

RENATA IZA MONDARDO

**INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO NA TRATABILIDADE DAS
ÁGUAS VIA FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE EM MANANCIAL
COM ELEVADAS CONCENTRAÇÕES DE MICROALGAS E
CIANOBACTÉRIAS**

Florianópolis, maio de 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO NA TRATABILIDADE DAS
ÁGUAS VIA FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE EM MANANCIAL
COM ELEVADAS CONCENTRAÇÕES DE MICROALGAS E
CIANOBACTÉRIAS**

RENATA IZA MONDARDO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Luiz Sens

Florianópolis, maio de 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**INFLUÊNCIA DA PRÉ-OXIDAÇÃO NA TRATABILIDADE DAS
ÁGUAS VIA FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE EM MANANCIAL
COM ELEVADAS CONCENTRAÇÕES DE MICROALGAS E
CIANOBACTÉRIAS**

RENATA IZA MONDARDO

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, no curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurício Luiz Sens
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientador

Rejane Helena Ribeiro da Costa

Roselane Laudares Silva

Ramon Lucas Dalsasso

Florianópolis, maio de 2004.

À minha família, em especial, à
minha mãe Regina pelo seu amor,
exemplo e eterno apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Maurício Luiz Sens a orientação, a amizade e a confiança depositada em mim durante a realização deste trabalho.

Agradeço, também, aos professores e funcionários do curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina a cordialidade e a contribuição para elaboração deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA) os equipamentos e oportunidade de realização deste trabalho, e ao funcionário Nico o empenho.

Agradeço à CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento) a oportunidade de utilizar a estrutura ETA (Estação de Tratamento de Água) da Lagoa do Peri, para a realização deste trabalho, e a todos os funcionários da ETA o apoio concedido.

Agradeço à Prof. Dra. Roselane Laudares Silva a amizade e sua imprescindível ajuda na execução deste trabalho.

Agradeço aos novos e bons amigos Clarissa, Cátia, Ramon, Bianca, Heloíza e Deverson que, de uma forma ou de outra, contribuíram para elaboração deste trabalho.

Agradeço ao amigo Luiz Carlos o incentivo e as valiosas sugestões utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao João Batista Jr. o carinho, a paciência e sobretudo o seu amor.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) a bolsa de mestrado.

Agradeço a Deus a vida e as oportunidades durante esta jornada.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Um sério problema enfrentado por ETAs com filtração direta descendente é a presença de fitoplâncton, que, dependendo da espécie e do número de indivíduos, pode causar sérios problemas operacionais e comprometer a qualidade da água produzida. A pré-cloração é uma prática realizada em muitos sistemas de tratamento de água, visando à eliminação de fitoplâncton. Entretanto, alguns problemas foram observados na utilização desse pré-tratamento em mananciais com elevadas concentrações de fitoplâncton, sobretudo a formação de trihalometanos (THMs), os quais são considerados carcinogênicos, e a liberação de metabólitos que podem ser potencialmente tóxicos. A necessidade do controle de trihalometanos incentivou o desenvolvimento de pesquisas envolvendo outros oxidantes. Dentre os principais produtos investigados, o ozônio mostra-se uma excelente alternativa como pré-oxidante em processos combinados utilizados no tratamento de água. Contudo, alguns estudos referentes à ruptura celular e à formação de subprodutos ainda se fazem necessários para a consolidação da tecnologia da ozonização para tal finalidade. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar o desempenho do ozônio e do cloro, utilizados na pré-oxidação de água com elevadas concentrações de cianobactérias e microalgas, a ser submetida à filtração direta descendente seguida de desinfecção por cloro, avaliando a qualidade da água após tratamento, principalmente no que se refere à formação de trihalometanos e a testes toxicológicos. As investigações experimentais foram realizadas no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (LALP/UFSC) e envolveram as seguintes etapas: 1) Caracterização da água do manancial Lagoa do Peri; 2) Ensaio de bancadas (em bateladas), a fim de determinar as dosagens ótimas dos pré-oxidantes estudados (cloro e ozônio), coagulante e auxiliar de coagulação; 3) Ensaio em piloto contínuo utilizando as dosagens ótimas anteriormente determinadas. A pesquisa conclui, a partir de testes, que a ozonização, utilizada como pré-tratamento à filtração direta descendente, demonstrou ser uma excelente alternativa para o tratamento de água com elevadas concentrações de fitoplâncton, pois proporcionou melhores resultados de remoção de turbidez, cor aparente, COT, clorofila *a*, números e espécies de cianobactérias e microalgas e menor formação de trihalometanos, comparada à pré-cloração. Na avaliação da atividade genotóxica dos compostos formados após a etapa de desinfecção, os testes demonstraram que houve formação de micronúcleos apenas nos peixes submetidos à água pré-clorada. A pré-ozonização produz água de melhor qualidade e, nos parâmetros analisados no período de estudo, apresenta padrão de potabilidade de acordo com o estabelecido pela Portaria GM 1469, de 29/12/2000, do Ministério da Saúde.

Palavras-chave: pré-oxidação, filtração direta, ozonização, remoção de cianobactérias e microalgas, formação de trihalometanos.

ABSTRACT

A serious problem faced by treatment plant (ETA) with descending direct filtration is the presence of phytoplankton that, according to the number of individuals and species, can cause serious operational problems and compromise the quality of the produced water. The pre-chlorination is a practical made in many water's system treatment aiming the elimination of the Phytoplankton. However, some problems were observed in the utilization of this pre-treatment in springs with high concentration of Phytoplankton, specially the formation of trihalomethanes (THMs), which are considered carcinogenics, and release of metabolites that might be potentially toxic. The necessity of controlling the trihalomethanes created an incentive in the development of the researches involving other oxidants. Among the main products examined, the ozone appears as an excellent alternative as pre-oxidant in combined processes used in the water's treatment. However, some studies referred to lyses of cell and formation of byproducts as necessary to the consolidation of the ozonation technology to such finality. The present work aims to investigate the ozone and chlorine performance, used alternatively in the water pre-oxidation, with high concentration of cyanobacteria and microalgae, to be submitted to the descending direct filtration followed by the disinfection by the chlorine, evaluating the quality of the water after the complete treatment, mainly concerning to the formation of trihalomethanes and toxicological tests. The experimental investigation were carried out in the Lagoa do Peri Lab (L.A.L.P.), and involved the following steps: 1) Characterization of the water in the springs of Lagoa do Peri; 2) Tests in small scales aiming the good dosage of the pre-oxidants studied, ozone and chlorine, coagulant, coagulation aid; 3) Tests in the continuous pilot using the good dosage previously determined. The ozonation, used as pre-treatment to the descending direct filtration provided best results in the removal of the turbidity, apparent color, TOC, chlorophyll *a*, number and species of cyanobacteria and microalgae, and the small formation of the trihalomethanes, compared to the results of the tests with the use of pre-chlorine, in the evaluation of the genotoxic activity in the compounds formed after disinfection. The tests showed that there was formation of the micronucleus only in the fish submitted to the pre-chlorinated water. The pre-ozonation produces good quality water and provides, to the parameters analyzed in that period, a pattern of potability that conforms to the parameters established by Portaria GM 1469-12/21/2000 of Brazilian Health Department (Ministério da Saúde).

Key-words: pre-oxidation, descending direct filtration, ozonation, removal of cyanobacteria and microalgae, formation of trihalomethanes.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS E TABELAS	9
INTRODUÇÃO	11
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 FATORES QUE INFLUEM NO DESENVOLVIMENTO DO FITOPLÂNCTON ...	20
1.3 SUSPENSÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL	22
1.4 VARIAÇÕES SAZONAIS	22
1.5 FITOPLÂNCTON QUE PODEM COMPROMETER A QUALIDADE DAS ÁGUAS	22
1.6 REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS TÓXICAS E SEUS PRODUTOS METABÓLICOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA	24
1.6.1 Barreira de Filtração e Recarga com Água Subterrânea	25
1.6.2 Uso de Algicidas	26
1.6.3 Telas e Micropeneiras	28
1.6.4 Utilização de membranas e osmose reversa	29
1.6.5 Adsorção com carvão ativado.....	29
1.6.6 Oxidantes.....	30
1.6.6.1 Oxidação com cloro	31
1.6.6.2 Oxidação por ozônio	44
1.6.6.3 Pré-oxidação	59
1.6.7 Coagulação e Floculação	62
1.6.8 Filtração Direta Descendente	67
1.6.9 Desinfecção	69
1.7 GENOTOXICIDADE AMBIENTAL	73
1.8 LAGOA DO PERI	76
2 MATERIAIS E MÉTODOS	78
2.1 INTRODUÇÃO	78
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MANANCIAL LAGOA DO PERI	79
2.3 ENSAIOS EM BANCADA	81
2.3.1 Ensaio para Determinar as Melhores Dosagens de Cloro na Pré-oxidação	81
2.3.2 Ensaio para Determinar as Melhores Dosagens de Ozônio na Pré-oxidação	82
2.3.3 Ensaio de Coagulação/Filtração	83
2.4 ENSAIOS REALIZADOS NO SISTEMA PILOTO DE TRATAMENTO	84
2.4.1 Descrição do Sistema Piloto	84
2.4.1.1 Câmara de chegada de água bruta	85
2.4.1.2 Pré-oxidação	86
2.4.1.2.1 Unidade de pré-ozonização	86
2.4.1.2.2 Unidade de pré-cloração	90
2.4.1.3 Unidade de mistura rápida	92
2.4.1.4 Unidade de filtração direta de fluxo descendente	93
2.4.1.4.1 Sistema de lavagem do filtro	94
2.4.1.5 Unidade de desinfecção	96
2.5 PARÂMETROS DE CONTROLE	96

2.5.1 Determinação da Concentração da Clorofila <i>a</i>	97
2.5.2 Análise Taxonômica	99
2.5.3 Densidade do Fitoplâncton (Ind./mL)	99
2.6 PONTOS DE COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	100
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	103
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MANANCIAL LAGOA DO PERI	103
3.2 ENSAIOS REALIZADOS EM BANCADA	111
3.3 ENSAIOS REALIZADOS NO SISTEMA PILOTO DE TRATAMENTO	112
3.3.1 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção da Cor Aparente Remanescente...	113
3.3.2 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção da Turbidez Remanescente.....	115
3.3.3 Efeito das Etapas Utilizadas no Tratamento em Relação à Remoção da Turbidez e da Cor Aparente	116
3.3.4 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção da Clorofila <i>a</i>	119
3.3.5 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção do Carbono Orgânico Total	120
3.3.6 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção de Fitoplâncton	122
3.3.7 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Resistência das Espécies	124
3.3.8 Efeitos da Pré-Oxidação e da Desinfecção em Relação à Formação de Trihalometanos e a Remoção de Fitoplâncton	132
3.3.9 Avaliação da Atividade Genotóxica dos Compostos Formados após a Desinfecção	135
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	137
REFERÊNCIAS	140

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1.1 – Gêneros que podem causar problemas em águas de abastecimento	23
Figura 1.2 – Principais trihalometanos encontrados em águas de abastecimento público	39
Figura 1.3 – Possíveis formas do ozônio devidas à ressonância magnética.....	48
Figura 1.4 – Mecanismo de cadeia cíclica da decomposição do ozônio	50
Figura 1.5 – Esquema do mecanismo de desestabilização por adsorção.....	64
Figura 1.6 – Diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH	65
Figura 1.7 – Localização geográfica do Parque Municipal da Lagoa do Peri e da captação	76
Figura 2.1 – Vista geral da ETA da Lagoa do Peri e da instalação piloto	79
Figura 2.2 – Foto dos ensaios realizados em <i>jar test</i>	84
Figura 2.3 – Esquema geral do sistema piloto	85
Figura 2.4 – Foto da câmara de chegada da água bruta	86
Figura 2.5 – Foto do ozonizador da Trailigaz	87
Figura 2.6 – Foto da base da coluna de ozonização e do difusor de poroso.....	88
Figura 2.7 – Reator de contato e bomba dosadora da unidade da pré-cloração	90
Figura 2.8 – Unidade de mistura rápida e das bombas dosadoras dos produtos químicos..	93
Figura 2.9 – Unidade de filtração direta descendente	95
Figura 2.10 – Fluxograma dos ensaios e das coletas realizadas	101
Figura 3.1 – Distribuição (%) biovolume do fitoplâncton encontrado na água da Lagoa do Peri, entre março/2001 e março/2003	107
Figura 3.2 – Comportamento das cianobactérias e do fitoplâncton total na água bruta da Lagoa do Peri no período de monitoramento	108
Figura 3.3 – Fotos da espécie <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> encontrada no manancial da Lagoa do Peri, com aumento de 400x	109
Figura 3.4 – Gráfico da relação entre Turbidez e Fitoplâncton total	110
Figura 3.5 – Resultados obtidos nos testes de jarros para a pré-ozonização	111
Figura 3.6 – Resultados obtidos nos testes de jarros para a pré-cloração	112
Figura 3.7 – Valores de cor aparente (uH) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação	114
Figura 3.8 – Valores de turbidez remanente (uT) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação	115
Figura 3.9 – Valores médios da remoção da turbidez e da cor aparente para cada tipo de água estudada	117
Figura 3.10 – Concentração de clorofila <i>a</i> (µg/L) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação	119
Figura 3.11 – Concentração de COT (mg/L) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação.....	121
Figura 3.12 – Biovolume do fitoplâncton total na água bruta e na água tratada para cada concentração dos oxidantes utilizados nos ensaios após tratamento completo e a remoção do fitoplâncton em %	122
Figura 3.13 – Densidade do fitoplâncton total na água bruta e na água tratada para cada concentração dos oxidantes utilizados nos ensaios após tratamento completo e a remoção do fitoplâncton em %	123
Figura 3.14 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 1,5mgO ₃ /L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238.083 Ind./mL	126
Figura 3.15 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do	

Peri e na água tratada com 2,0mgO ₃ /L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238.083 Ind./mL	127
Figura 3.16 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 2,5mgO ₃ /L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238 083 Ind./mL	128
Figura 3.17 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 2,5mgCl ₂ /L, usados na pré-oxidação e a sua remoção (%).....	129
Figura 3.18 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 3,0mgCl ₂ /L, usados na pré-oxidação e a sua remoção (%)	130
Figura 3.19 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 3,5mgCl ₂ /L, usados na pré-oxidação e a sua remoção (%).....	131
Figura 3.20 – Gráfico de remoção de fitoplâncton com e sem pré-oxidação	133
Figura 3.21 – Gráfico da concentração de trihalometanos nos ensaios com e sem desinfecção	134
Figura 3.22 – Características dos Eritrócitos normais (a) e dos Eritrócitos micronucleados (b) observados em microscopia óptica, nas amostras pré-cloradas	136
Tabela 1.1 – Principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxinas que representam risco à saúde humana	20
Tabela 1.2 – Compostos mais utilizados como algicidas	28
Tabela 1.3 – Comparação entre as características dos oxidantes mais usados.....	31
Tabela 1.4 – Variação da Constante de Equilíbrio (k ₁) do ácido hipocloroso em função da temperatura	37
Tabela 1.5 – Subprodutos formados da cloração e os efeitos na saúde humana	40
Tabela 1.6 – Risco relativo de desenvolver câncer em função do volume de água clorada ingerida diariamente e do número de anos relativos à ingestão da água	42
Tabela 1.7 – Efeito da pré-ozonização nas instalações piloto e a redução de trihalometanos nos efluentes tratados.....	46
Tabela 1.8 – Efeitos dos oxidantes em alguns elementos constituintes nas águas superficiais	47
Tabela 1.9 – Desinfetantes primários potenciais para a produção de água potável	72
Tabela 2.1 – Parâmetros e métodos utilizados no período de monitoramento do manancial.....	80
Tabela 2.2 – Composição granulométrica do filtro descendente utilizado no sistema piloto de tratamento	94
Tabela 2.3 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados	97
Tabela 3.1 – Características da água bruta durante o período de investigação experimental	104
Tabela 3.2 – Composição quantitativa do fitoplâncton encontrado nas análises realizadas na água bruta em Indivíduos/mL e Biovolume	105
Tabela 3.3 – Valores médios dos principais parâmetros analisados após tratamento completo	113
Tabela 3.4 – Tipos de águas e os valores médios dos parâmetros monitorados durante os estudos	117
Tabela 3.5 – Valores das espécies dos componentes do fitoplâncton encontrados na água bruta e na água tratada com e sem pré-oxidação, seguida da filtração direta descendente e desinfecção com cloro	125
Tabela 3.6 – Valores médios dos ensaios realizados sem e com pré-oxidação e dos ensaios sem e com desinfecção no sistema piloto, em relação à formação de trihalometanos e remoção de fitoplâncton	132

INTRODUÇÃO

A água destinada ao consumo humano deve atender a condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos, o que se consegue por meio de tratamento, quando a água do manancial oferece risco à saúde pública. Para impedir sua contaminação, deve-se evitar o despejo de líquidos que contenham organismos como bactérias, vírus, protozoários e parasitas, além de substâncias ou elementos químicos tóxicos.

A qualidade da água bruta das bacias hidrográficas tem piorado ao longo dos anos, devido à ocupação urbana nas margens dos mananciais. Os lagos costeiros, localizados na região mais urbanizada do País, são importantes reservatórios de água doce para abastecimento doméstico, uso na agricultura e indústria. Os múltiplos usos que se fazem desses lagos são conflitantes com seu uso para o abastecimento doméstico, porque levam a uma crescente deterioração da qualidade da água (ESTEVES, 1998b; citado por LAUDARES-SILVA, 1999).

A atividade antrópica tem levado a uma crescente eutrofização das lagoas costeiras brasileiras. Esse processo faz-se sentir principalmente nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, onde pesquisadores têm encontrado, em muitas lagoas, valores elevados de pH, alcalinidade, condutividade, formas de fósforo, nitrogênio e clorofila, comparados aos de outros lagos mais bem conservados da região, evidenciando o processo de eutrofização (ESTEVES, 1984; BOZELLI, 1992; DIAS JUNIOR, 1994; citado por LAUDARES-SILVA, 1999).

Essa eutrofização produz mudanças na qualidade das águas, incluindo: redução do oxigênio dissolvido, perda da qualidade cênica, morte extensiva de peixes e aumento das incidências de florações de cianobactérias (AZEVEDO, 1998).

A ocorrência de florações de cianobactérias tem sido cada vez mais freqüente em reservatórios brasileiros, em virtude de sua alta competitividade em ambientes tropicais eutrofizados. Estima-se que mais de 50% dessas florações possam ser tóxicas, produtoras de hepatoxinas e neurotoxinas, as quais podem causar problemas de saúde pública (COSTA e AZEVEDO, 1994).

Além do risco que pode trazer à saúde, a presença de microalgas e cianobactérias na água aduzida às estações de tratamento tem comprometido seriamente o desempenho das estações, acarretando redução da vazão de água tratada, prejudicando o processo de floculação, sendo necessário, muitas vezes, utilizar um auxiliar químico (para melhorar as características dos flocos formados), utilizar mais coagulantes e substâncias que auxiliem no ajuste do pH. Também, microalgas e cianobactérias causam obstrução dos filtros, o que aumenta a quantidade de água gasta para lavagens e, dependendo das espécies presentes no manancial, pode conferir sabor e odor à água, além de possibilitar a formação de compostos orgânicos clorados (DI BERNADO, 1992).

A floração de microalgas e cianobactérias em certas épocas do ano, em mananciais de água doce, representa um dos mais sérios problemas à operação de uma estação de tratamento de água que utiliza a tecnologia da filtração direta, sobretudo no que se refere à presença de cianotoxinas. A filtração direta é fortemente limitada pela qualidade da água a ser tratada, sendo recomendada para tratamento de águas naturais com baixos valores de cor e turbidez. No Brasil, algumas estações de tratamento de água que utilizam a tecnologia da filtração direta descendente apresentam problemas operacionais, os quais podem levar à produção de água com qualidade imprópria para consumo humano (BRANDÃO *et al.*, 1996).

