-440.

HARADA, K. I., MATSUURA, K., SUZUKI, M., OKA, H., WATANABE, M., OISHI, S., DAHLEM, A., BEASLEY, V. e CARMICHAEL, W. W. (1988). Analysis and purification of toxic peptides from cyanobacteria by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography.B.* 448:275-283.

HIROOKA, E. Y., PINOTTI, M. H. P., TSUTSUMI, T., YOSHIDA, Y. e UENO, Y. (1999). Survey of microcystins in water between 1995 in Paraná, Brazil using ELISA. *Natural Toxins.* 7:103-109.

HUSZAR.V. L. M, SILVA.L. H. S, MARINHO.M, DOMINGOS, P., e SANT' ANNA.C. L.(2000). Cyanoprokaryote assemblages in eighth productive tropical Brazilian waters. *Hydrobiologia.* 424:67-77

JARDIM, F. A., FONSECA, Y. M. F. e AZEVEDO, S. M. F. O. (1999). Primeira ocorrência de cianobactérias tóxicas em captação de água da COPASA - Alfenas (Represa de Furnas) - MG. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1117-1125.

JONES.G. J, FALCONER.I. R. e WILKINS.R. M. (1995). Persistence of cyclic peptide toxins in dried *Microcystis aeruginosa* crusts from lake Mokoan, Australia. *Environmental.Toxicology.* 10:19-24.

JONES, G. e NEGRI, A. (1997). Persistence and degradation of cyanobacterial paralytic shellfish poisons (PSPs) in freshwaters. *Wat.Res.* 31(3):525-533.

KFIR, R., JOHANNSEN, E. e BOTES, D. P. (1986). Monoclonal antibody specific for cyanoginosin-LA: preparation and characterization. *Toxicon.* 24(6):543-552.

KOMÁRKOVÁ, J., LAUDARES-SILVA, R. e SENNA, P. A. C. (1999). Extreme morphology of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) in the Lagoa do Peri, a freshwater coastal lagoon, Santa Catarina, Brazil. *Algalogical Studies.* 94:207-222.

LAWRENCE, J.F. e MÉNARD, C. (1991). Liquid chromatographic determination of paralytic shellfish poisons in shellfish after prechromatographic oxidation. *Journal of AOAC International.* 74 (6):1006-1012.

LAWRENCE, J.F.; MÉNARD, C.; CHARBONNEAU, C.F. e HALL, S. (1991). A study of tem toxins associated with paralytic shellfish poison using prechromatographic oxidation and liquid chromatographic with fluorescence detection. *Journal of AOAC International.* 74 (2):404-409.

LAWRENCE, J.F.; MÉNARD, C. e CLEROUX, C. (1995). Evaluation of prechromatographic oxidation for liquid chromatographic determination of .paralytic shellfish poisons in shellfish. *Journal of AOAC International.* 78 (2):514-520

LAWRENCE, J.F.; WONG, B. e MÉNARD, C. (1996). Determination of decarbomoyl saxitoxin and its analogues in shellfish by prechromatographic oxidation and liquid

chromatographic with fluorescence detection. *Journal of AOAC International*. 79 (5):1111-1115.

LAWTON, L., EDWARDS, C. e CODD, G. A. (1994). Extraction and high-performance liquid chromatographic method for the determination of microcystins in raw and treated waters. *Analyst*. 119:1525-1530.

Li, R., CARMICHAEL, W. W., BRITAIN, S., EAGLESHAM, G. K., SHAW, G., LIU, Y. e WATANABE, M. M. (2001). First report of the cyanotoxins cylindrospermopsin and deoxycylindrospermopsin from *Raphidiopsis curvata* (cyanobacteria). *J. Phycol.* 37:1121-1126.

McELHINEY, J., LAWTON, L.A., EDWARDS, C. e GALLACHER, S. (1998) Development of a bioassay employing the desert locust (*Schistocerca gregaria*) for the detection of saxitoxin and related compounds in cyanobacteria and shellfish. *Toxicon* 36:417-420.

MAGALHÃES, V. F., SOARES, R. M. e AZEVEDO, S. M. F. O. (2001). Microcystin contamination in fish from the Jacarepaguá Lagoon (RJ, Brazil): Ecological implication and human health risk. *Toxicon*. 39:1077-1085.