Esse problema foi vivenciado na ETA da Lagoa do Peri, na qual se utiliza a filtração direta descendente. A elevada densidade de fitoplâncton ocasionou rápida oclusão de seus filtros, diminuindo as carreiras de filtração, gastando um grande volume de água de lavagem

dos filtros e comprometendo a qualidade da água produzida.

A pré-cloração é uma prática realizada em muitos sistemas de tratamento de água, visando à eliminação de microalgas e cianobactérias. Entretanto, alguns problemas foram observados na utilização desse pré-tratamento em mananciais com grandes concentrações desses seres, sobretudo a formação de subprodutos clorados, como, por exemplo, os trihalometanos (THMs), os quais são considerados carcinogênicos, e a liberação de metabólicos que podem ser potencialmente tóxicos. A necessidade do controle de trihalometanos incentivou o desenvolvimento de pesquisas envolvendo outros oxidantes, objetivando a substituição do cloro na oxidação das águas de abastecimento público. Dentre os principais produtos, o ozônio tem sido utilizado extensivamente como oxidante e desinfetante em tratamento de águas superficiais para a produção de água potável na Europa e é cada vez mais aplicado como pré-oxidante nos Estados Unidos, substituindo a pré-cloração. Contudo, alguns estudos referentes à lise celular e à formação de subprodutos ainda se fazem necessários para a consolidação da tecnologia da ozonização para tal finalidade.

A partir disso, esta pesquisa teve como objetivo geral investigar o desempenho de dois diferentes oxidantes, cloro e ozônio, utilizados na pré-oxidação de água com elevada concentração de microalgas e cianobactérias, a ser submetida à filtração direta descendente seguida de desinfecção por cloro, avaliando a qualidade da água após o tratamento completo, principalmente, no que se refere à formação de trihalometanos e atividades genotóxicas. Os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

- Estudar a dosagem necessária de cloro e ozônio que, sob determinadas condições de coagulação e filtração direta, propicie a melhor clarificação das águas e a remoção de fitoplâncton;
- Avaliar o desempenho da filtração direta descendente, com e sem pré-oxidação, na remoção do fitoplâncton;

- Avaliar a qualidade da água, no final do tratamento, após a desinfecção final, para cada um dos pré-oxidantes, com base na formação de trihalometanos e por meio de testes de genotoxicidade;
- Monitorar o crescimento do fitoplâncton com ênfase nas cianobactérias, sob o aspecto qualitativo e quantitativo, no período de março de 2001 a março de 2003.

A fim de atingir seus propósitos, este estudo está estruturado em quatro partes. No primeiro capítulo, apresenta-se a revisão bibliográfica em que se fundamentou a pesquisa; no segundo, são expostos os materiais e métodos utilizados e as principais definições da etapa de ensaios, bem como se caracteriza a água da Lagoa do Peri; o terceiro capítulo é dedicado a apresentar e discutir os resultados dos ensaios; por fim, expõem-se as conclusões finais e recomendações.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

A água é o alimento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, como, por exemplo, o abastecimento público, o abastecimento industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática.

O grande crescimento da população e o rápido desenvolvimento agrícola e industrial têm ocasionado considerável aumento no uso de água nos últimos anos, provocando muitos problemas no que diz respeito a obter um abastecimento de água adequado. À medida que o País cresce e se desenvolve, os problemas ampliam-se em complexidade.

As águas superficiais contêm muitos microorganismos que comprometem o aproveitamento de água potável. Muitas espécies de microorganismos aquáticos, de vida livre, necessitam de controle em águas destinadas ao abastecimento público, a fim de não prejudicarem as características de potabilidade. As interferências causadas por essas espécies podem ser: direta, graças às substâncias com propriedades organolépticas ou tóxicas que podem ser liberadas na água ou ainda no aumento de turbidez, produzido pela presença dessas espécies aquáticas em grande número; indireta, dadas as dificuldades que causam ao sistema de tratamento, prejudicando mecanicamente a filtração e quimicamente a coagulação e decantação de material sedimentável.

É evidente que a qualidade da água bruta das bacias hidrográficas tem piorado ao longo dos anos. O constante aumento da fertilização nos rios, lagos e nas represas, devido às atividades antrópicas, acarreta floração do fitoplâncton. Nos sistemas de tratamento, podem

ser encontradas varias espécies de fitoplâncton, representantes de quase todos os grupos.

A presença de fitoplâncton nos mananciais pode contribuir para a produção de subprodutos metabólicos que, juntamente com as substâncias expelidas por eles, contaminam os seres humanos, seja pela ingestão ou simplesmente pelo contato direto com a água contaminada, acarretando conseqüências à saúde, como rinite, conjuntivite, dispnéia, dermatites ou conseqüências mais graves, como hepatite e anorexia (DI BERNARDO, 1995).

Além do risco que pode trazer à saúde, a presença de fitoplâncton nos mananciais pode causar sérios problemas operacionais em estações de tratamento de água, independentemente da tecnologia adotada. Nas estações onde são empregadas a coagulação, floculação e decantação, antes da filtração, nota-se que, mesmo com a pré-desinfecção, as algas flutam nos decantadores e são carregadas para os filtros, obstruindo o meio filtrante em poucas horas de funcionamento, resultando em um gasto de 20 a 40% do volume de água produzido na lavagem dos filtros, provocando paralisação temporária, além de possibilitar a formação de compostos orgânicos clorados (DI BERNADO, 1992).

Estudos realizados por Di Bernardo (1992), em instalações piloto de filtração direta descendente, mostram que a concentração de fitoplâncton da ordem de 10^6 Ind./L pode comprometer o funcionamento das unidades filtrantes.

Os fitoplâncton são organismos caracterizados por uma estrutura bastante simplificada, diferem de outros grupos de seres microscópicos aquáticos por ter um pigmento interno verde chamado clorofila, que às vezes se mostra oculto ou parcialmente mascarado por outros pigmentos. Esses pigmentos capacitam-nos em presença da luz solar a combinar água com anidrido carbônico para formar amido ou substância análoga e liberar oxigênio.

Organismos com esses pigmentos são mais bem adaptados para a vida em ambientes aquáticos e podem explorar grandes profundidades em lagos e oceanos. Algumas microalgas são sensíveis a prolongados períodos com alta intensidade luminosa como, por exemplo, a

Planktothri (BRANCO, 1996).

O fitoplâncton também causa mudanças químicas e atividades metabólicas na água, graças à liberação de oxigênio durante o dia.

Em função das características morfológicas, fisiológicas e ecológicas, o fitoplâncton pode ser classificado (DI BERNARDO, 1995) em:

- **Cyanophyta** (conhecida como cianobactérias ou algas azuis)
- **Cryptophyta**
- **Pyrrophyta** (conhecida como dinofíceas ou dinoflagelados)
- **Chrysophyta** (algas pardo-amarelas), são divididas em:
 - Crisofíceas
 - Bacilariofíceas (conhecida como diatomáceas)
 - Xantofíceas (também denominadas heterocontas)
- **Euglenophyta**
- **Chlorophyta** (algas verdes)

Embora os diferentes grupos de fitoplâncton possam causar problemas variados à qualidade da água do manancial e à operação das estações de tratamento de água, as cianobactérias são as que representam sérios riscos à saúde do ser humano.

Cianobactérias

São conhecidas por Mixophyta, Schizophyta e mais recentemente como cianobactérias e comumente denominadas algas azuis. São microrganismos aeróbicos fotoautotróficos. A fotossíntese é o principal modo de obtenção de energia para o metabolismo das cianobactérias, que se encontram entre os organismos mais primitivos da

terra. Estima-se que sua origem foi há cerca de 3,5 bilhões de anos, de acordo com a descoberta de fósseis desses microorganismos em rochas sedimentares encontradas no noroeste da Austrália. As cianobactérias estão, portanto, entre os organismos pioneiros na Terra, sendo provavelmente os primeiros produtores primários de matéria orgânica a liberar oxigênio elementar na atmosfera primitiva (ROSET, 2001).

A capacidade de crescimento nos mais diferentes meios é uma das características marcantes das cianobactérias. Várias espécies vivem em solos e rochas onde desempenham um importante papel nos processos funcionais do ecossistema e na ciclagem de nutrientes. Entretanto, os ambientes de água doce são os mais importantes para o crescimento de cianobactérias, visto que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutro-alcálinas, com pH entre 6 e 9, temperatura entre 15 e 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo.

Atualmente, sabe-se que alguns gêneros e espécies de cianobactérias que formam florações produzem potentes toxinas e, dentro de uma mesma espécie, podem existir cepas produtoras e não produtoras de toxinas.

A produção dessas endotoxinas é máxima quando as condições de crescimento são ótimas e, por esse motivo, observa-se uma produção diretamente proporcional ao aumento da biomassa. Quando as condições ambientais são desfavoráveis, as cianobactérias morrem, proporcionando lise celular e liberação das toxinas ao meio. Essas toxinas são capazes de originar efeitos agudos e crônicos no homem, nos animais e vegetais (CODD, 1999).

As toxinas de cianobactérias, conhecidas como cianotoxinas, constituem uma grande fonte de produtos naturais tóxicos produzidos por esses microorganismos, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas. Algumas delas são caracterizadas por suas ações rápidas, que se manifestam na forma de tontura e perda de coordenação motora, podendo ocasionar paralisação dos músculos da respiração, causando

morte por parada respiratória, após poucos minutos de exposição à água. Elas têm sido identificadas como alcalóides ou organofosforados neurotóxicos. As que atuam menos rapidamente e são identificadas como peptídeos ou alcalóides hepatotóxicos causam sintomas como diarreia e aumento do fígado por hemorragia, sintomas iniciais semelhantes aos de gastroenterite, inflamação do estômago e intestinos, o que dificulta sua identificação, mas existe tratamento. As cianotoxinas apresentam mecanismos tóxicos específicos em vertebrados e podem ser classificadas, de acordo com o modo de ação, em: neurotoxinas (anatoxina-a, anatoxina-a(s)), saxitoxinas (Paralytic Shellfish Poisoning – PSP), hepatoxinas (microscistinas, nodularina), citotoxina (cilindropermopsina) e endotoxinas ou dermatotoxinas (lipopolissacarídeos, lingbiatoxinas e aplisiatoxinas).

Na Tabela 1.1 são apresentados os principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxinas e os tecidos (órgãos) afetados por elas em seres humanos.

Tabela 1.1 – Principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxinas que representam risco à saúde humana

Gêneros	Toxinas	Estrutura Química	Tecido/Órgão Alvo
Anabaena	microscistina, anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxina, neosaxitoxina	peptídeo, alcalóide	figado, SNC
Microcystis	microcistina	peptídeo	figado
Oscillatoria	microcistina, anatoxina-a, debromoaplisiatoxina	peptídeo, alcalóide	figado, tumores epiteliais
Planktothrix	microcistina, anatoxina-a, aplisiatoxina, lingbiatoxina	peptídeo, alcalóide	figado, SNC, tumores epiteliais
Nostocales	microcistina	peptídeo	figado
Nodularia	nodularina	peptídeo	figado
Cylindrospermopsis	cilindrospermopsina, saxitoxina, neosaxitoxina	alcalóide	figado, rins, SNC
Umezakia	cilindropermopsina	alcalóide	figado, rins
Aphanizomenon	cilindropermopsina, anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxina, neosaxitoxina	alcalóide	figado, rins, SNC
Lyngbya	saxitoxina, neosaxitoxina, + aplisiatoxina	alcalóide	SNC, tumores epiteliais
Schizothrix	aplisiatoxina, lingbiatoxina, debromoaplisiatoxina	alcalóide	tumores epiteliais
Todos	lipopolissacarídeo	LPS	pele/febre

LPS – lipolissacarídeo; SNC – sistema nervoso central.

Fonte: Modificado de Chorus e Bartram, 1999.

1.2 FATORES QUE INFLUEM NO DESENVOLVIMENTO DO FITOPLÂNCTON

São os seguintes os fatores que interferem no desenvolvimento do fitoplâncton:

- **Luz:** A luz influencia diretamente o desenvolvimento das algas. Existem, nos rios e lagos, duas regiões distintas: as superficiais, onde a intensidade de luz é suficiente para fotossíntese e, conseqüentemente, há uma produção maior de oxigênio dissolvido na água, e as zonas profundas, as quais a luz não atinge e, por isso, não existe fotossíntese e a quantidade de oxigênio dissolvido é bem menor.

- **Calor:** A variação da temperatura que ocorre nos rios, lagos e oceanos não é tão brusca quanto a variação na superfície terrestre. Esse fenômeno é justificado pelo elevado calor específico da água, que representa o calor necessário para elevar em 1°C um grama de água, portanto, dependendo da região e da estação do ano, parte do calor lançado sobre a superfície da terra é adsorvido e acumulado pelas águas, tornando-as mais quentes. Durante as estações frias, ocorre o processo inverso, ou seja, as águas fornecem calor ao ar, o que justifica as temperaturas mais amenas em regiões litorâneas. Nessa época, as águas superficiais vão se tornando frias e as profundas continuam com a temperatura mais elevada. Isso faz com que ocorra uma diferença de densidade. As águas superficiais, mais frias, têm maior densidade e descem para regiões mais profundas, ocorrendo, assim, uma mistura que elimina a estratificação térmica presente nas águas, distribuindo de maneira uniforme os nutrientes e microrganismos.
- **Oxigênio Dissolvido:** O oxigênio dissolvido em lagos, rios e mares provém do oxigênio atmosférico ou do oxigênio produzido pelas espécies aquáticas fotossintetizantes. A quantidade de oxigênio atmosférico dissolvido varia diretamente com a temperatura e a salinidade. Nas estações do ano em que as temperaturas estão mais elevadas, a quantidade de oxigênio dissolvido é menor, mas, em regiões tropicais, onde geralmente se tem diminuição da temperatura à noite, a quantidade de oxigênio aumenta. A manutenção da quantidade de oxigênio dissolvido é de fundamental importância para a respiração dos organismos.
- **Nutrientes:** A quantidade de nutrientes disponíveis está diretamente ligada ao crescimento populacional dos ecossistemas aquáticos. Os principais nutrientes são nitrogênio e fósforo. O excesso de nutrientes pode produzir a eutrofização do sistema, o que poderá levar à floração de algas que podem causar aumento da

matéria orgânica particulada e das substâncias orgânicas dissolvidas.

- **Dióxido de carbono:** É um gás importante para o metabolismo dos organismos presentes em um lago. Ao longo do período diurno, quando há luz suficiente, as algas assimilam gás carbônico durante a fotossíntese, enquanto, no período noturno, esse gás é liberado para o meio. A quantidade de CO₂ dissolvido nas águas influencia o sistema carbonato e bicarbonato que está diretamente ligado à variação de pH do meio ou ao tamponamento dele.

1.3 SUSPENSÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL

Em águas calmas, os organismos planctônicos apresentam uma tendência natural de sedimentação, por terem massa específica maior que a da água, fator que pode variar com a quebra da estratificação da água, que gera uma turbulência e provoca a mistura do meio.

1.4 VARIAÇÕES SAZONAIS

Regiões diferentes e estações do ano influem diretamente na produção de fitoplâncton. Regiões tropicais, por exemplo, têm maior incidência solar que as regiões polares, conseqüentemente, maior calor e luminosidade, que, como visto, são fatores fundamentais para manutenção do ecossistema.

1.5 FITOPLÂNCTON QUE PODEM COMPROMETER A QUALIDADE DAS ÁGUAS

Para os ambientalistas, é fundamental a classificação de apenas algumas espécies de fitoplâncton, principalmente a classificação das que influenciam a qualidade da água,

produzindo sabor e odor, por influírem nos processos de tratamento ou serem tóxicas. A Figura 1.1 apresenta alguns gêneros que podem produzir toxinas e causar problemas em estação de tratamento de água.

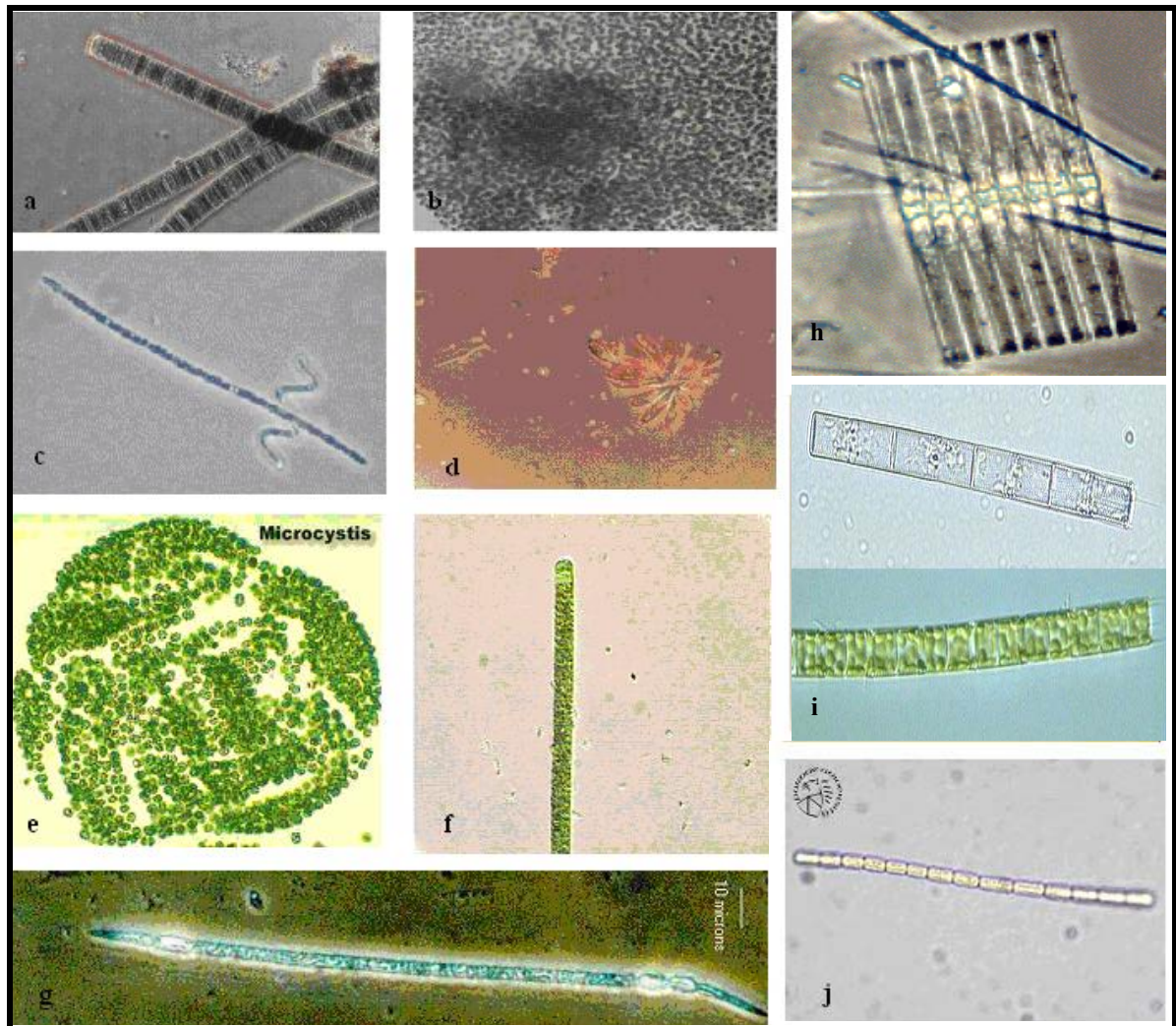


Figura 1.1 – Gêneros que podem causar problemas em águas de abastecimento (a) *Oscillatoria princeps*, (b) *Microcystis aeruginosa*, (c) *Raphidiopsis curvata*, (d) *Synura sp.*, (e) *Microcystis sp.*, (f) *Anabaena sp.*, (g) *Cylindrospermopsis raciborskii*, (h) *Aulacoseira* (i) *Fragillaria* e (j) *Pseudanabaena sp.*, aumento: 400x.

O fitoplâncton pode afetar seriamente um sistema de tratamento de água, seja na liberação de produtos metabólicos que conferem cor e sabor ou em sua toxicidade. *Microcystis* tem sido responsável por mais de 65% dos relatos de intoxicação, principalmente a espécie *M. aeruginosa* (ZAGATTO *et al.*, 1997).

Florações de *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Nodularia*, *Trichodesmium* e *Cylindrospermopsis* têm causado problemas de saúde (CETESB, 1997).

Estudos toxicológicos mostram que a *Anabaena flos-aquae* tem ação tóxica extremamente violenta, podendo provocar a morte de um camundongo em apenas alguns minutos.

Como visto, vários são os problemas causados pelo crescimento indesejável de microalgas e cianobactérias, nos rios, nos lagos, nos reservatórios de água e nas estações de tratamento e esses problemas dependem diretamente das espécies encontrada. Conseqüentemente, a melhor opção para remoção do fitoplâncton na água também dependerá da espécie encontrada.

1.6 REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS TÓXICAS E SEUS PRODUTOS METABÓLICOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento e o manejo dos reservatórios e do corpo d'água devem incluir algumas técnicas de engenharia para não alterar suas condições hidrofísicas e reduzir o crescimento cianobacterial. As técnicas de controle mais imediatas que podem ser usadas no manejo do corpo d'água em estado natural incluem: anulação da espécie indesejada por meio de um desvio, seleção pelo processo de filtração, uso de barreiras para restringir o movimento da espécie indesejada e intervenção com tratamento químico.

Toxinas cianobacteriais representam um desafio para o tratamento de água, que envolve remoção de substâncias orgânicas solúveis e insolúveis. Processos de tratamento de água podem remover substâncias por separação ou conversão. Processos de separação são aqueles que removem a substância da água tratada, normalmente, com um tratamento residual que é um desperdício para a estação. Processos de conversão envolvem a transformação dos

produtos indesejados em diferentes subprodutos que reduzem o problema de qualidade de água. Processos de conversão ideais são aqueles em que os produtos e subprodutos da reação são inofensivos, inertes ao sistema.

O maior problema na escolha do tratamento para remoção de toxinas cianobacteriais envolve a solubilidade dessas toxinas, que pode dificultar sua remoção. As toxinas como as microcistinas, as nodularinas e as anatoxinas são todas solúveis em água. Porém, observações em laboratórios mostraram que essas toxinas são produzidas dentro das células de cianobactérias e somente depois são expelidas para o meio, fato que deverá ser levado em conta no tratamento e na prevenção da proliferação de microalgas e cianobactérias nos mananciais.

1.6.1 Barreira de Filtração e Recarga com Água Subterrânea

Um método que se mostrou muito efetivo, removendo e dissolvendo partículas em localidades com condições subterrâneas satisfatórias, é a utilização de barreira de filtração ou desvio de águas subterrâneas recarregando as águas superficiais. O processo baseia-se na utilização de buracos ou galerias de infiltração que são localizados perto do corpo d'água (rio ou reservatório). Esses poços enchem-se da água que infiltra pelos materiais porosos do solo. Dependendo das características subterrâneas, a água pode viajar várias horas ou até mesmo semanas antes de alcançar o poço. Durante esse percurso, as substâncias indesejadas são adsorvidas pelas partículas do solo, e quanto maiores os tempos de retenção melhor será a eficiência de remoção. Tipos de solo diferentes podem ter diferentes resultados. Muitos solos mostraram resultados satisfatórios, desde que o fluxo de água tenha uma boa distância até o poço de armazenamento para alcançar um efeito filtrante e não entre em contato com salinas que possam se dissolver, contaminando a água, ou com águas subterrâneas inadequadas.

A avaliação de filtração de barreiras, no que diz respeito à remoção de cianotoxinas, está apenas começando. Em estudo na eliminação de microalgas e cianobactérias que provocam odor, o método tem mostrado remoção efetiva (CHORUS *et al.*, 1993). Devido à obtenção de resultados positivos, com respeito à remoção de materiais retidos, microorganismos e a variedade de contaminantes químicos (LASZLO, 1984; UNDP/WHO, 1992, citados por CHORUS *et al.*, 1999), tem-se a expectativa de que a filtração de barreiras seja um método altamente eficiente para evitar contaminação com células cianobacteriais e com as toxinas dissolvidas. Essas expectativas são sustentadas pelos resultados favoráveis encontrados em estudos laboratoriais, que demonstram bom desempenho do solo em colunas de sedimentos para remoção de toxinas (LAHTI *et al.*, 1996, citados por CHORUS, 1999).

Na utilização do processo de filtração de barreiras, deve-se ter muito cuidado com a capacidade de absorção do solo, pois, ao sobrecarregar o potencial de adsorção, o excedente de toxinas deve retornar ao reservatório.

1.6.2 Uso de Algicidas

Os algicidas são geralmente utilizados como uma medida de emergência para o controle de cianobactérias, porém, suas funções precisam ser analisadas sob dois pontos de vista: o prático e o ambiental. O tratamento com algicidas deve ser utilizado como um recurso final para o tratamento de águas contaminadas com cianobactérias e cianotoxinas, levando sempre em consideração os danos e benefícios trazidos pelo método.

Algicidas são usados em reservatórios para controlar o crescimento cianobacterial, prevenindo ou reduzindo os problemas de toxinas, no sistema de abastecimento, em curto prazo, particularmente, em circunstâncias extremas, em que não se tenha uma fonte alternativa de água potável ou não se disponha de outras medidas preventivas, até porque o

uso prolongado desses produtos desenvolve espécies resistentes, tornando o método ineficiente (IZAGUIRRE, 1992, citado por CHORUS, 1999).

O controle de microrganismos, por meio de algicidas, deve ser praticado antes que as espécies atinjam um número muito elevado, pois, se um sistema tem uma densidade muito grande de microalgas e cianobactérias, a utilização de algicidas mata todas as espécies e isso resultará em um acúmulo de matéria orgânica em decomposição, trazendo vários inconvenientes, como a liberação de odores e sabores, de toxinas e, na estação de tratamento, excesso de lodo nos decantadores e formação de um ambiente anaeróbio.

O interesse relativo ao meio ambiente tem crescido por causa do algicida mais utilizado (Tabela 1.2), o sulfato de cobre, que apresenta amplo impacto ecológico. Esse algicida somente deverá ser usado em reservatórios de provisão (abastecimento) de águas destinadas ao consumo em circunstâncias excepcionais e nunca em longo prazo. Em virtude disso, muitos países, onde os regulamentos ambientais são mais rigorosos, proíbem ou limitam o uso de algicidas. No Brasil, é vedado o uso de algicida no manancial quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/mL ou $2\text{mm}^3/\text{L}$, no ponto de captação conforme estabelece a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.

Devido ao grande poder tóxico dos algicidas, quando eles são usados para controlar cianobactérias tóxicas, os reservatórios devem ser isolados por um período para permitir que as toxinas e os odores desintegram-se. Infelizmente, poucos dados existem com relação ao período de retenção da perda dessas toxinas, mas esse período poderia estender-se por mais de 14 dias, e isso seria inviável (JONES e ORR, 1994, citados por CHORUS, 1999).

Em alguns casos, o tratamento com algicidas pode fracassar ou ser parcialmente eficaz. Isso pode ocorrer pela dispersão inadequada, pela sensibilidade variável das cianobactérias e pela sua toxicidade reduzida, devido ao complexo do cobre (BURCH *et al.*,

1998s citados por CHORUS, 1999). A forma de cobre mais tóxica a organismos aquáticos é o íon cúprico (Cu^{2+}).

Tabela 1.2 – Compostos mais utilizados como algicidas

Composto	Fórmula
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Complexo de cobre-trimetilamina	$\text{CuN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Citrato de cobre	$\text{Cu}_3[(\text{COOCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COO}]_2$
Permanganato de potássio	KMnO_4
Cloro	Cl_2

1.6.3 Telas e Micropeneiras

Normalmente, instalações de tratamento empregam telas grossas e micropeneiras para remover sujeiras na entrada de água. Essas telas não têm nenhum efeito na remoção de células de cianobactérias ou toxinas solúveis. Porém, as micropeneiras podem ser aplicadas dependendo da finalidade no início ou em etapa intermediária de um processo de tratamento, para diminuir previamente a concentração de microalgas e cianobactérias antes de a água chegar às unidades de filtração. Entretanto, ocorre aumento da eficiência desse pré-tratamento, quando predominam fitoplâncton de maior dimensão, cianobactérias e colônias. As micropeneiras têm abertura de acordo com a sua finalidade, variando entre 10 e 100 μm .

Mouchet e Bonnélye (1998) obtiveram taxas de remoção de 40-70% para duas espécies de cianobactérias. As espécies menores e as células isoladas ou as pequenas colônias de *microcystis* são pouco retidas, isto é, muitas vezes não chegam a 10%.

Estudos feitos por Sens *et al.* (2002) mostram resultados de um conjunto de ensaios, em que a remoção de fitoplâncton obtida foi de 40% para a peneira de malha de 50 μ m e de 50% para a peneira de malha de 25 μ m.

1.6.4 Utilização de Membranas e Osmose Reversa

Os processos que utilizam membranas para a remoção de alguns microorganismos são, principalmente, a microfiltração e a ultrafiltração, sendo que esses processos são considerados economicamente viáveis nos tratamentos convencionais e mostram-se muito eficientes na remoção de cianobactérias e toxinas intracelulares. Estudos indicam que a microfiltração e a ultrafiltração podem remover até 98% de células tóxicas (CHOW *et al.*, 1997, citados por CHORUS, 1999).

A utilização de osmose reversa na tentativa de eliminar toxinas de cianobactérias em águas naturais, com uma concentração inicial de 70 a 130 μ g/L, obteve níveis de retenção na ordem de 96 a 99% (NEUMANN, 1998, citado por CHORUS, 1999).

1.6.5 Adsorção com Carvão Ativado

O carvão ativado é o material absorvente mais freqüentemente usado no tratamento de água potável. A utilização de carvão ativado na eliminação de compostos que conferem sabor e cor às águas é muito eficiente. Sua utilização pode ser feita como complemento da pré-oxidação, podendo ele ser utilizado antes ou depois da oxidação, dependendo do oxidante e do sistema de tratamento.

Trabalhos feitos por Falconer *et al.* (1989) avaliaram a remoção de toxinas por carvão ativado, em pó e granular, e os resultados obtidos sugerem que o carvão ativado é

capaz de remover cianotoxinas sozinho ou combinado ao tratamento convencional. Hart *et al.* (1998) ressaltam que a efetividade do carvão ativado em pó é altamente dependente do tipo e da dosagem aplicada. Experimentos realizados mostraram que, para o tipo de carvão mais efetivo, dosagens superiores a 20mg/L foram necessárias para atingir remoções maiores que 85%.

As competições da matéria orgânica com as cianotoxinas também refletem na eficiência de adsorção, quando o carvão ativado granular é usado na seqüência do tratamento. Se a presença de altas concentrações de cianotoxinas na água ocorrer quando o carvão ativado já estiver parcialmente saturado por outras substâncias orgânicas, poderá haver o transpasse das concentrações significativas de toxinas.

1.6.6 Oxidantes

A oxidação química tem sido utilizada em tratamento de água e tratamento de efluentes industriais e domésticos. A tecnologia é bem estabelecida e tem sido empregada para oxidar contaminantes refratários como substâncias húmicas, fenóis, pesticidas, solventes clorados, hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno.

A água potável pode ser facilmente tratada por oxidação química, sendo que os principais objetivos são o controle do crescimento microbiano, a remoção de cor, o controle de odor, melhoramento da floculação e coagulação e a remoção de ferro e manganês.

As substâncias mais utilizadas nesses processos oxidativos, objetivando a eliminação de cianobactérias tóxicas em águas de abastecimento, são: cloro, permanganato de potássio, dióxido de cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio (CHORUS, 1999). Na tabela 1.3, estão as principais características dos oxidantes mais usados.

Tabela 1.3 – Comparação entre as características dos oxidantes mais usados

Característica	Cloro	Hipoclorito de sódio	Dióxido de Cloro	Ozônio	Radiação UV
Ação contra microorganismos	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta
Solubilidade em água	Leve	Alta	Alta	Alta	N/A
Capacidade de desodorização	Alta	Moderada	Alta	Moderada	-
Residual após tratamento	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Custo	Baixo	Relativamente baixo	Relativamente baixo	Relativamente alto	Relativamente alto
Poder de oxidação	Alto: oxida material orgânico	Moderado: oxida material orgânico	Alto	Alto: oxida material orgânico	-

Fonte: SAMAE, 2002.

1.6.6.1 Oxidação com Cloro

A cloração pode ser eficiente na pré-oxidação, desinfecção e eliminação de microalgas e cianobactérias tóxicas, desde que se mantenha um controle rigoroso de pH, da temperatura, do tempo de reação e do cloro residual livre. Estudos realizados mostram que, sob certas condições, a remoção pode chegar a 93% (HART *et al.*, 1998, citados por CHORUS, 1999). Em águas com alta concentração de matéria orgânica, o processo mostra-se ineficiente na remoção de determinadas espécies.

As eliminações de odores causadas por diferentes espécies de microalgas e cianobactérias foram efetivas por meio de oxidação com cloro, quando usado na pré-cloração com uma concentração de 1 a 5mg/L de cloro residual livre (DI BERNARDO, 1995).

CLORO

Considerações Gerais

Dentre os agentes da desinfecção, o mais largamente empregado na purificação da água é o cloro, que é usado em cerca de 80% da desinfecção mundial. A cloração constitui uma das práticas mais comuns, em todo o mundo, no processo de desinfecção de águas destinadas ao abastecimento público e para efluentes tratados.

O cloro foi descoberto em 1808, por Sir Humprey Davy, e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas, sob condições laboratoriais, pelo bacteriologista Koch, em 1881. O uso do cloro como desinfetante foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1886. A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já utilizavam esse agente químico no processo de desinfecção de água para abastecimento público (MACÊDO, 2000; BLOCK, 2000).

Inicialmente, o cloro era usado para desinfecção das águas, com o objetivo de controlar epidemias. A partir de 1902, foi empregado de forma contínua para desinfecção de águas potáveis na Bélgica. A cloração de águas públicas foi introduzida em 1908, na cidade de Jersey, nos Estados Unidos, onde se iniciou o uso do cloro em alta escala, para tratar a água, com excelente resultados. Logo após, outras cidades e outros países começaram a usar o cloro à medida que essa técnica demonstrou ser altamente eficiente na redução de mortes causadas por doenças comuns de propagação hídrica.

No Brasil, a cloração da água foi iniciada em 1926, na cidade de São Paulo, quando trouxe benefícios para a população, como a redução da incidência de febre tifóide e outras doenças intestinais infecciosas. Hoje, a maioria das cidades brasileiras, como as de Santa Catarina, utilizam a cloração em muitas estações de tratamento de água. O cloro é, sem

dúvida, o desinfetante mais empregado em águas de abastecimento, devido a sua elevada ação oxidante, bem como ao custo relativamente baixo e à facilidade de aplicação que o caracterizam. O cloro é usado nas estações de tratamento de água como desinfetante para destruir ou dificultar o desenvolvimento de microorganismos, para ação contra microorganismos patogênicos, microalgas e cianobactérias e bactérias ferro-redutoras, e como oxidante, com a finalidade de modificar as características químicas da água.

O processo de desinfecção com a cloração ao *break point* pode ser aplicado na pré-cloração ou na pós-cloração. Na pré-cloração, a adição do cloro faz-se antes de qualquer tratamento, ou seja, logo após a captação da água do manancial; na pós-cloração, é aplicado após o processo de filtração.

Algumas espécies de microalgas e cianobactérias resistentes à dosagem elevadas de cloro, que têm envoltórios gelatinosos, formam verdadeiras massas de bactérias e vermes de várias espécies que ingerem essas bactérias no seu interior, resistindo à concentração de até 100mg/L de cloro por tempo limitado. A ação tóxica do cloro sobre as células das microalgas e cianobactérias ocorre da seguinte maneira, o ácido hipocloroso que é o composto ativo penetra através da membrana celular, agindo sobre as proteínas ou sobre as enzimas celulares, alterando suas características físico-químicas, impedindo a continuação de suas atividades vitais normais.

As variações quanto à resistência ao cloro existem entre as várias espécies de microalgas e cianobactérias, como também entre outros grupos de microorganismos, e são devidas às diferenças de permeabilidades das suas membranas celulares ao ácido hipocloroso. As espécies mais resistentes são as que têm membranas espessas ou impregnadas de cálcio, de sílica ou envolvidas por secreções mucilaginosas. Os gêneros de microalgas e cianobactérias mais resistentes à cloração são: *Chorella*, *Cosmarium*, *Closterium*, *Gomphosphaeria* e *Elakatothrix* (PALMER, 1959). Pesquisas foram desenvolvidas visando a determinar o tempo

de contato necessário do cloro com as microalgas e cianobactérias para que ocorra a morte delas.

Conforme Vianna (1975), concentrações de 1mg/L de cloro inicial, com residual de 0,6mg/L, depois de um tempo de contato de 40 minutos, provocam inibição total de microalgas e cianobactérias da espécie *Chlorella vulgaris*. Pesquisas reportam que doses substanciais de 5mg/L de cloro foram ineficazes na destruição de toxinas dos extratos de microalgas e cianobactérias, como as medidas em bioensaios do camundongo (HOFFMAN, 1976, citado por CHORUS, 1999).

Lambert *et al.* (1996) citados por CHORUS (1999), observaram que a cloração atingiu insignificante redução de níveis microcistinas de 0,3 a 0,5µg/L em águas tratadas. Nesse estudo, mostra-se que o cloro foi consumido rapidamente pelas altas concentrações de matéria orgânica presentes, restando quantidades de cloro insuficientes para remover as microcistinas.

Estudos feitos por Rositano *et al.* (1994) mostram que a cloração pode ser muito eficaz na destruição de microcistinas LR e nodularina, sob corretas condições de tratamento, por exemplo, cloro residual livre de 0,5mg/L, depois de 30 minutos de tempo de contato, com pH menor que 8. Carlile (1994), Croll e Hart (1996) e Hart *et al.* (1997) apresentam testes com uma variedade de oxidantes, usando águas com níveis de microcistinas dissolvidas ou anatoxinas dissolvidas de 5 a 10µg/L. Nos testes com cloro, foram usadas doses de 1,7mg/L, para obter um residual livre de 0,7mg/L, após 30 minutos.

A eficácia do cloro na redução das microcistinas LR foi dependente do pH e do tempo de contato. Com pH 5, a remoção foi de mais de 93% após 30 minutos e, com pH 7, a remoção foi de 88%, após 22 horas. Com tempos de contatos extensos e um residual de cloro livre, as microcistinas são degradadas. Em relação à anatoxina, o cloro mostrou ser ineficaz. Rositano *et al.* (1994) observaram que o uso da cloração na remoção de anatoxinas foi

ineficaz com dose de 15mg/L, com pH 7, e um tempo de contato de 30 minutos, removendo somente 16%. Estudos australianos têm apresentado que as remoções da cylindrospermopsina podem ser obtidas com dose de 1 a 2mg/L de cloro, com pH entre 6 e 7,5 e cloro residual livre de 0,5mg/L (CHORUS,1999). Cuidados devem ser tomados nos procedimentos de cloração para evitar a formação de níveis excessivos de trihalometanos.

Uma das preocupações na utilização de cloro (na pré-cloração) na remoção de microalgas e cianobactérias é o excesso de cloro presente em água bruta, o que pode produzir derivados halogenados.

Em 113 estações de tratamento de água foram encontrados compostos organoclorados, dentre os quais os trihalometanos surgiram em todas as estações que utilizavam cloro no processo de desinfecção (MACEDO, 2000).

Uma das preocupações, quando se aplica no tratamento convencional a pré-cloração da água bruta, além da cloração final, é que os trihalometanos vão se formando ao longo do processo até a saída da ETA e continuam se formando na rede de distribuição.