MAGALHÃES, V. F., MARINHO, M. M., DOMINGOS, P.; OLIVEIRA, A.C.; COSTA, S.M., AZEVEDO, L.O. e AZEVEDO, S.M.F.O. (2003). Microcystins (Cyanobacteria hepatotoxins) bioaccumulation in fish and crustaceans from Sepetiba Bay (Brasil, RJ). *Toxicon*. 42:289-295.

MERILUOTO, J., ERIKSSON, J., HARADA, K. I., DAHLEM, A., SIVONEN, K. e CARMICHAEL, K. (1990). Internal surface reserved-phase high-performance liquid chromatographic separation of the cyanobacterial peptide toxins microcystin-LA, -LR, -YR, -RR and nodularin. *Journal of Chromatography.B*. 509:390-395.

MERILUOTO, J. e CODD, G. A. (2005). Cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis. Åbo Akademi University Press. 149 pp.

METCALF, J. S., BARAKATE, A. e CODD, G. A. (2004). Inhibition of plant protein synthesis by the cyanobacterial hepatotoxin, cylindrospermopsin. *FEMS Microbiology Letters*. 235:125-129.

METCALF, J. S., BEATTIE, K. A., SAKER, M. L. e CODD, G. A. (2002a). Effects of organic solvents on the high performance liquid chromatographic analysis of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin and its recovery from environmental eutro-phic waters by solid phase extraction. *FEMS Microbiology Letters*. 216:159-164.

METCALF, J. S., LINDSAY, J., BEATTIE, K. A., BIRMINGHAM, S., SAKER, M. L., TÖRÖKNÉ, A. K. e CODD, G. A. (2002b). Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitions and microcystins. *Toxicon*.

40:1115-1120.

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 an anatoxin-a(s)-like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply. *Harmful Algae*. 4:743-753.

MOLICA, R. J. R. (2003). Contribuição ao conhecimento da ecologia, toxicologia e filogenia de *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cianobactéria). Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro .Tese de Doutorado.

NEGRI, A. e JONES, G. (1995). Bioaccumulation of paralytic shellfish poisoning (psp) toxins from the cyanobacterium *Anabaena circinalis* by the freshwater mussel *Alathyria condola*. *Toxicon*. 33(5):667-678.

NICHOLSON, B.C. e BURCH, M.D. (2001) Evaluation of analytical methods for detection and quantification of cyanotoxins in relation to Australian drinking water guidelines. Report for the National Health and Medical Research Council of Australia, the Water Services Association of Australia, and the Cooperative Research Centre for water Quality and Treatment.

OHTANI, I., MOORE, R. e RUNNEGAR, M. (1992). Cylindrospermopsin: A potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *J. Am. Chem. Soc.* 114:7942-7944.

OLIVEIRA, A. C. P., MAGALHÃES, V. F., SOARES, R. M. e AZEVEDO, S. M. F. O. (2005). Influence of drinking water composition on quantitation and biological activity of dissolved microcystin (cyanotoxin). *Environ Toxicol.* 20:126-130.

ONODERA, H., OSHIMA, Y., WATANABE, M.F., WATANABE, M., BOLCH, C.J., BLACKBURN, S. e YASUMOTO, T. (1996) Screening of paralytic shellfish toxins in freshwater cyanobacteria and chemical confirmation of the toxins in cultured *Anabaena circinalis* from Australia. In: YASUMOTO, T., OSHIMA, Y. e FUKUYO, Y. (Eds.) Harmful and Toxic Algal Blooms. Proceedings of the Seventh International Conference on Toxic Phytoplankton, Sendai, Japan, 12-16 July 1995, pp. 563-566. Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO.

OSHIMA, Y. (1995) Post-column derivatization HPLC methods for paralytic shellfish toxins. In: G.M. HALLEGRAEFF, D.M. ANDERSON e CEMBELLA, A.D. [Eds.] Manual on Harmful Marine Microalgae, IOC Manuals and Guides no. 33,81-94.

PADISÁK, J. (1997). *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju, an expanding, highly adaptative cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. *Arch Hydrobiol.* 107:563-593.