Propriedades químicas e rota de reação do cloro

O cloro é largamente encontrado na natureza combinado a numerosos elementos, principalmente ao sódio e ao potássio, em forma de depósitos naturais. Uma das maiores fontes de cloro é o mar, que contém esse elemento combinado ao sódio, formando o cloreto de sódio (NaCl), que representa 3% da sua composição química. Esse sal é a matéria-prima para a fabricação de cloro.

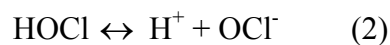
O cloro, em condições atmosféricas normais, é um gás amarelo-esverdeado, duas vezes e meia mais pesado que o ar, altamente tóxico e corrosivo. Ele é facilmente detectável, pois seu cheiro é penetrante e extremamente irritante. Não é inflamável, mas poderá sustentar

a combustão de certas substâncias. É facilmente disponível como gás, sólido ou líquido (hipoclorito). Dependendo da natureza da água, o cloro reage de duas formas. Quando a água a ser tratada não recebeu nenhuma forma de poluição, o cloro age como desinfetante, destruidor de microorganismos, microalgas e bactérias de vida livre. No entanto, quando a água tiver uma qualidade inferior (já poluída), o cloro tem uma ação adicional, como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água.

Quando o cloro é adicionado à água isenta de impurezas, ele dissocia-se e combina-se com íons H^+ e OH^- , formando o ácido hipocloroso ($HOCl^+$), conforme a seguinte reação:



Em temperatura normal, essa reação é completada em poucos segundos. Com o abaixamento do pH, o equilíbrio da reação desloca-se na formação de cloro, mas isso não acontece para solução diluída e pH acima de quatro, em que o equilíbrio se desloca para a direita, portanto, pouco cloro existe. A ação desinfetante e oxidante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, que se dissocia em íons de hidrogênio (H^+) e íons de hipoclorito (OCl^-):



Essa reação dá-se em função do pH da água. Quando o pH estiver elevado, haverá liberação dos íons hipoclorito e, quando a concentração de cloro livre estiver com alguns mg/L e o pH situado entre 5 e 9, a reação será incompleta; nessas condições, haverá coexistência de $HOCl$ e de OCl^- . Pode-se calcular a proporção de cada um desses constituintes, utilizou-se a equação (3).

$$k_1 = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} \quad (3)$$

Tabela 1.4 – Variação da Constante de Equilíbrio (k1) do ácido hipocloroso em função da temperatura

Temperatura (° C)	K1 (mol/L)
0	1,5 x 10 ⁻⁸
5	1,8 x 10 ⁻⁸
10	2,0 x 10 ⁻⁸
15	2,3 x 10 ⁻⁸
20	2,6 x 10 ⁻⁸
25	2,9 x 10 ⁻⁸

Fonte: Vogel, 1981.

Quando um derivado clorado é adicionado à água, ocorre, em primeiro lugar, a “demanda do cloro”. Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com amônia, formando as cloraminas, que são denominadas “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas, tem-se a presença do chamado “cloro livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e de íon hipoclorito. A partir da formação do cloro residual livre, existe a probabilidade de formação dos chamados trihalometanos.

Se a água a ser tratada não contivesse nenhum composto nitrogenado, a cloração seria um tratamento simples, mas, infelizmente, os compostos nitrogenados estão quase sempre presentes na água, seja sob a forma orgânica (ácidos aminados e protéicos) ou sob a forma inorgânica (amoníaco, nitrito e nitratos). Quando o cloro é adicionado à água com presença de compostos nitrogenados, formam-se subprodutos que podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dependendo dos valores de pH, são formados os seguintes produtos:

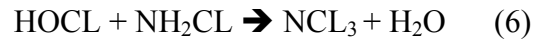
a) Monocloraminas (NH₂CL) com pH > 8,5



b) Dicloraminas (NHCl_2), pH de 4,5 a 8,5



c) Tricloraminas (NCl_3), pH < 4,5



Essas três reações dependem da temperatura da água, de seu pH, do tempo de contato e da reação cloro/amônia.

Oxidação da matéria orgânica

Quando os processos de pré-cloração e de desinfecção das águas utilizadas em abastecimento público são realizados com cloro livre, existe a probabilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos da cloração. Dentre elas, destacam-se os trihalometanos (THMs), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânicos presentes na água. A equação (7) geral pode ser escrita sobre a formação de THMs e outros subprodutos halogenados, quando há presença de matéria orgânica natural (MON) e brometos:



Os principais THMs encontrados em águas de abastecimento público são: o triclorometano ou clorofórmio (CHCl_3), o mais fácil de ser detectado; o bromodiclorometano (HBrCl_2); o dibromoclorometano (CHBr_2Cl); e o tribrometano (CHBr_3) – cujas fórmulas químicas estão representadas na figura a seguir.

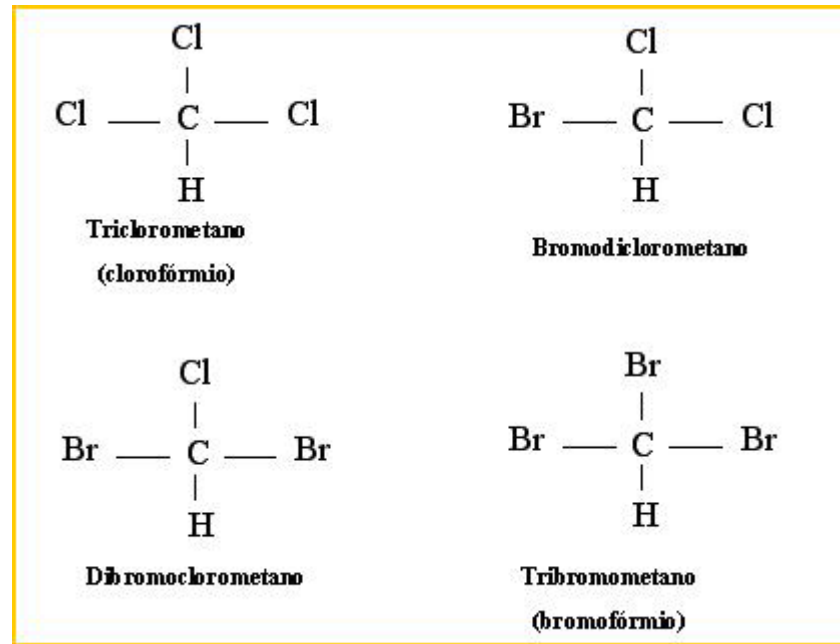


Figura 1.2 – Principais trihalometanos encontrados em águas de abastecimento público

Desde 1974, reações químicas secundárias mais complexas têm sido identificadas e questionadas em águas submetidas à cloração para abastecimento público nos Estados Unidos.

A importância dos THMs em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados potencialmente carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THMs. As classes químicas, os principais subprodutos formados com a cloração e os efeitos na saúde humana estão listados na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Subprodutos formados da cloração e os efeitos na saúde humana

Classe Química	Subprodutos	Efeitos Toxicológicos
Trihalometanos	Clorofórmio Diclobromometano Dibromoclorometano Bromofórmio	Carcinogênico, hepatóxico, tóxico renal Hepatóxico, tóxico renal Hepatóxico, tóxico renal Hepatóxico, tóxico renal
Haloacetônitrilas	Cloroacetônitrila Dicloroacetônitrila Tricloroacetônitrila Bromocloroacetônitrila Dibromoacetônitrila	Genotóxico Mutagênico, Genotóxico Genotóxico Mutagênico, Genotóxico Mutagênico, Genotóxico
Derivados Haloácidos	Ácido Dicloroacético	Desordem metabólica, neurotóxica, lesões oculares

Fonte: Condie, 1986.

Em função dos riscos, a EPA estabeleceu, em dezembro de 1993, 30 substâncias químicas que são consideradas nocivas à saúde, dentre elas, destacam-se os THMs.

Além dos precursores, as concentrações de microalgas e cianobactérias também influenciam a formação dos THMs (MEYER, 1994).

Conforme Ivancev-Tumbas *et al.* (1999), os fatores que influenciam a formação de THMs são o carbono orgânico total (COT), a estrutura da matéria orgânica, a concentração do oxidante, o tempo de contato com o oxidante, o pH, a temperatura e a concentração de brometos.

Segundo Tominaga e Midio (1999), os THMs poderão chegar até o homem por meio: i) da ingestão de água; ii) da lavagem de roupas e louças; iii) durante o banho; iv) do uso de piscinas. A inalação de clorofórmio (triclorometano) do banho quente de ducha, por nove minutos, pode chegar a ser seis vezes maior que a ingestão da mesma água durante 24 horas.

Os trihalometanos enquadram-se nos grupos de compostos chamados DBP (disinfection byproducts) ou CBP (chlorination byproducts) e, surgiram a partir de 1974,

quando, nos EUA, estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público, que sofreram processo de desinfecção com derivados clorados, e o câncer. Essa pesquisa foi realizada em Nova Orleans, onde a taxa de mortalidade por câncer é uma das mais altas dos EUA (MACEDO, 2000).

O National Academy's Safe Drinking Water Committee levantou a hipótese de que a ingestão de água contendo triclorometano (clorofórmio) na concentração de 20µg/L, durante a vida, provoca um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.333 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982).

Cantor *et al.* (1978) publicaram um trabalho em que estudam a associação da mortalidade por câncer com halometanos em água potável, determinando uma correlação positiva dos níveis de THMs com vários tipos de câncer, incluindo o de bexiga e cérebro, em ambos os sexos.

Cantor (1982) publicou a pesquisa *Evidência Epidemiológica da Carcinogenicidade dos Organoclorados em Água Potável*, na qual chega à conclusão que existe essa correlação positiva e o risco aumenta com o número de anos de exposição aos organoclorados e que deve existir um controle dos níveis dos subprodutos da cloração e de outros contaminantes orgânicos da água potável. Balster e Borzelleca (1982) avaliaram a toxicidade dos trihalometanos como contaminantes da água potável em ratos.

Cantor (1992) publicou um outro trabalho, no qual associa os subprodutos da cloração ao câncer, apresentando uma correlação entre o risco de desenvolver câncer em função do número de anos em que se ingeriu água clorada e do volume de água ingerido por dia (Tabela 1.6).

Tabela 1.6 – Risco relativo de desenvolver câncer em função do volume de água clorada ingerida diariamente e do número de anos relativos à ingestão da água

Volume Consumido de Água Clorada (l/dia)	Anos de Utilização da Água Clorada				
	0	1-19	20-39	40-59	> 60
≤ 0,80	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,81 – 1,12	1,0	1,0	0,8	1,6	0,8
1,13 – 1,44	1,2	1,2	0,8	1,3	1,1
1,45 – 1,95	0,8	0,9	1,2	1,7	1,7
1,96	1,2	1,0	1,2	1,7	2,0

Risco máximo = 2

Obs.: O Grau de risco, calculado pela National Blader Cancer Study, leva em consideração fatores como consumo de cigarros, idade, sexo, ocupação, área geográfica, tamanho da população e tempo de residência num determinado local.

Fonte: Cantor, 1992.

A pesquisa mais recente, e que chamou mais atenção, foi publicada pelo EWG (Environmental Working Group) e pelo U.S. PIRG (United States Public Interest Research Group) em 2002, e ressalta os riscos para mulheres grávidas expostas a altos níveis de subprodutos da cloração, que poderá levar a abortos ou a defeitos congênitos nas crianças. A U.S. EPA estima que CBPs causem mais de 9.300 casos de câncer na bexiga por ano (EWG, 1999; USPIRG, 2002; AGUAONLINE, 2002; AWWA, 2002; MACEDO, 2002).

Se forem avaliados os dados referentes ao nível de THMs em água potável indicados pela USEPA, pode-se concluir que o problema de THMs está relacionado à Saúde Pública, pois esse órgão estabeleceu 100µg/L como a concentração máxima total de trihalometanos (THMs) em água para abastecimento público em 1979. Em 1998, a EPA estabeleceu como valor final para concentração máxima 80µg/L (MACÊDO, 2002) e, como citado, espera-se uma redução futura, em um segundo estágio, para 40µg/L (POMES, *et al.*, 2002; FERREIRA FILHO, 2001). Essa redução indica preocupação com a ingestão desses subprodutos da desinfecção, ou seja, em 23 anos, o nível máximo permitido na água potável deverá sofrer uma redução de mais de 50%.

Em 2001, no Brasil, entrou em vigor a Portaria 1469 do Ministério da Saúde, em substituição à Portaria 36, mas o nível de 100µg/L como valor máximo permitido foi mantido.

Orth *et al.* (1987) relatam que, devido aos efeitos negativos desses subprodutos, a cloração está sendo abandonada pela maioria dos países desenvolvidos. No Brasil, entidades de controle ambiental têm evitado aprovar e recomendar esse método.

De acordo com Patterson *et al.* (1995), testes de mutagenicidade em *Salmonella typhimurium*, segundo o método de Maron e Ames, mostraram que a pré-ozonização seguida de desinfecção final com cloro ou cloraminas resulta em menores níveis de mutagenicidade do que quando não houve pré-ozonização. Conforme descrito em Tuhkanen *et al.* (1994), vários estudos têm mostrado a influência do potencial de formação de THMs em águas que receberam desinfecção final com cloro, mas que preliminarmente foram ozonizadas. Os fatores que parecem influir nesses resultados são: dosagem de ozônio aplicada, pH, alcalinidade e natureza da matéria orgânica.

De acordo com Nebel (1991) citado em DI MATTEO (1992), o controle de THM pode ser efetivo por um destes três mecanismos: remoção de THM após serem formados; remoção de compostos orgânicos dissolvidos na água a ser desinfetada; ou não utilização do cloro como desinfetante.

Ainda, de acordo com o autor, a remoção de precursores de THM pode ser realizada por três diferentes técnicas de oxidação: a) adição de baixas dosagens de ozônio na etapa de pré-ozonização, auxiliando a coagulação e, conseqüentemente, a remoção de precursores; b) aplicação de ozônio em uma das últimas unidades do processo de tratamento, ocorrendo, dessa forma, a oxidação dos precursores remanescentes da formação de THM; c) combinação de carvão ativado granular com o ozônio para produzir carvão biologicamente ativado.

Singer *et al.* (1988), citados em DI MATTEO (1992), constataram uma redução da ordem de 40 a 50% no potencial de formação de THMs, mediante o uso de pré-ozonização e

desinfecção final com cloro. Na estação de tratamento de água de Belle Glade, Flórida, Estados Unidos, quando era utilizada a pré-cloração, o clorofórmio compreendia cerca de 85% da concentração de TTHM (trihalometanos totais), nos sistemas de distribuição; após o emprego da pré-ozonização, esse composto foi reduzido para 40% da concentração de TTHM.

1.6.6.2 Oxidação por ozônio

A ozonização mostra-se muito eficiente na remoção de certos microorganismos. Estudos mostram que sua aplicação é eficaz na remoção de algumas espécies de microalgas e cianobactérias tóxicas e na eliminação de odor e sabor de terra e mofo. Cerca de 4mg O₃/L e um tempo de contato de 10 minutos são suficientes para se obter bons resultados (DI BERNARDO, 1995).

OZÔNIO

Considerações Gerais

A ação germicida do ozônio surgiu na França, no final do século XIX. O ozônio começou a ser utilizado como desinfetante de água de abastecimento público a partir de 1906, em Nice, na França. Desde então, mais de mil estações de tratamento de água por toda parte da Europa adotaram essa prática. Desde que o ozônio começou a ser utilizado na Europa, o conhecimento teórico sobre seus efeitos em níveis moleculares e o progresso tecnológico via produção do ozônio teve considerável desenvolvimento. Técnicas de ozonização foram desenvolvidas, particularmente na França, Alemanha Ocidental e Suíça. O uso da ozonização despertou interesse nos EUA, por volta da década de 1970, somente após o conhecimento da

formação de halogenados durante a cloração, que foram identificados por oferecer risco potencial à saúde humana (RICE *et al.*, 1981). Los Angeles tem uma das maiores instalações de geração de ozônio, com a finalidade de auxiliar no processo de coagulação e no controle dos precursores de trihalometanos. Em Hackensack, o ozônio é empregado para remover cor, ferro, manganês e controlar os precursores de trihalometanos (DI MATTEO, 1992).

No Japão, vem crescendo a utilização de ozônio nas estações de tratamento de água. Vários problemas, como de sabor e odor, foram sanados com o uso do ozônio (DALSASSO, 1999).

No Brasil, o uso da tecnologia do ozônio começou em 1983, quando algumas estações de tratamento necessitaram de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração de águas superficiais. Em 1985, no setor industrial, teve início um processo em instalações piloto. Algumas indústrias, como a Pirelli e a Cutrale, passaram a empregar a pré-ozonização em suas estações de tratamento de água. As indústrias de engarrafamento de água mineral também utilizam o ozônio no controle bacteriológico da água (DALSASSO, 1999).

Em Santa Catarina, o ozônio é utilizado de forma bastante reduzida, sendo restrito a aplicações industriais e hospitalares, com a finalidade de inativação de patogênicos nos sistemas de tratamentos de efluentes (Hospital Regional de São José/São José) e nas lavanderias (Hospital de Caridade/Florianópolis) (DALSASSO, 1999). Com relação à destruição de microorganismos patogênicos, segundo Jolley, citado por DI MATTEO 1992, o ozônio mostrou ser 20 vezes mais eficiente que o cloro na destruição da bactéria *E. Coli*; 100 vezes mais eficiente na destruição do Polivírus1; e 20 vezes mais eficiente que o cloro na destruição da *Entamoeba histolytica*.

O ozônio apresenta alguns benefícios para o processo de tratamento de água: melhora as propriedades organolépticas das águas, evita a formação de THMs ou HAAs na

etapa da pré-oxidação (mesmo em presença de substâncias precursoras), microfloculação, redução de cor, de gosto e odor e o aumento da atividade biológica (DUSSERT e STONE, 1994). Embora o cloro seja necessário para manter o residual desinfetante no sistema de distribuição, a dosagem de cloro e a quantidade de compostos clorados que representam risco à saúde são minimizados quando o ozônio é utilizado no tratamento. Estudos feitos e citados por Di Bernardo (1993) comprovam a redução de trihalometanos quando se utiliza no tratamento a pré-ozonização, conforme a Tabela 1.7.

Tabela 1.7 – Efeito da pré-ozonização nas instalações piloto e a redução de trihalometanos nos efluentes tratados

Instalações Piloto	Formação de Trihalometanos ($\mu\text{g/L}$)	
	Sem Pré-ozonização	Com Pré-ozonização
Pré-filtração com pedregulho	46	21
Filtração lenta em areia	31	12
Coluna em carvão ativado	20	9
Filtração lenta em areia e carvão ativado	24	10
Flotação	26	-

Fonte: Di Bernardo, 1993.

Em tratamento de água, o ozônio tem sido usado em oxidação de ferro e manganês; na remoção de cor; na remoção de gosto e de odor; no controle de microalgas e cianobactérias; na oxidação de cianetos, sulfetos e nitritos; no pré-tratamento do processo biológico; e na oxidação de orgânicos naturais e sintéticos. A Tabela 1.8 ilustra os efeitos de alguns oxidantes usados na tratabilidade de águas superficiais, em que se percebe que o ozônio é um dos mais poderosos.

Tabela 1.8 – Efeitos dos oxidantes em alguns elementos constituintes nas águas superficiais

Elementos	Oxidante			
	Cloro	Dióxido de Cloro	Ozônio	Permanganato de Potássio
Ferro	Bom	Ótimo	Ótimo	Regular
Manganês	Regular	Bom	Ótimo	Ótimo
Cor	Regular	Regular	Bom	Sem Efeito
Sabor e Odor	Regular	Regular	Ótimo	Ruim
NH ₃	Regular	Ruim	Ruim	Ruim
COT	Regular	Regular	Regular	Regular
Substâncias Redutoras	Bom	Bom	Bom	Regular
Biodegradabilidade	Ruim	Ruim	Bom	Sem Efeito
Desinfecção	Bom	Bom	Ótimo	Sem Efeito

Fonte: Di Matteo, 1992.

A ozonização pode ser efetiva para destruição de uma importante hepatoxina, a microcistina LR. Alguns estudos mostram que a remoção da toxina é fortemente dependente da dose de ozônio (HART *et al.*, 1998). Existem também algumas evidências de que a eficiência da ozonização dependerá da qualidade da água. O estudo de Hart e Scott (1993) e o de Carlile (1994) demonstraram que baixas doses de ozônio foram requeridas para a destruição de microcistina em água tratada, comparado com a dosagem requerida para água *in natura*. A água tratada teve uma concentração de COD significativamente baixa e, portanto, baixa demanda de ozônio.

As neurotoxinas são encontradas com muita frequência na Europa. A anatoxina-a é também destruída pelo ozônio, porém, a dose requerida de ozônio para sua completa destruição é mais alta do que a requerida pela microcistina (CARLILE, 1994). Carlile, em sua pesquisa, observou um forte efeito da qualidade da água, em particular, na concentração de COD e nas doses de ozônio requeridas para a destruição das toxinas. Além dessa observação, nenhuma tentativa tem sido feita para relacionar o parâmetro de qualidade de água com a eficiência de destruição da toxina, usando ozônio. Estudos preliminares de Rositano *et al.* (1998) indicam, por meio de testes de bioensaio em camundongos, em grupo da saxitoxinas,

que a toxicidade diminui com o aumento da dose de ozônio. A eficiência do ozônio na destruição de cianobactérias tóxicas é esperada.

Propriedades químicas e rota de reação do ozônio

O ozônio é um gás incolor, parcialmente solúvel em água, que tem odor pungente característico e ferve a 112°C à pressão atmosférica. É facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05mg/L). Também é um forte oxidante, com elevado poder contra germes e vírus, além de ser um potente branqueador. O ozônio não pode ser armazenado nem transportado, devido a sua rápida decomposição – deve ser gerado no próprio local. As estruturas das moléculas de ozônio mostradas por ressonâncias são:

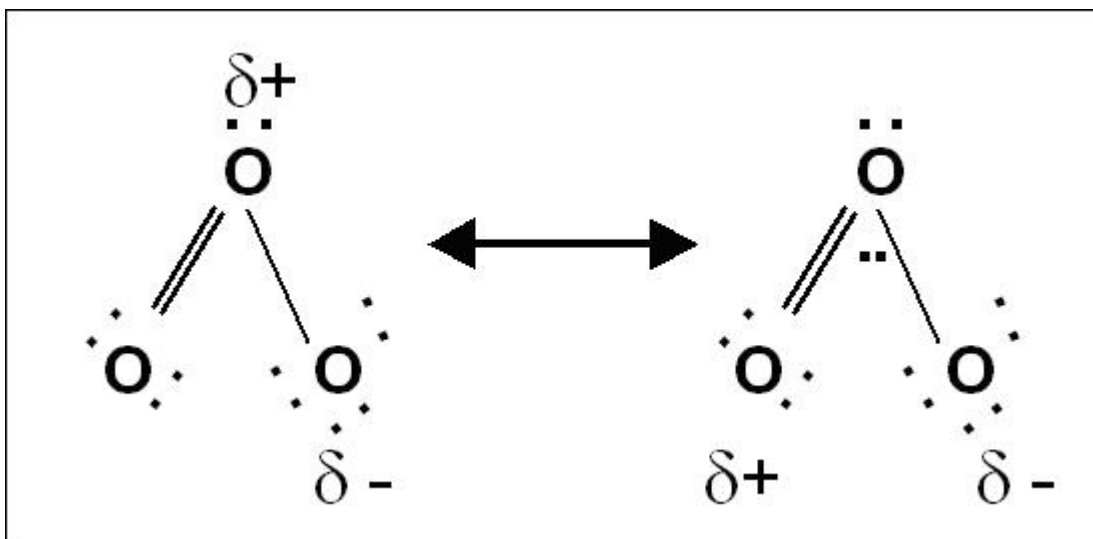


Figura 1.3 – Possíveis formas do ozônio devidas à ressonância magnética
 Fonte Dalsasso, 1999.

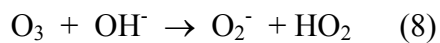
As estruturas de ressonância são caracterizadas por terem um oxigênio na extremidade, com seis elétrons. A ligação das moléculas de oxigênio resulta de duas ligações do tipo σ e uma ligação π , nas quais o orbital alonga-se sobre os três átomos de oxigênio. Isso

permite mostrar que o ozônio apresenta características nucleofílicas, eletrofílicas e um dipolo. Portanto, sobre compostos orgânicos que contenham ligações insaturadas, o ozônio poderá provocar reações eletrofílicas ou de adição (NEBEL, 1981, citado por MELO FILHO, 1997).

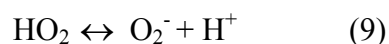
Para o entendimento da química de decomposição do ozônio na água, dois principais esquemas de reação foram propostos: a reação direta do ozônio, chamada de rota molecular, e a reação envolvendo os produtos radicalares da decomposição do ozônio, chamada de rota radicalar (HOIGNÉ e BADER, 1983). No primeiro mecanismo, a oxidação de compostos pelo ozônio molecular envolve reações que são seletivas (taxa constante (k) da ordem de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e relativamente lentas, se comparadas com reações que envolvem radicais livres. Na ausência da decomposição do ozônio, as concentrações de ozônio podem permanecer relativamente constantes por um intervalo de tempo pequeno (medido em minutos). Segundo Langlais *et al.* (1991), a reação molecular do ozônio é extremamente seletiva e limitada aos aromáticos insaturados e compostos alifáticos, bem como para grupos funcionais específicos.

O mecanismo de Hoigné e Bader para decomposição do ozônio ocorre num processo em cadeia que pode ser representado pelas equações abaixo (HOGNÉ e BADER, 1983).

Quando a decomposição do ozônio é iniciada pela reação entre ozônio e íons de OH^- , a equação é:

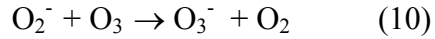


Quando o superóxido aniônico O_2^- e o radical hidropéroxil HO_2 estão em equilíbrio ($\text{p}K_a = 4,8$), a equação passa a ser:

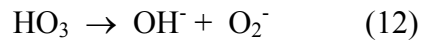


Durante a propagação, o íon superóxido O_2^- transfere imediatamente um elétron ao

O₃, formando o ânion ozoneto e oxigênio molecular, resultando na equação:



Ao ser protonado o ânion ozoneto (O₃⁻), o radical OH decompõe-se em seguida, o qual poderá agir com qualquer outro soluto, como é mostrado a seguir:



A Figura 1.4 mostra esquematicamente a decomposição do ozônio em água pura, como um mecanismo de cadeia cíclica.

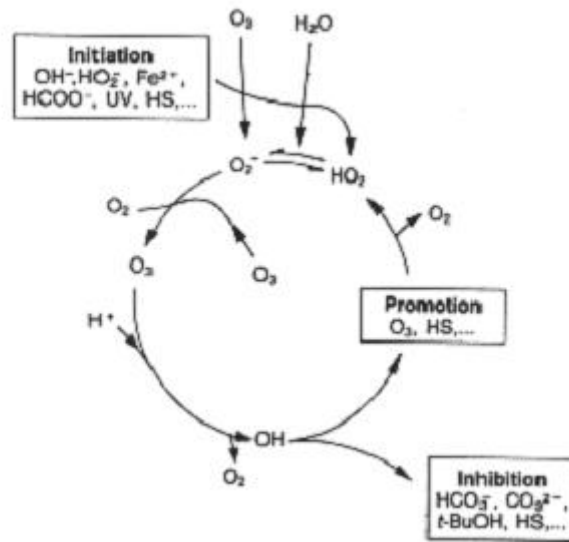


Figura 1.4 – Mecanismo de cadeia cíclica da decomposição do ozônio
Fonte Sens e Laplanche, 1990.

O ozônio reage com compostos aromáticos e com compostos orgânicos insaturados (por exemplo, C=C; C=O; C=S; =N-H e aminocompostos-NH₂), formando compostos policarbonáceos saturados, metilcetonas, diácidos, dialdeídos, aldeídos e ácidos. O ozônio tem

ainda a habilidade de oxidar diversos compostos orgânicos, influenciando na remoção de cor, odor e gosto (LANGLAIS *et al.*, 1991; RANDALL e ESCOBRAR, 2001).

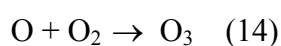
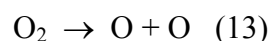
Alguns agentes, chamados de iniciantes, como o peróxido de hidrogênio, o radical hidroxila, os íons hidroperóxido, o ácido fórmico, as substâncias húmicas e a luz ultravioleta, quando presentes, podem acelerar a formação de radicais hidroxilas e têm sido adicionados intencionalmente por terem a vantagem de grande reatividade para a oxidação de muitos contaminantes que são resistentes à oxidação com ozônio (SLATER *et al.*, 1985; AIETA *et al.*, 1988; e RICHARD *et al.*, 1991, citados por COELHO, 2002).

Componentes de águas naturais, especialmente íons carbonatos e bicarbonatos e material orgânico, podem atuar consumindo radicais OH e promover a rota molecular. O segundo mecanismo é o de oxidação de compostos pelos produtos de decomposição do ozônio, principalmente, pelo radical hidroxila. Esse radical é altamente reativo com compostos orgânicos (k da ordem de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) de vida curta e permanece somente algum microssegundo em água (BIERK *et al.*, 1996).

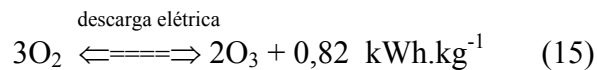
Sistema de ozonização

O método de geração do ozônio mais utilizado é efetuado a partir de descargas elétricas entre dois eletrodos separados por placas dielétricas. Outros métodos para geração de ozônio podem ser: a geração fotoquímica, a geração eletrolítica e a geração radioquímica.

Todavia, o ozônio pode ser gerado de diversas maneiras, sendo que a maioria delas requer que as ligações estáveis da molécula de oxigênio sejam divididas em dois átomos de oxigênio, que reagem quase imediatamente com a molécula do oxigênio para formar o ozônio.



Quando se necessita de grandes quantidades de ozônio e maiores concentrações desse gás, a tecnologia da descarga da corona deve ser aplicada. É uma descarga elétrica silenciosa, que fornece aos elétrons energia cinética suficiente para dividir a dupla ligação do oxigênio-oxigênio no impacto com a molécula de oxigênio. Os dois átomos de oxigênio, produtos dessa colisão, reagem com uma outra colisão de oxigênio para formar o ozônio. De acordo com Schulhof *et al.* (1988, citados por MELO FILHO, 1997), em 1857, Wener Von Siemens mostrou que o ozônio é produzido a partir do oxigênio, por meio da seguinte reação:



Segundo os referidos autores, um gerador típico desse processo requer cerca de 16,5kWh para produzir 1,0kg de ozônio a partir do ar.

O princípio de operação dos equipamentos basicamente é o mesmo. O oxigênio é introduzido em uma célula onde ocorre a descarga elétrica produzida por uma fonte de alta tensão. Essa descarga ocorre em uma abertura de dimensões características, entre dois eletrodos (um de alta tensão e o outro aterrado), ocupado por duas substâncias dielétricas: uma é o oxigênio e a outra é vidro ou cerâmica (geralmente utilizada para limitar a descarga e evitar a formação de arco).

A concentração de ozônio deve ser limitada, de modo que a taxa de formação não se iguale à taxa de destruição. Na prática, essa concentração é da ordem de 4 ou 8% da concentração do alimentador de ozônio em forma de ar ou oxigênio, respectivamente (NEBEL, 1981; DI MATTEO, 1992, citados por DALSSASSO, 1999).

Transferência de ozônio

Quando o ozônio é utilizado para tratar águas de abastecimento público ou águas residuárias, deve ser transferido da fase gasosa, na qual é gerado, para a fase líquida.

O ozônio é pouco solúvel em água e, portanto, a sua aplicação requer distribuição efetiva na fase líquida; como consequência, o sistema de contato necessita ser configurado não somente para o tempo de contato apropriado, mas para uma transferência eficiente da fase gasosa para a fase líquida. A transferência do ozônio para a água é baseada em processos heterogêneos, que envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, via interface gás/líquido, para água (DI MATTEO, 1992). Laplanche *et al.* (1989, citados por DI MATTEO, 1992) evidenciam que as câmaras de contato com difusores que dispersam o gás em forma de bolhas são os sistemas de contato mais amplamente usados para ozonização, especialmente, para tratamento de água.

A mistura do gás na água é realizada por difusores porosos ou tubos sintetizados, acoplados no fundo da câmara. A escolha do dispositivo de dissolução e mistura é baseada na qualidade da água e no objetivo da aplicação do ozônio. O difusor de bolhas finas (placa porosa) e a unidade de contato compartimentada são os mais utilizados para as mais diversas aplicações (LANGLAIS *et al.*, 1991).

Laplanche *et al.* (1989, citado por MELO FILHO, 1997) realizaram experimentos utilizando uma câmara com dispersor que libera gás em formas de bolhas, sistema contínuo em contra-corrente. Observaram que, por meio da coleta de amostras em vários pontos da câmara, com o aumento da altura da câmara, o residual de ozônio diminuía, devido ao seu consumo pelos compostos existentes na água. Em um ponto de amostragem, situado logo acima da placa difusora de ozônio e na seção da saída da água ozonizada, que se localizou num ponto pouco abaixo da placa difusora, as concentrações de ozônio foram maiores,

significando que, praticamente, não há consumo de ozônio devido à autodecomposição ou à oxidação de compostos na água.

Di Bernardo (1989) evidencia que o volume da câmara de ozônio deve ser suficiente para prevenir que as bolhas borbulhem excessivamente próximas umas das outras e, quanto menor a relação entre o volume de gás por volume de líquido, mais dispersa será a distribuição do gás.

Bunch (1979), citado por COELHO (2002), comparou três unidades de contato utilizadas comercialmente para desinfecção: o injetor de pressão positiva, uma coluna com recheio e coluna com difusor de bolhas. Os resultados mostram que o difusor de bolhas finas apresentou maior taxa de utilização de ozônio e de redução de coliformes totais. A redução de coliformes foi independente do tempo de contato e limitada pela transferência de massa. Se o objetivo é a oxidação, as reações são muito rápidas, o tempo de contato pode ser relativamente curto, pois as reações são dependentes da substância a ser oxidada e da dose de ozônio transferida.

Normalmente, as colunas são de vidro, acrílico transparente e PVC, com diâmetro variando de 0,1 a 0,3m e altura entre 4 e 6m. Operacionalmente, um sistema piloto de ozonização deve ser capaz de variar a dose de ozônio, mantendo constante a concentração do ozônio e variando a vazão de gás ou a concentração de ozônio e mantendo constante a vazão de gás (LANGLAIS *et al.*, 1991).

O gás residual da coluna de ozonização deve ser monitorado e conhecida sua concentração, que deve ser inferior a 0,1mg/L, para lançamento na atmosfera. Para concentrações superiores, deve ser previsto sistema de destruição. Langlais *et al.* (1991) recomendam os seguintes sistemas de destruição do ozônio: destruição térmica, destruição catalítica, absorção, reação em leito de carvão ativado, reciclagem do residual de gás da coluna de ozonização para o sistema de geração, diluição e destruição química. Os mesmos

autores apresentam também uma lista de dispositivos relacionados ao tamanho e à sofisticação da instalação. Cuidado deve existir com todo o sistema de ozonização em relação à correção, principalmente, com a presença de ozônio “úmido” (no difusor e na saída da coluna de contato para o dispositivo de destruição de gás).

Uma regra geral é utilizar aço inoxidável. Para utilização do sistema de ozonização, deve-se prever tempo para adequação operacional, principalmente, no que diz respeito ao sistema de ar, à quantificação do ozônio, nas formas gasosa e líquida, e aos equipamentos de medida de ozônio.

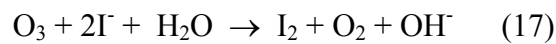
Medida de ozônio – determinação da concentração de ozônio

O controle do processo de ozonização é baseado em medições da dosagem de ozônio aplicada e no seu residual na água. A quantidade aplicada é determinada pela medição da concentração de gás ozônio, que é transportada para a câmara de contato. A quantidade transferida é geralmente calculada pela diferença entre a concentração do gás ozônio afluente (*feed-gas*) e a concentração efluente (*off-gas*) da unidade de ozonização, conforme a equação (16).

$$[\text{O}_3] \text{ transferido (\%)} = \frac{[\text{O}_3]_{\text{feed-gas}} - [\text{O}_3]_{\text{off-gas}}}{[\text{O}_3]_{\text{feed-gas}}} \times 100 \quad (16)$$

Os pontos de uma instalação de água, onde o ozônio na fase gasosa deve ser monitorado, são: a saída do gerador de ozônio, o gás exaurido da coluna de ozonização e a saída do dispositivo de destruição do ozônio. Segundo Langlais *et al.* (1991), os métodos de medida de ozônio mais utilizados são: métodos iodométricos, análise amperométrica direta, medida direta de absorção em UV e calorimetria.

Conforme Di Matteo (1992), medições de concentrações de ozônio, tanto no *feed-gas* como no *off-gas*, em processo contínuo, via método de absorção em UV e iodométrico, permitem melhor controle operacional do sistema. O método iodométrico é o mais utilizado para o controle de ozônio na fase gasosa, e é baseado na oxidação do íon iodeto pelo ozônio, liberando iodo. O gás contendo ozônio e oxigênio passa pela solução de iodeto de potássio, com a qual reage quantitativamente para produzir um mol de O₂ para cada mol de ozônio, conforme a equação:



O iodo liberado é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio e a concentração de ozônio é calculada. Esse método, muito empregado, utiliza uma solução de iodeto de potássio (KI) que, ao reagir com o ozônio, libera íons OH⁻ (ver equação 17). O pH elevado e a presença de íons hidroxila constituem fatores propícios para o início da decomposição do ozônio, podendo interferir na determinação da concentração.

Diante desses fatores, surge como alternativa o Método Iodeto de Potássio Tamponado em pH Neutro (NBKI), aceito na Europa pela Associação Internacional de Ozônio (IOA). O método NBKI é fortemente tamponado e minimiza a decomposição do ozônio, a qual ocorre rapidamente. Antes da titulação do iodo pelo tiosulfato de sódio, é necessário acidificar a solução tamponada para transformar algum íon iodeto, que tenha se formado, em iodo. Testes mostram que o método NBKI fornece resultados superiores em torno de 15% a mais ao método não tamponado KI.

O método de medida em UV é o mais utilizado na Europa para a medida do ozônio na fase gasosa.

Quando há necessidade de manter ozônio dissolvido em meio líquido, as medições

do residual de ozônio dissolvido auxiliam no controle e na avaliação do processo de aplicação.

A medida de ozônio dissolvido está sujeita a muitas interferências. Os reagentes utilizados para a determinação do ozônio são freqüentemente oxidados pelo ozônio, mas podem também ser oxidados por muitos produtos de decomposição da oxidação do próprio ozônio e, ainda, muitas impurezas encontradas na água são oxidadas pelo ozônio para produzir oxidantes capazes de reagir com ele. Devido à presença desses oxidantes secundários, muitos métodos analíticos para quantificação de ozônio medem a totalidade de oxidantes presentes. Os métodos atualmente utilizados para medida de ozônio dissolvido são: método índico (método colorimétrico), método iodométrico, dispositivos eletroquímicos e outros colorimétricos.

Langlais *et al.* (1991) descreveram esses métodos, bem como as limitações de cada um. Segundo os autores, o método mais indicado em tratamento de água para medida de ozônio dissolvido seria o índico, mas o mais utilizado é o método iodométrico, que é aceito pela Associação Internacional de Ozônio na Europa. O método iodométrico é baseado na oxidação I^- a I_2 ; detecção de I_3^- pelos métodos eletrométricos, fotométricos ou por titulação; alta sensibilidade com detecção de até $2\mu\text{g/L}$; interferência pela maioria dos oxidantes; reação estequiométrica questionável; provável perda de ozônio devido a coleta e manuseio das amostras.