RAPALA, J., ERKOMAA, K., KUKKONEN, J., SIVONEN, K. e LAHTI, K., (2002). Detection of microcystins with protein phosphatase inhibition assay, high-performance liquid chromatography-UV detection and enzyme-linked immunosorbent assay. Comparison of methods. *Ana.Chim.Acta.* 466:213-231.

SAKER, M. L., NOGUEIRA, I. C. G., VASCONCELOS, V., NEILAN, B., EAGLESHAM, G. e PEREIRA, P., (2003). First report and toxicological assessment of the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* from Portuguese freshwaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 55:243-250.

SHAW, G. R., SEAWRIGHT, A. A., MOORE, M. R. e LAM, P. K. S. (2000). Cylindrospermopsin, a cyanobacterial alkaloid: Evaluation of its toxicological activity. *Ther. Drug Monitor.* 22:89-92.

SPOOF, L., KARLSSON, K e MERILUOTO, J. (2001). High-performance liquid chromatographic separation of microcystins and nodularin, cyanobacterial peptide toxins on C₁₈ and amide C₁₆ sorbents. *J. Chromatogr. A* 909:225-236.

SPOOF, L. e MERILUOTO, J. (2002). Rapid separation of microcystins and nodularin using a monolithic silica C₁₈ column. *J. Chromatogr.* 947:237-245.

SIEGUELMAN, H. W., ADAMS, W. H., STONER, R. D. e SLATKIN, D. N. (1984). Toxins for *Microcystis aeruginosa* and their hematological and histopathological effects . In: RAGELIS, E. P. (Ed.) . Seafood Toxins. ACS Symposium Series No. 262. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 407-413.

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

TERAO, K., OHMORI, S., IGARASHI, K., OHTANI, I., WATANABE, M. F., HARADA, K.-I. e WATANABE, M. (1994). Electronic microscope studies on experimental poisoning in mice induced by cylindrospermopsin isolated from blue-green alga *Umezakia natans*. *Toxicon.* 32:833-843.

TSUJI, K., NAITO, S., KONDO, F., WATANABE, M., SUZUKI, S., NAKAZAWA, H., SUZUKI, M., SHIMADA, T. e HARADA, K.-I., (1994). A clean-up method for analysis of trace amounts of microcystins in lake water. *Toxicon.* 32(10):1251-1259.

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

WELKER, M.; BICKEL, H. e FASTER, J. (2002). HPLC-PDA detection of cylindrospermopsin – opportunities and limits. *Water Research*. 36:4659-4663.

WICKS, R. J. e THIEL, P. G., (1990). Environmental factors affecting the production of peptide toxins in floating scums of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* in a hypertrophic African reservoir. *Environm.Sci.Technol*. 24:1413-1418.

YUNES, J., CUNHA, N. T., CONTE, S. M., RABELLO, I. M., GIORDANI, A. T., BENDATTI, M. M., MAIZONAVE, C. M. e HEIN, R. P., (2000). Programa AGUAAN: Agilização do Gerenciamento e Utilização de Águas com Algas Nocivas.

YUNES, J., SALOMON, P., MATTHIENSEN, A., BEATTIE, K., RAGGETT, S. e CODD, G. A. (1996). Toxic blooms of cyanobacteria in the Patos Lagoon Estuary, southern Brazil. *Journal of Aquatic Ecosystem Health*. 5:223-229.

Referência bibliográfica em *apud*

FLYNN, K. e FLYNN, K.J. (1996) Na automated HPLC method for the rapid analysis of paralytic shellfish toxins from dinoflagellates and bacteria using precolumn oxidation at low temperature. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol*. 197:145-157.

RAVN, H., ANTHONI, U., CHRISTOPHERSEN, C., NIELSEN, P.H. e OSHIMA, Y. (1995) Standardized extraction method for paralytic shellfish toxins in phytoplankton. *J. Appl. Phycol*. 7:589-594.

ROSITANO, J., NICHOLSON, B.C., HERESZTYN, T. e VELZEBOER, R.M.A. (1998) Characterisation and determination of PSP toxins in neurotoxic cyanobacteria and methods for their removal from water. Urban Water Research Association of Australia Research Report no 148. Melbourne. Urban Water Research Association of Australia

SOMMER, H. e MEYER, K.F. (1937) paralytic shellfish poisoning. *Arch. Pathol*. 24:560-598.