Oxidação da matéria orgânica

Em geral, a reação do ozônio com matéria orgânica natural destrói a molécula original, formando um produto polar mais biodegradável, com peso molecular mais baixo. Um grande número de compostos pode ser produzido, incluindo peróxidos, aldeídos, ácidos

orgânicos e peróxido de hidrogênio (LANGLAIS *et al.*, 1991). A oxidação da matéria orgânica conduz ao decréscimo no conteúdo de carbono orgânico dissolvido (devido à oxidação do dióxido de carbono), ao decréscimo na matéria orgânica que absorve luz ultravioleta no comprimento de onda 254nm (RANDALL e ESCOBAR, 2001). Formaldeído e acetaldeído, formados a partir da ozonização de matéria orgânica natural, os quais são relativamente voláteis, têm produzido tumores respiratórios em animais (formaldeído tem produzido tumores em humanos), após exposição por inalação. No caso de ingestão de formaldeído, bioensaios têm produzido resultados conflitantes e o glyoxal tem mostrado causar tumores estomacais.

Por outro lado, nenhum efeito toxicológico adverso tem sido observado para concentrações de ácidos carboxílicos produzidos em tratamento de água por ozonização (KRASNER *et al.*, 1993, citados por COELHO, 2002). A ingestão de água ozonizada, normalmente, não apresenta riscos à saúde humana, devido à curta meia-vida do ozônio em solução. Como, na maioria das instalações, a ozonização é seguida de cloração ou armazenamento em reservatório anterior à distribuição, existe um tempo suficiente para que a decomposição do ozônio seja completa (RICE *et al.*, 1981). O Ministério da Saúde da França estipula que a concentração em águas de abastecimento deve ser inferior a 0,5mg/L (URFER e HUCK, 1997).

A oxidação da matéria orgânica resulta também em eliminação de microorganismos. A inativação de microorganismos é dependente da taxa de reação entre o oxidante e os diferentes tipos de microorganismos, sendo influenciada pelas condições ambientais e pela presença de substâncias que podem interferir na reação. Farooq *et al.* (1978) estudaram a redução de microorganismos em água de manancial superficial, seguida de filtração. A dosagem variou de 0,5 a 3,0mg/L e o tempo de contato de 5 a 10 minutos, para redução total de microorganismos. Na desinfecção, a dose de ozônio deve ser suficiente para satisfazer as

reações com espécies orgânicas e inorgânicas que são mais rápidas que as reações com microorganismos. Uma vez que a demanda do ozônio é satisfeita, a reação de desinfecção com bactéria coliforme se processa rapidamente (LANGLAIS *et al.*, 1991).

A literatura é consistente em relação à habilidade do ozônio em aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos presentes na água e promover atividade biológica em vários meios, e, muitas vezes, o ozônio é precedido ao processo de filtração, com o objetivo de aumentar a remoção de compostos orgânicos refratários. As condições que definem a biodegradação não estão ainda bem definidas e a porcentagem de remoção do carbono orgânico total não pode ser predeterminada, por ser altamente dependente da qualidade da matéria orgânica presente.

A qualidade da água pode influenciar as reações de ozonização e sua decomposição. Os principais parâmetros que influenciam as reações de ozonização são MON, pH e alcalinidade (LAPLANCHE *et al.*, 1995). MON pode atuar como um inibidor e decompor muito bem o ozônio. Íons hidróxido iniciam a formação de radicais hidroxila e também decompõem o ozônio. Íons carbonato procuram espécies radicais e, portanto, atuam para inibir a decomposição do ozônio. O efeito depende do pH (WESTERHOFF *et al.*, 1999). É claro que o efeito desses parâmetros de qualidade de água e as inter-relações entre eles na reação de ozônio com a MON e micropoluentes não são simples.

1.6.6.3 Pré-oxidação

A pré-oxidação é uma prática utilizada em muitos sistemas de tratamento de água, tanto no Brasil como em outros países, e pode ser entendida como uma operação unitária, que consiste em adicionar à água um oxidante, antes que ela seja submetida a qualquer processo químico ou físico-químico de tratamento. O oxidante normalmente é aplicado em canais de

adução ou câmaras do sistema de captação, e, em alguns casos, em adutoras de água bruta e também em câmaras de chegada, na própria estação de tratamento.

A pré-oxidação pode ser feita para atender a um ou mais objetivos, dentre os quais pode-se citar: oxidação de metais, oxidação de matéria orgânica, desinfecção preliminar, decréscimo do consumo de coagulante, redução da cor, remoção de compostos que causam sabor e odor, redução do consumo de compostos derivados do cloro, diminuição das concentrações de precursores de trihalometanos, remoção de microalgas e cianobactérias e destruição de toxinas.

Oxidantes têm sido utilizados para destruir algumas cianotoxinas, mas muitos levam à lise celular e liberam as toxinas ao meio. Dentre os oxidantes, os compostos halogenados, notadamente aqueles que contêm cloro, foram, durante muito tempo, amplamente utilizados na pré-oxidação. Com o avanço dos conhecimentos sobre os riscos de formação de subprodutos perigosos à saúde do homem, buscaram-se outros métodos alternativos, destacando-se a ozonização seguida de cloração ou ozonização seguida de cloraminação.

Além da combinação de oxidantes, as preocupações estão voltadas para a otimização da remoção da matéria orgânica natural presente nas fontes de água utilizadas para fins de potabilização, otimização essa que abrange desde as etapas de coagulação/floculação até a filtração (CROZES *et al.*, 1995).

Águas que contêm brometo em concentrações superiores a 50µg/L, tratadas com cloro na presença de matéria orgânica natural, podem gerar concentrações significativas de formas bromatadas, as quais são consideradas extremamente tóxicas. A propósito, a legislação dos Estados Unidos da América prevê uma concentração máxima de 10µg/L de bromato na água potável (CROUE, 1999). A ozonização de águas que contêm brometo também pode conduzir à formação de subprodutos perigosos à saúde, razão pela qual muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nesse sentido.

A formação de bromato é proporcional à concentração de brometo e COD (Carbono Orgânico Dissolvido) presente na água. A formação de outros subprodutos, como aldeídos e cetoácidos, também mantém certa proporcionalidade com a concentração de COD na água. De modo geral, quanto mais COD e ozônio forem transferidos para a água, mais subprodutos serão formados (NAJM e STUART, 1995, citados por DALSSASSO, 1999).

Processos avançados de oxidação têm sido investigados com o objetivo de promover a completa mineralização da matéria orgânica. O processo Sonozone (ozônio + ultra-som) é um deles (DALSSASSO, 1999). A pré-ozonização seguida de filtração e desinfecção final com compostos clorados tem reduzido significativamente ou evitado, de acordo com testes de mutagenicidade, a formação de subprodutos perigosos à saúde, razão pela qual tem sido adotada no lugar da pré-cloração (PATTERSON *et al.*, 1995).

Além desse aspecto, pequenas dosagens de ozônio (0,2 a 0,4mg/L) não conduzem à formação de bromato. A formação de subprodutos depende da matriz que está sendo submetida ao processo de oxidação. Em águas superficiais, como as de lagos e rios, a matriz MON (Matéria Orgânica Natural), avaliada freqüentemente pelos parâmetros COD e COT (Carbono Orgânico Total), sofre variações em suas frações ao longo do ano, podendo formar diferentes subprodutos em diferentes estações do ano (CROUE, 1999).

Lam *et al.* (1995), citados por Dalsasso (1999), mostraram que a pré-cloração em águas com floração de cianobactérias, em que se usaram doses altas de 44mg/L de cloro, resultou na liberação de 64% da toxina microcistina intracelular. Portanto, a pré-cloração de mananciais com elevadas concentrações de células cianobacteriais podem provocar a liberação das toxinas de células intactas. Devido a esses problemas, os pesquisadores costumam recomendar a utilização de ozônio como pré-oxidante.

O ozônio tem sido efetivo na oxidação de células de *microcystis* e de outras células de cianobactérias. A pré-ozonização em que se usa uma dose baixa de ozônio mostrou ser útil,

umentando substancialmente a remoção das células nos passos seguintes do tratamento.

A pré-oxidação pode ser lembrada como um dos processos para remoção das células mais do que a degradação de cianotoxinas, e requer monitoramento nas rupturas de células durante a floração cianobacterial (CHORUS,1999).

Segundo Keijola *et al.* (1988), Himberg *et al.* (1989), Rositano e Nicholson (1994), Croll e Hart (1996), Rositano *et al.* (1996) e Hart *et al.* (1997, citado por CHORUS, 1999), a ozonização mostrou ser um processo efetivo para destruição de ambas as microcistinas intra e extracelular, e pode rapidamente destruir por completo as microscistinas, nodularinas e anatoxinas. Estudos recentes feitos na Austrália mostram que o ozônio é eficaz na remoção de um grupo de toxinas PSP e cilindropermopsina, mas chamam atenção nos procedimentos de emprego do ozônio para evitar uma exposição ocupacional dos níveis tóxicos no ar (ROSITANO,1998).

1.6.7 Coagulação e Floculação

Coagulação

A coagulação consiste no processo químico pelo qual as suspensões e soluções coloidais, responsáveis pela turbidez e cor na água, são desestabilizadas pela adição de um coagulante. Em contato com o meio aquoso, as espécies químicas resultantes da hidrólise do coagulante interagirão com outras espécies presentes na água, desestabilizando os colóides. Essa desestabilização inicia no momento em que o coagulante é adicionado à água e dura frações de segundos. A coagulação depende das características da água bruta: pH, turbidez, cor, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos, temperatura, dispersão do coagulante no meio e intensidade de agitação.

De acordo com Amirtharajah (citado por DI BERNARDO, 1993), esse tempo de mistura rápida é geralmente inferior a 60s e a faixa de valores do gradiente de velocidade ideal para uma eficiente filtração está compreendida entre 500 e 1200s⁻¹. Para obter-se o ponto ótimo de trabalho em termos de dosagem de coagulante, pH de coagulação e tempo e gradiente de mistura rápida, deve-se realizar uma bateria de ensaios de *jar test*.

A coagulação causa a agregação de partículas pequenas, dispersadas, e em partículas maiores que podem ser separadas via sedimentação, filtração ou flotação (GROHMAN *et al.*, 1985; HAMANN *et al.*, 1990, citados por CHORUS, 1999). A coagulação difere da precipitação, porque converte substâncias solúveis em partículas insolúveis, considerando que a coagulação une-se a partículas preexistentes, como as partículas com turvação mineral (barro, sedimentos), com grande peso molecular natural e com microorganismos orgânicos, inclusive, as cianobactérias e os óxidos insolúveis na forma de ferro e manganês.

Substâncias químicas comuns usadas para coagulação de água incluem sais de alumínio e sais de ferro férricos. Mais recentemente, polímeros orgânico-sintéticos ganharam algumas aceitações. A coagulação com metal multivalente, juntamente com vários polímeros orgânicos, têm ajudado no crescimento dos flocos.

Leuschner (1984), citado por Chorus (1999), informou que a floculação melhora substancialmente depois da adição de um polímero catiônico.

A remoção eficiente de microalgas e cianobactérias dependem das doses químicas e do pH de coagulação. Mouchet e Bonnélye (1998) mostraram que a dose necessária de coagulante para remoção de microalgas e cianobactérias é proporcional à soma da alcalinidade e do logaritmo dos números de células. Eles enfatizam que a minimização da turvação em um teste de jarro não é um critério suficiente para ajustar o tratamento para remoção de cianobactérias, e recomendam medir a mobilidade eletroforética das células (potência zeta) para dosagem de otimização (particularmente, porque a dose do coagulante é

insuficiente e as cianobactérias serão as últimas células de fitoplâncton a ser removidas).

Bernhardt e Clasen (1991) informaram que as coagulações das células de microalgas e cianobactérias que são mais lisas e mais ou menos esféricas acontecem em grande parte por meio de neutralização de cargas. Já as algas filamentosas, algas grandes ou espécies com cerdas nas superfícies das células podem ser coaguladas efetivamente via coagulação de varredura, por haver quantidades grandes delas no floco do hidróxido de metal.

Na filtração direta, o mecanismo de coagulação desejado é o de adsorção-neutralização, uma vez que o coagulante é consumido em menor quantidade. Além disso, esse mecanismo contribui para que não haja transpasse e permite o controle adequado do alumínio residual da água floculada. A Figura 1.5 ilustra a desestabilização de colóides pelo mecanismo de adsorção-neutralização, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

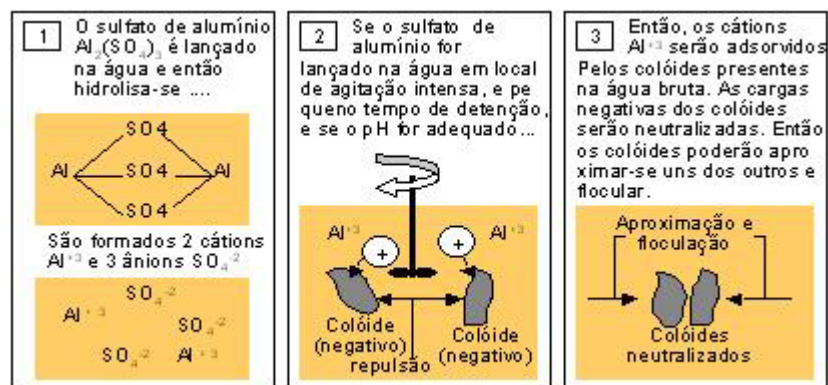


Figura 1.5 – Esquema do mecanismo de desestabilização por adsorção

Fonte: Dalsasso com base em Vianna, 1997.

A Figura 1.6 apresenta a concentração máxima em que o alumínio é solúvel em meio aquoso em função do pH:

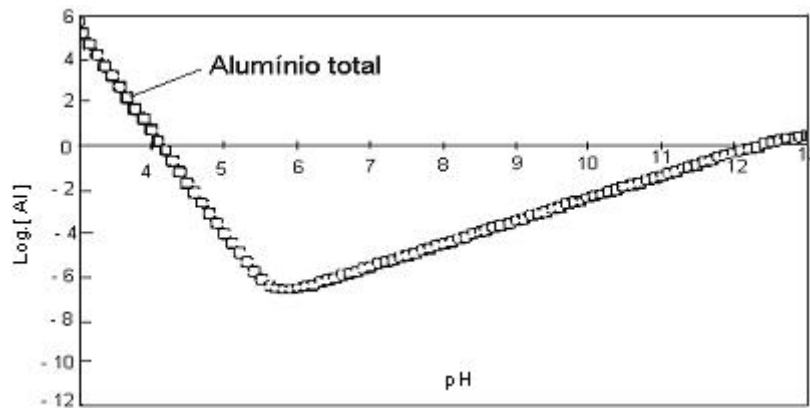


Figura 1.6 – Diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH
 Fonte: Ferreira e Lage, 1997.

A Figura 1.6 mostra que a faixa de trabalho de mínima solubilidade do alumínio em meio aquoso está para os valores de pH entre 5,5 e 7,5.

A desestabilização de partículas coloidais pelo mecanismo de adsorção-neutralização torna-se mais eficiente quando utilizado alumínio como coagulante na faixa de pH próximo de 5. Segundo Ferreira e Lage (1997), nessa faixa de pH, a solubilidade aumenta gradativamente, predominando a formação de espécies polinucleares altamente carregadas com cargas positivas. Porém, a dosagem de coagulante empregada deve ser controlada, a fim de evitar sua superdosagem; uma vez que nessa faixa de pH a solubilidade do alumínio aumenta gradativamente. Se, no entanto, além da necessidade de desestabilização das partículas coloidais, for necessária a remoção de compostos orgânicos naturais, a faixa mais efetiva de pH para que isso ocorra situa-se entre 5,0 e 6,0. Como, nesse caso, uma dosagem relativamente alta de coagulante é requerida, torna-se fundamental que o pH da água decantada seja corrigido, o que deve ser feito imediatamente antes da filtração, a fim de situar o pH da água em torno de 6 (na região de mínima solubilidade do coagulante), permitindo assim que o excesso de alumínio seja removido na forma de hidróxido, durante a filtração.

A coagulação, por natureza, oferece remoção de células intactas de cianobactérias. Conforme Falconer *et al.* (1989), para as neurotoxinas, dosagem de alumínio de 120mg/L sozinho e em combinações com polieletrólitos removeu aproximadamente 20% da toxicidade

da floração neurotóxica da *Anabaena circinalis*. Hart *et al.* (1998) relatam que, em experimentos conduzidos no Water Research Centre (WRC), na Inglaterra, a coagulação com sulfato de alumínio reduziu significativamente a concentração total de *microcistina LR*. Entretanto, a remoção deu-se em função da remoção de células e não como resultado da remoção da *microcistina* extracelular. Dos dados obtidos, a fração dissolvida (ou extracelular) permaneceu praticamente constante para a faixa de dosagem testada (0mg a 7mgAl/L). Hart *et al.* (1998) ressaltam que, nos experimentos realizados, não houve evidências que sugerissem que o tratamento convencional provocou a lise das células e liberação da toxina intracelular.

Floculação

A floculação consiste num processo de aglomeração das partículas desestabilizadas na coagulação, por meio da agitação da água durante um determinado tempo, resultando em partículas maiores e mais densas que podem ser removidas da água em processos subseqüentes. Os flocos maiores podem ser quebrados quando submetidos a tensões cisalhantes superiores às admissíveis pelo material coagulado.

A taxa de aglomeração das partículas depende da probabilidade e da eficiência dos contatos. Segundo Smoluchowski, citado em Vianna (1997), os choques entre partículas coloidais suspensas na água são resultados de movimentos decorrentes da introdução de energia externa (ortocinéticos), do movimento Browniano das partículas e da ação da gravidade (pericinéticos), que faz com que as partículas, ao cair, choquem-se e aglomerem-se.

A floculação é afetada por diversos fatores inter-relacionados que, segundo Ayoub (citado por HASSEMER, 2000), podem ser: o sistema químico, incluindo o tipo e concentração de coagulante, pH, alcalinidade, tipo e concentração de íons no meio líquido; heterogeneidade de uma suspensão em relação ao tipo, tamanho e à fração de volume das partículas; e o tipo de reator, incluindo o grau de mistura e variação na escala e a intensidade

de turbulência.

1.6.8 Filtração Direta Descendente

A filtração consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microorganismos presentes na água que escoam através do meio poroso (meio filtrante). Durante essa remoção, as partículas depositam-se no meio filtrante e, à medida que o volume desse depósito aumenta, a velocidade intersticial aumenta pela diminuição da porosidade. Como consequência, há um crescimento da perda de carga e das forças hidrodinâmicas de cisalhamento, arrastando, assim, uma certa quantidade de partículas para o interior do meio filtrante. Essas partículas podem ser retidas nas camadas mais profundas ou serem carregadas pelo efluente.

Independentemente da condição de filtração, há a necessidade de, após um certo tempo de funcionamento, fazer a lavagem do filtro. Com exceção da filtração lenta, a lavagem é geralmente realizada pela introdução de água no sentido ascensional, com velocidade suficiente para promover a fluidificação parcial do meio granular e liberar as impurezas nele retidas.

A filtração direta é uma técnica de tratamento na qual a água coagulada ou floculada é encaminhada diretamente ao filtro, sem passar pelo decantador. Sua aplicação depende fortemente da qualidade da água bruta, principalmente com relação aos parâmetros cor e turbidez, podendo haver outras características que dificultem o processo de coagulação/floculação, como, por exemplo, a presença de microalgas e cianobactérias.

Na filtração direta, a floculação e a retenção de impurezas concorrem num mesmo espaço, ou seja, no espaço intergranular do meio filtrante, sendo de fundamental importância que a floculação aconteça rapidamente, de modo a permitir a retenção de impurezas desde as

primeiras camadas do meio filtrante, aspecto que influenciará a qualidade da água filtrada e a duração da carreira. Estudos realizados por Di Bernardo e colaboradores (1988) destacam que a coagulação por meio dos mecanismos de desestabilização/neutralização de cargas é fundamental para o sucesso da filtração direta. Segundo o autor, que também estudou o efeito das descargas de fundo intermediárias na filtração direta ascendente, a retenção de impurezas, quando acontece, principalmente nas camadas mais inferiores do leito filtrante, permite a recuperação parcial da carga hidráulica aplicada ao filtro, prolongando a duração das carreiras e conseqüentemente aumentando a produtividade dele.

Os principais parâmetros que influem no desempenho da filtração direta descendente podem ser agrupados em: qualidade da água bruta, coagulação e produtos químicos, mistura rápida, pré-floculação, meio filtrante e métodos de operação dos filtros. Assim, a fim de otimizar o desempenho dos filtros na filtração direta descendente, deve-se realizar uma pesquisa experimental que leve em conta esses parâmetros. A pré-floculação será utilizada dependendo da qualidade da água bruta e, principalmente, das características do meio filtrante.

Na filtração direta descendente, a maioria dos filtros tem meio filtrante com camadas de antracito e areia ou de antracito, areia e granada, podendo armazenar maior quantidade de sólidos sem acarretar perda excessiva de carga. Na filtração direta, esses materiais ficam estratificados no interior dos filtros, ou seja, o tamanho dos grãos vai decrescendo de baixo para cima, no interior do leito filtrante. Essa estratificação ocorre porque, nessas estações, a lavagens dos filtros é feita com velocidade ascensional suficiente para fluidificar o meio filtrante, sendo os grãos menores arrastados mais para cima que os grãos maiores.

Taxa de Filtração

A taxa de filtração a ser adotada deve ser determinada por experiências em filtros piloto, operando com a água a ser filtrada, com camada filtrante igual à dos filtros a serem construídos. Para filtros de camada simples a taxa máxima é $180\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{dia})$ e, para filtros de camada dupla, é de $360\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{dia})$.

Buscando uma solução para melhorar a eficiência de remoção de microalgas e cianobactérias na ETA de filtração direta de Notmeir-Walen (Bélgica), Janssens *et al.* (1988, citados por FUNASA, 2003) avaliaram a eficácia da adoção de diferentes processos como etapa preliminar de tratamento, a saber: pré-cloração, pré-ozonização e flotação. Os estudos feitos em escala piloto mostraram que todos os pré-tratamentos testados foram capazes de melhorar a eficiência da filtração, uma vez que permitem remoções significativas de microalgas e cianobactérias nesses processos, reduzindo a carga de sólidos chegando ao filtro.

Brandão *et al.* (1996) sugerem que, quando se garante o mecanismo de coagulação por adsorção – neutralização de carga –, pelo ajuste do pH e por dosagem ótima de coagulante, pode-se obter alta eficiência de tratamento por filtração direta para águas com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias e baixa turbidez.

Mouchet e Bonnelye (1998) indicam que a filtração direta geralmente não é satisfatória, a menos que filtros mais sofisticados sejam usados. Eles particularmente enfatizaram os excelentes resultados na remoção de microalgas e cianobactérias, utilizando a pré-ozonização antes da filtração direta.

1.6.9 Desinfecção

A desinfecção constitui a etapa do tratamento cuja função principal consiste na inativação dos microorganismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos ou

químicos. Ainda que nas demais etapas da potabilização haja redução no número de microorganismos agregados às partículas coloidais, tal intento não consiste no objetivo principal dos demais processos e das operações unitárias usuais no tratamento das águas de abastecimento.

Quando a água bruta precisar ser desinfetada antes da coagulação química, há possibilidade do emprego de um desinfetante alternativo e, algumas vezes, do uso conjunto de alguns desses desinfetantes.

Poderão ocorrer situações em que a água bruta esteja realmente comprometida do ponto de vista microbiológico e que não haja disponibilidade de outro manancial, o que poderá requerer o emprego de um desinfetante alternativo para garantir a qualidade microbiológica da água produzida na estação de tratamento.

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção em geral, tem-se os oxidantes cloro, hipoclorito de sódio ou de cálcio, dióxido de cloro (Cl_2), ácido peracético (CH_3COOOH), bromo, iodo, ozônio (O_3), permanganato de potássio (KMnO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e outros, como sais de prata e sais de cobre, ferrato (FeO_4^{2-}); enquanto dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta.

A ação dos desinfetantes sobre os microrganismos pode se dar sob três mecanismos diversos:

1. destruição ou danificação da organização estrutural da célula: O desinfetante atua sobre os constituintes da parede celular, que são destruídos ou danificados, gerando disfunções na ação da membrana semipermeável. O desinfetante age, ainda, combinando-se com ácidos ribonucléicos, no interior do núcleo ou do citoplasma;
2. interferência no nível energético do metabolismo: Ocorre pela inativação de enzimas, competição com substratos de enzimas etc.;
3. interferência na biossíntese e no crescimento devido à combinação de vários

mecanismos, como a síntese de proteínas, de ácidos nucléicos e de coenzimas.

Podem-se destacar como fatores que interferem na eficiência de um sistema de desinfecção a característica do desinfetante, a dose do desinfetante e o tempo de contato, características da água, características dos microorganismos e a homogeneidade da dispersão do desinfetante na massa líquida.

Esses agentes químicos em sua maioria são oxidantes muito fortes e podem gerar alguns subprodutos da desinfecção que, apesar da pequena concentração, podem ser danosos aos usuários de águas tratadas e ao meio ambiente.

Podem-se classificar esses produtos em:

- ◆ compostos orgânicos halogenados, como trihalometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas e outros, resultantes da desinfecção;
- ◆ outros compostos orgânicos, como aldeídos, cetonas, carbono orgânico assimilável e carbono orgânico biodegradável, associados ao ozônio, ao cloro e aos processos de oxidação avançada;
- ◆ compostos inorgânicos, como cloritos e cloratos, associados ao dióxido de cloro, gerados quando o dióxido de cloro é exposto à luz solar, e ao bromato, associado à ozonização.

A geração de diferentes tipos e concentrações de subprodutos de desinfecção depende, principalmente, do tipo de desinfetante, da qualidade da água, da seqüência de tratamento, do tempo de contato e de fatores ambientais como alcalinidade, pH, temperatura, força iônica e catalisadores naturais.

Dentre os principais desinfetantes usados nas estações de tratamento de água para consumo humano, destaca-se o cloro, mas preocupações causadas pela formação dos

trihalometanos (THM) e organoclorados provocaram o crescente interesse pelo uso de desinfetantes alternativos. A tabela a seguir apresenta os desinfetantes empregados e os organismos alvo, na qual ‘Desinfecção interativa’ corresponde a ‘Processos combinados’.

Tabela 1.9 – Desinfetantes primários potenciais para a produção de água potável

Organismos - Alvo	Com tratamento convencional	Sem tratamento
Grupo coliformes	Cloro e hipocloritos	Cloro e hipocloritos
	Cloraminas	Dióxido de cloro
	Dióxido de cloro	Desinfecção interativa
	Ozônio	
	Ultra violeta	
	Desinfecção interativa	
Cistos de Giardia	Cloro e hipocloritos	Cloro e hipocloritos
	Cloraminas	Dióxido de cloro
	Dióxido de cloro	Desinfecção interativa
	Desinfecção interativa	
Vírus	Cloro e hipocloritos	Cloro e hipocloritos
	Cloraminas	Dióxido de cloro
	Dióxido de cloro	Ultra violeta
	Ozônio	Desinfecção interativa
	Ultra violeta	
	Desinfecção interativa	
Oocistos de Cryptosporidium	Dióxido de cloro	Dióxido de cloro
	Ozônio	Desinfecção interativa
	Desinfecção interativa	

Fonte: USEPA (1999)

Qualquer que seja o desinfetante alternativo, deve-se atentar para que:

- ele seja efetivo na inativação de vírus, bactérias, protozoários e outros organismos patogênicos;
- sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos não complexos, tendo em vista o grau de desenvolvimento da comunidade;
- não produza composto secundário que cause risco à saúde pública;
- apresente atributos semelhantes aos do cloro, como fornecer residual persistente na água;
- tenha uma concentração facilmente medida e não acarrete sabor e odor à água;
- esteja disponível no mercado a custo razoável.

1.7 GENOTOXICIDADE AMBIENTAL

Devido ao número de substâncias contaminadas liberadas atualmente no meio ambiente, a avaliação do efeito dessas substâncias, presente na água, sobre a saúde humana é muito difícil, pois as concentrações encontradas são em nível de traços. A experimentação animal tradicional não é, em muitos casos, apropriada para elucidar todos os riscos que essas substâncias apresentam à saúde humana. Uma alternativa que vem sendo utilizada no controle de águas destinadas ao consumo humano são os testes de mutagenicidade.

Alguns estudos constataram o aparecimento de compostos halogenados mutagênicos em sistemas de tratamento de água que utilizam o cloro (BELLAR *et al.*, 1974; ROOK, 1974). Muitos autores estudaram o potencial tóxico de águas superficiais em função de sua contaminação inicial e as possíveis conseqüências do tratamento de potabilização sobre a qualidade das águas.

No nível da célula humana, existem dois tipos de toxicidade: os metabólicos e os genotóxicos. O efeito da toxicidade metabólica intervém no metabolismo celular inibindo reações enzimáticas, somente se produz por uma concentração mínima do xenobiótico e é reversível pela eliminação do elemento tóxico. O efeito genotóxico intervém nas informações genéticas da célula, contidas no DNA, modificando-o definitivamente.

Nos últimos 10 anos, numerosos estudos mostraram que os contaminantes químicos dispostos no ambiente, quando ingeridos por algumas espécies de organismos aquáticos, ligam-se ao DNA, podendo resultar em processos de mutagênese, teratogênese e carcinogênese (KURELEC, 1993). Esses compostos que atuam direta ou indiretamente sobre o DNA, produzindo efeitos detectáveis a concentrações sub-letais, são chamados de genotóxicos (WURGLER e KRAMERS, 1992, citados por PINTO, 2000).

Mudanças no DNA, induzidas por substâncias genotóxicas, podem ocorrer em

células somáticas e germinativas. Tanto nas células somáticas como nas células germinativas, os genotóxicos podem levar à indução, causa e progressão do câncer, até mesmo, eventualmente, à morte da célula.

Nos últimos anos, têm-se observado ocorrências de condições malignas e patofisiológicas em organismos aquáticos, após exposições a suspeitos genotóxicos (JHA, 1998). Devido a esse contexto, os avanços no desenvolvimento de técnicas e diagnósticos têm certamente aumentado a compreensão de como um organismo interage em nível molecular, celular ou individual, em seu ambiente.

Alguns autores afirmam que em animais aquáticos o efeito dos genotóxicos pode ser evidenciado sob a forma de modificações genéticas como troca de cromátides irmãs, aberrações cromossômicas e formação de micronúcleos.

As águas superficiais podem estar poluídas por rejeitos industriais, agrícolas ou domésticos, aumentando assim sua carga orgânica. Sendo elas utilizadas como manancial destinado ao consumo humano, essas características podem afetar a qualidade da água de distribuição. A atividade genotóxica, às vezes, é observada já em águas brutas, mas, geralmente, é devida à ação do cloro sobre a matéria orgânica presente na água. Os tratamentos de desinfecção podem liberar componentes genotóxicos de certos complexantes naturais (ácidos húmicos e fúlvicos), o que o torna novamente biodisponível e, portanto, capaz de exprimir sua toxicidade. Seguidamente, esses compostos provocam a formação de novos produtos genotóxicos como os trihalometanos, os haloacetônitrílicos, os aldeídos e as cetonas cloradas. Nos últimos anos, tem-se verificado o aparecimento de compostos halogenados mutagênicos, em sistemas de tratamento de água que utilizam o cloro na desinfecção.

Das técnicas citogenéticas disponíveis, o teste do micronúcleo tem sido bastante utilizado, como um teste primário para a detecção de genotoxicidade no ambiente aquático

(VERNIER, 1997). Esse tipo de teste é recomendado para estudos de biomonitoramento ambiental, principalmente por sua capacidade de avaliar alterações cromossômicas estruturais ou numéricas em algum momento do ciclo de vida das células (CARANO e NATARAJAN, 1988).

O estudo do micronúcleo constitui um dos métodos de medidas de danos cromossômicos espontâneos ou induzidos, ou ainda erros de segregação, uma vez que o micronúcleo resulta da produção de fragmentos acêntricos, ou de cromossomos inteiros perdidos por problemas no fuso mitótico, que são incluídos nas células filhas, podendo se fundir com o núcleo principal ou formar um ou mais núcleos secundários: os micronúcleos.

A presença de micronúcleos pode ser considerada indicação de ocorrência prévia de aberrações cromossômicas estruturais ou numéricas em algum momento do ciclo de vida das células.

Os micronúcleos são facilmente detectados em células interfásicas, como corpúsculos intracitoplasmáticos livres. Esses corpúsculos são pequenos, arredondados ou ovais, encontrados no citoplasma, normalmente ao lado do núcleo principal. A sua semelhança com o núcleo principal em forma, textura e coloração do conteúdo de DNA é o que facilita sua detecção (TATES *et al.*, 1980, citados por PINTO, 2000).

Os estudos de genotoxicidade das águas têm como objetivo avaliar a toxicidade de elementos ou compostos químicos presentes na água, mas poucos pesquisadores abordam as águas destinadas ao consumo humano.

1.8 LAGOA DO PERI

Em setembro de 2000, o corpo d'água lagunar da Lagoa do Peri, localizado no Parque Municipal da Lagoa do Peri, começou a ser utilizado para abastecimento das regiões sul e leste da Iha de Santa Catarina, projeto da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN), que envolveu a construção de uma barragem de captação e a elevação do nível de água da lagoa em cerca de 0,5 metros (retornando a lagoa a sua cota natural), prevendo o abastecimento inicial de 50 mil habitantes.



Figura 1.7 – Localização geográfica do Parque Municipal da Lagoa do Peri e da captação

Uma pesquisa feita pela fundação FLORAM-CECCA, publicada em 1987, caracteriza o corpo d'água lagunar da seguinte forma:

Situação geográfica --- $27^{\circ}42' - 27^{\circ}44'S$ e $48^{\circ}30' - 48^{\circ}33'W$, a cerca de 20 Km do centro de Florianópolis, SC.

Rios ----- Rio Cachoeira Grande, Rio Cachoeira Pequena, Rio Ribeirão Grande/canal sangradouro que deságua próximo à praia da Armação.

Capacidade ----- $21,2 \times 10^6 m^3$

Superfície da Lagoa ----- $5,2 Km^2$

Superfície da Bacia Hidrográfica ----- $20 Km^2$

Profundidade média/máxima ----- 4,2m/11m

Elevação normal ----- 3m acima do nível do mar

Bioclima ----- subtropical

Geologia ----- Origem associada às oscilações do nível relativo do mar; como uma antiga enseada, seu contato com o mar foi bloqueado por um processo natural de sedimentação; a restinga é formada por terraços lagunares e marinhos; o solo é, predominantemente, podzólico vermelho-amarelo, revestindo o maciço cristalino e as areias quartzosas na faixa de restinga.

Uso ----- recreação; abastecimento

Interesse ecológico ----- pertence ao Parque Municipal da Lagoa do Peri; áreas de mata atlântica; abriga rica fauna e flora; maior manancial de água doce da Ilha de Santa Catarina.

A elevada densidade de microalgas e cianobactérias potencialmente tóxicas encontradas no manancial é causa das dificuldades operacionais sentidas na ETA da Lagoa do Peri, devido à rápida colmatação dos filtros e às variações das características da água bruta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 INTRODUÇÃO

As investigações experimentais foram realizadas no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (LALP), situado na estação de tratamento de água da Lagoa do Peri - CASAN, onde se construiu um sistema piloto contínuo de tratamento, constituído das unidades de pré-oxidação (cloração ou ozonização), mistura rápida e filtração direta descendente. Os experimentos foram realizados e conduzidos nas seguintes etapas:

- Caracterização da água do manancial Lagoa do Peri;
- Ensaio de bancadas (em bateladas) objetivando as dosagens ótimas dos pré-oxidantes estudados (cloro e ozônio), coagulante e auxiliar de coagulação;
- Ensaio em piloto contínuo utilizando as dosagens ótimas anteriormente determinadas.

A Figura 2.1 apresenta a vista da ETA da Lagoa do Peri e a vista parcial da instalação piloto.



Figura 2.1 – Vista geral da ETA da Lagoa do Peri e da instalação piloto

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MANANCIAL LAGOA DO PERI

Nos primeiros meses da pesquisa (março de 2001 a julho de 2001) foi realizada a caracterização da água da Lagoa do Peri, por meio de uma série de parâmetros físico-químicos e biológicos, com a finalidade de orientar a escolha da metodologia a ser aplicada. Os principais parâmetros analisados podem ser observados na Tabela 2.1, bem como os métodos e equipamentos utilizados nas análises.

Tabela 2.1 – Parâmetros e métodos utilizados no período de monitoramento do manancial

Parâmetros	Métodos de medidas
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	Método volumétrico – Reagentes HACH
Cloretos (mg/L Cl ⁻)	Método volumétrico – Reagentes HACH
Condutividade (uS/cm)	Condutivímetro portátil – HACH
Cor aparente (uH)	Espectrofotometria – DR 2010 HACH
Cor verdadeira (uH)	Filtração em membrana de acetato de celulose de 0,45µm com Espectrofotometria – DR 2010 HACH
COT (mg/L)	Colorimétrico – Espectrofotômetro DR 2010 – Reagentes HACH
Dureza total (mg/L CaCO ₃)	Método volumétrico – Reagentes HACH
Fitoplâncton Total (indivíduos/mL)	UTERMÖHL – HASLE – microscópio invertido LEITZ
Densidade do Fitoplâncton – Biovolume do Fitoplâncton (mm ³ /L)	UTERMÖHL – REYNOLDS – microscópio invertido LEITZ
Nitrato (mg/L NO ₃ ⁻)	Espectrofotometria – Reagentes HACH DR 2010
Nitrogênio amoniacal (mg/L NH ₄)	Espectrofotometria – Reagentes HACH DR 2010
Ortofosfato (mg/L PO ₄ ³⁻)	Espectrofotometria – Reagentes HACH DR 2010
PH	Potenciométrico – pHmetro HACH
Temperatura (°C)	Termômetro de mercúrio
Turbidez (uT)	Neofelométrico, utilizando-se aparelho TURBIDIMETER 2100-P HACH
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	Equipamento portátil – ORION – modelo 115
Coliformes totais/Fecais	Colilert
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	Extração com etanol – NUSCH – Espectrofotômetro DR 4000-HACH
Oxigênio dissolvido (mg/L)	Método do eletrodo de membrana – Oxímetro – Digimed

Nessa etapa da pesquisa, avaliaram-se as possíveis oscilações dos valores dos parâmetros de qualidade de água, procurando conhecer o comportamento da água estudada, a fim de selecionar amostragem com características mais próximas às situações críticas,

sobretudo no que se refere à concentração fitoplanctônica, para realização da investigação experimental. Sabe-se que, para avaliar o comportamento da concentração de fitoplâncton em um dado manancial, no mínimo, o monitoramento deve ser realizado no período de um ano, a fim de se acompanhar a influência da sazonalidade. Em função da elevada densidade de cianobactérias, decidiu-se monitorar a concentração do fitoplâncton por mais tempo, envolvendo assim um período de dois anos (março de 2001 a março de 2003).

2.3 ENSAIOS EM BANCADA

Foi realizada uma série de ensaios de bancada, em batelada, para simular o processo da por meio do teste de jarros (coagulação-química) e filtração em papel filtro Whatman 40 (filtração direta). O objetivo desses ensaios foi conhecer as melhores dosagens dos pré-oxidantes (cloro e ozônio), do coagulante (sulfato de alumínio) e do pH de coagulação, a serem utilizadas nos estudos em contínuo no sistema piloto.

As dosagens dos oxidantes avaliados foram estabelecidas em função dos estudos realizados por outros pesquisadores, os quais investigaram os mesmos oxidantes empregados como pré-tratamento na remoção de fitoplâncton.

2.3.1 Ensaios para Determinar as Melhores Dosagens de Cloro na Pré-oxidação

Baseada nos estudos de Langlais (1991) e Doré (1989), a pré-cloração da água bruta foi realizada com as dosagens de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; e 4,0mg/L, em tempos de contato variando de 1 a 30 minutos.

Os ensaios para otimização da pré-cloração foram realizados em teste de jarros, onde se mantiveram fixadas as dosagens de cloro conhecidas (preparadas a partir de uma solução

de hipoclorito de sódio) e se variou o tempo de contato, para cada dosagem estabelecida, conforme citado no parágrafo acima. Para avaliar a eficiência da pré-cloração, a escolha das melhores dosagens do cloro utilizado na pré-oxidação e do tempo de contato, os seguintes parâmetros foram analisados: turbidez, cor verdadeira e pH para cada dosagem e para cada tempo de contato.

Para cada dosagem de cloro preestabelecida, e com os tempos de contato, seguiram-se os ensaios de coagulação e filtração em aparelho de teste de jarros, visando a determinar a melhor dosagem de coagulante e pH de coagulação.

2.3.2 Ensaio para Determinar as Melhores Dosagens de Ozônio na Pré-oxidação

A pré-ozonização da água bruta foi realizada com dosagens de ozônio baseadas nos estudos de Langlais (1991), Doré (1989) e Di Bernado (1995), os quais estabeleceram a concentração de ozônio de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0mg/L e tempos de contato variando de 1 a 10 minutos.

Para otimização da pré-ozonização, foram produzidas águas ozonizadas por meio de um ozonizador, onde se fixa o *feed-gas* (mg/L), a vazão de *feed-gas* (L/h), o volume da câmara (l), a eficiência de transferência (%) e varia-se o tempo de contato em minutos, para obter a dosagem estabelecida. Novamente, os parâmetros: turbidez, cor verdadeira e pH foram analisados para a escolha das melhores dosagens de ozônio a ser utilizadas na pré-ozonização e do tempo de contato.

O volume de água destinado aos ensaios de coagulação e filtração era pré-oxidado na unidade de pré-ozonização do sistema piloto contínuo, o qual está descrito no item 2.4.1. Após a pré-oxidação, seguiram-se os ensaios para determinação da melhor dosagem de coagulante e pH de coagulação para as diferentes dosagens do pré-oxidante.

2.3.3 Ensaio de Coagulação/Filtração

Para a realização dos ensaios de coagulação e filtração, os testes de jarros (Figura 2.2) foram desenvolvidos, utilizando-se os seguintes equipamentos e produtos químicos:

- *Aparelho para Jar-Test*: Modelo 218LDB – Série 98 – Nova Ética, com 6 cubas de 2,0 litros cada, que permite rotação até 600rpm e gradientes próximo de $2000s^{-1}$;
- *Papel Filtro*: Whatman 40, $\phi = 12,5cm$
- *Solução de Sulfato de Alumínio*:

Solução 1: Preparada com produto P.A. na seguinte concentração: $C = 10mg/mL$ ou 1%;

Solução 2: Preparada com produto comercial na seguinte concentração: $C = 10mg/mL$ ou 1%; com teor de Alumina (Al_2O_3) de 14,5% ;

- *Suspensão de Cal*: Preparada com produto comercial utilizado pela CASAN na seguinte concentração: $C = 5mg/mL$ ou 0,5%;

As águas pré-oxidadas são submetidas a diferentes dosagens de coagulante (sulfato de alumínio) e cal (para a correção do pH de coagulação, no sistema de filtração direta varia entre 5 e 6). O gradiente de mistura rápida utilizado nesta pesquisa foi de $G = 1200s^{-1}$ com um tempo de mistura de $t = 60s$, baseado nos testes de jarros realizados por Sens e colaboradores, no estudo da tratabilidade das águas da Lagoa do Peri – PROSAB 3.

Em função de o sistema de tratamento utilizado nesta pesquisa ser a filtração direta, os teste de jarros foram realizados somente com mistura rápida, seguidos da filtração em papel filtro, e os parâmetros de controle para a escolha da melhor dosagem de coagulante e pH de coagulação foram turbidez e cor verdadeira.



Figura 2.2 – Foto dos ensaios realizados em *jar test*

2.4 ENSAIOS REALIZADOS NO SISTEMA PILOTO DE TRATAMENTO

A partir dos ensaios de bancada (*Jar Test*), realizaram-se os ensaios em sistema piloto de contínuo com as melhores dosagens determinadas para os dois pré-oxidantes investigados, bem como as dosagens de coagulante e auxiliar de coagulação.

2.4.1 Descrição do Sistema Piloto

A descrição do sistema piloto deverá ser acompanhada de consulta à Figura 2.3 que apresenta o esquema geral da instalação experimental construída no LALP, composta das unidades de pré-oxidação (cloração e ozonização), coagulação e filtração descendente.

A seguir, é apresentada a descrição de cada unidade da instalação.

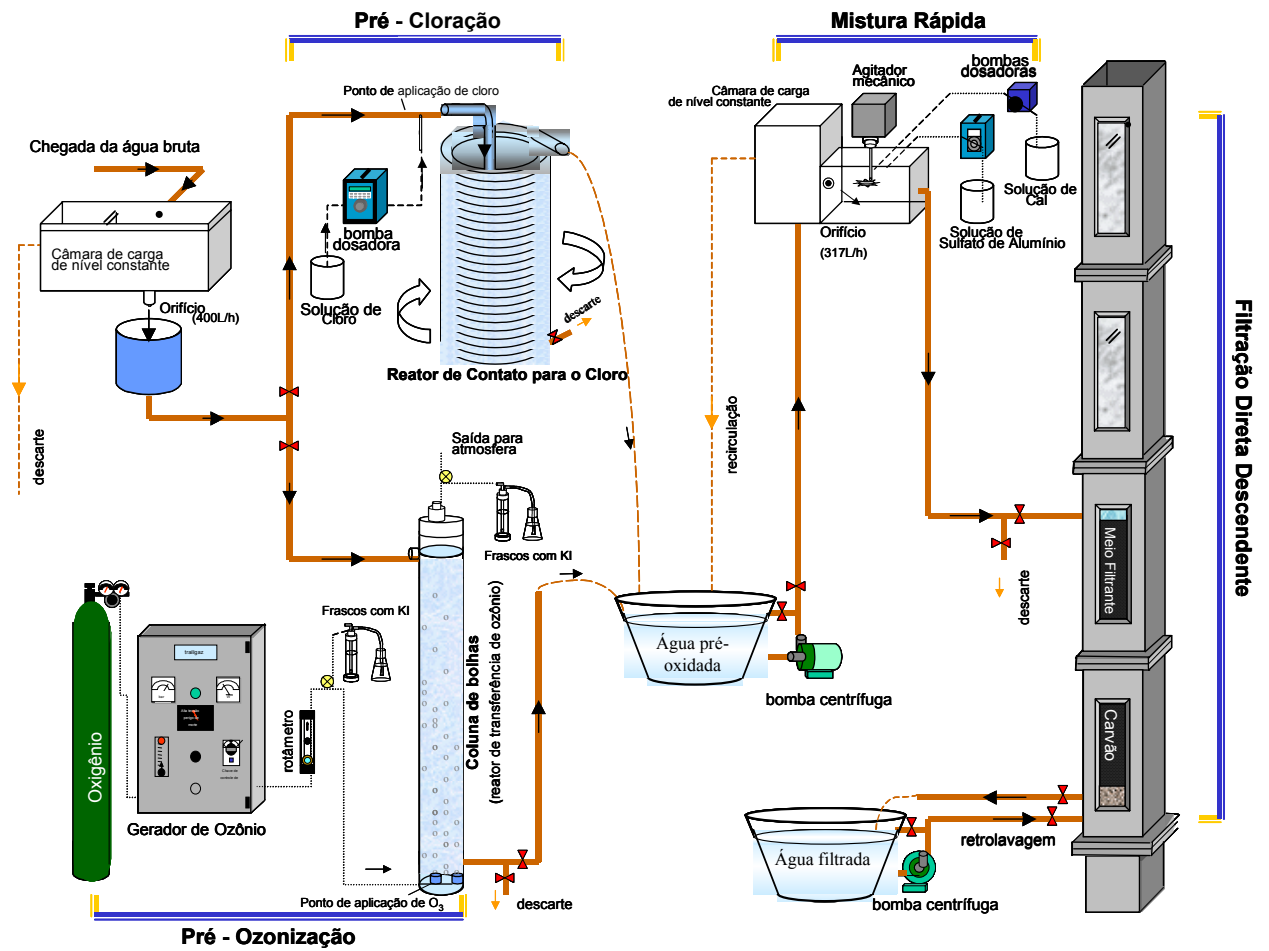


Figura 2.3 – Esquema geral do sistema piloto

2.4.1.1 Câmara de chegada de água bruta

O sistema piloto é alimentado por gravidade, com água natural da Lagoa do Peri. Inicialmente, a água bruta é direcionada para uma câmara de carga de nível constante (Figura 2.4), dotada de um orifício calibrado de modo a fornecer uma vazão de 400L/h para as unidades de pré-oxidação.



Figura 2.4 – Foto da câmara de chega da água bruta

2.4.1.2 Pré-oxidação

A pré-oxidação é composta das unidades de pré-ozonização e pré-cloração, sendo que registros permitem a alternância entre as unidades.

2.4.1.2.1 Unidade de pré-ozonização

A unidade de pré-ozonização é constituída por:

- Gerador de ozônio;
- Difusor e coluna de ozonização
- Medidor de vazão de ozônio; e
- Cilindro de gás oxigênio.

A pré-ozonização foi realizada com as dosagens de 1,5; 2,0 e 2,5mg/L de ozônio, determinadas nos ensaios em bancada. O ozônio foi aplicado sob pressão, através de um difusor poroso. O ozônio era produzido na própria instalação por um ozonizador de laboratório, de marca Trailigaz e modelo LABO-6LO, que produz ozônio a partir de oxigênio engarrafado, fornecido pela empresa White Martins. A produção de ozônio tem capacidade média de 22g de O₃/hora, em concentração de 40g de O₃/m³. Na Figura 2.5 tem-se uma vista do ozonizador.



Figura 2.5 – Foto do ozonizador da Trailigaz

O gás ozônio produzido passa antes por um rotâmetro para medição de vazão (a qual foi fixada em 60LO₃/h), em seguida, é transferido para a massa líquida, numa coluna clássica de bolhas, via difusores porosos situados na base da coluna (Figura 2.6), formando um sistema de contato gás-líquido do tipo contra-corrente. A coluna construída de acrílico, com seção circular, 115mm de diâmetro interno e 2,10m de altura, era alimentada em sua parte superior por gravidade com água proveniente da câmara de nível constante, de modo a

fornecer uma vazão de 400L/h.

Durante os ensaios, a altura de água na coluna foi mantida em 1,82m e o tempo de ozonização regulado para aproximadamente três minutos, tempo esse estabelecido nos ensaios realizados em bancada. As concentrações de ozônio na fase gasosa foram determinadas pelo método iodométrico descrito em APHA (*Standard Methods for Examination Water and Wastewater*) 1985, recomendado pela International Ozone Association (1987), e a eficiência de transferência foi obtida pela diferença entre as concentrações de ozônio na aplicação (*feed-gas*) e na saída da coluna (*off-gas*).

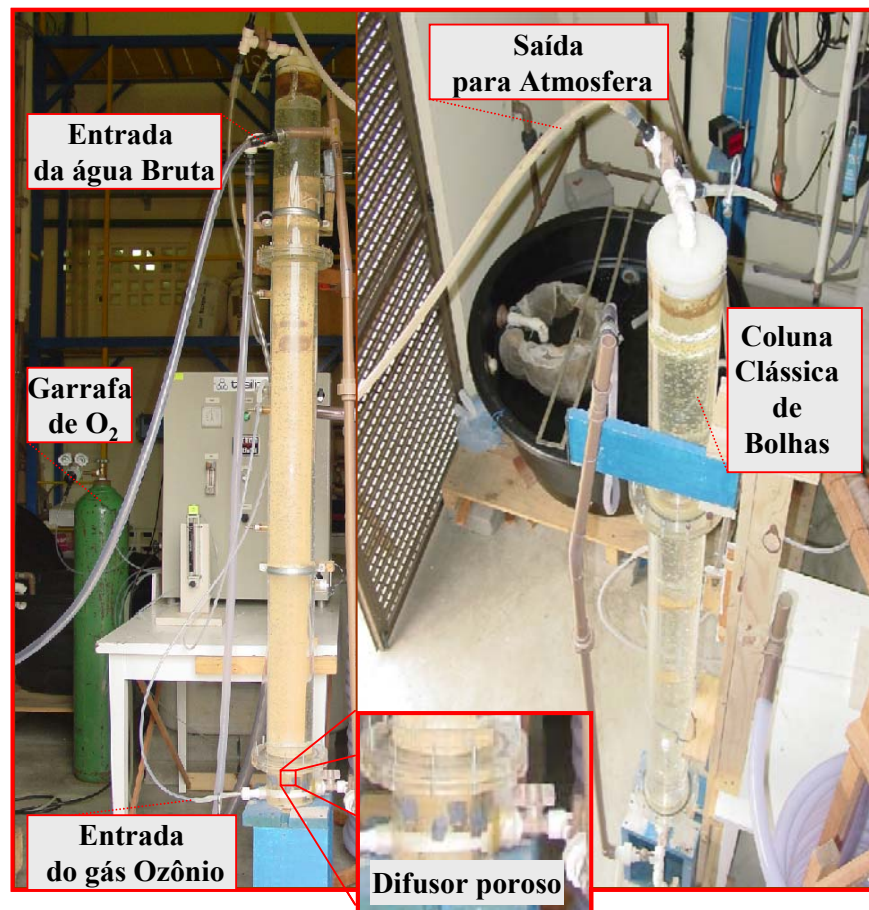


Figura 2.6 – Foto da base da coluna de ozonização e do difusor poroso

Foram realizados três ensaios para cada concentração de ozônio, além de três ensaios realizados sem pré-ozonização para efeitos comparativos.

Determinação da concentração de Ozônio (feed e off-gás)

Procedimento:

- Preparar uma solução de iodeto de potássio a 2%;
- Preparar uma solução de ácido sulfúrico a 1N;
- Preparar uma solução de tiosulfato de sódio 0,1N;
- Colocar aproximadamente 200mL da solução de iodeto de potássio (2%) nos frascos lavadores;
- Regular a vazão do gás, via rotâmetro, em 60L/h;
- Transferir 5 litros de gás para o frasco contendo a solução de iodeto de potássio, interrompendo a transferência após cinco minutos;
- Lavar a tubulação com água destilada, recuperando a água de rinsagem, despejando-a no frasco lavador;
- Acidificar a solução com aproximadamente 10mL de ácido sulfúrico a 1N;
- Titular a solução com tiosulfato de sódio 0,1N até a obtenção de uma coloração levemente amarelada, continuando a titulação de gota em gota, até a descoloração completa da solução.

Cálculos:

$$C = \frac{N \text{ (normalidade do tiosulfato) } \times V_t \text{ (volume de tiosulfato gasto na titulação) } \times 24}{V_g \text{ (volume de gás que passou pelo frasco lavador)}}$$

V_t – lido diretamente na bureta

V_g – determinado pelo produto da vazão estabelecida pelo rotâmetro e o tempo de contado de transferência do gás para o frasco lavador

2.4.1.2.2 Unidade de pré-cloração

A unidade da pré-cloração era constituída por:

- Reator de contato;
- Bomba dosadora; e
- Recipiente com hipoclorito de sódio.

A pré-cloração foi realizada com as três melhores dosagens de cloro determinadas nos ensaios de bancada. O cloro foi aplicado por meio de um reator espiral formado por mangueira co diâmetro de 1^{1/4} polegadas e 50 metros de comprimento; as soluções contendo cloro foram preparadas a partir de uma solução de hipoclorito de sódio a 11,25% de cloro ativo, com concentrações determinadas nos ensaios de bancada –, e as soluções eram preparadas minutos antes da aplicação para diminuir a perda por volatilização – as concentrações foram aplicadas via bomba dosadora do tipo pistão, mostrada na Figura 2.7.

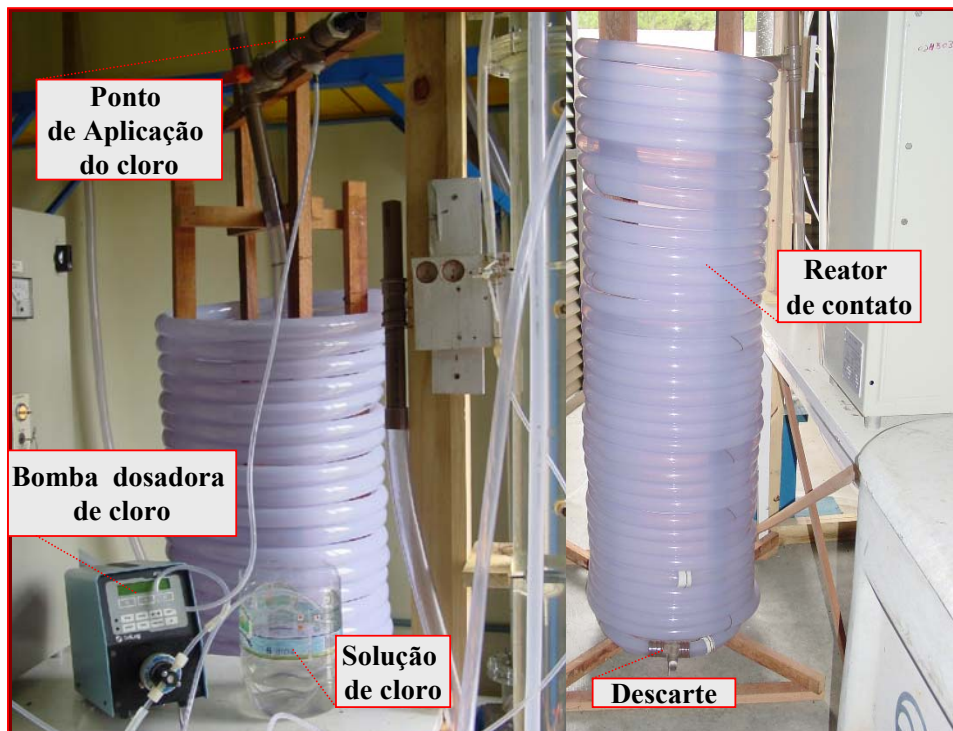


Figura 2.7 – Reator de contato e bomba dosadora da unidade da pré-cloração

O cloro foi aplicado com bomba dosadora por injeção em linha, em um ponto localizado no topo do reator. O reator foi construído para fornecer um tempo de contato em torno de cinco minutos, alimentado em sua parte superior por gravidade, com água bruta proveniente da câmara de nível constante, dotada de um orifício para fornecer 400L/h. A saída de água do reator também ocorria pela parte superior, mantendo-o completamente cheio. As medidas das concentrações de cloro na solução mãe foram efetuadas pelo método titulométrico-iodométrico (determinado em laboratório). Foram feitos ensaios em triplicata para cada concentração requerida e também ensaios sem a pré-cloração para efeito de comparação.

As águas pré-oxidadas foram encaminhadas para um reservatório com capacidade para armazenar 500 litros. Em seguida, foram recalçadas por bomba centrífuga (1/2 cv) até uma segunda câmara de nível constante, dotada de um orifício para fornecer uma vazão de 317L/h para a próxima unidade, a unidade de mistura rápida, de onde seguia posteriormente para a unidade de filtração.

Determinação de cloro ativo (hipoclorito de sódio)

Reagentes:

- Ácido acético P.A. diluído (1:4)
- Iodeto de potássio P.A.
- Tiosulfato de sódio (0,1N)

Para obtenção do fator dessa solução titular ou em relação à solução de iodo 0,1N, padronizar em relação a anídrico arsênio P.A. ou em relação à quantidade conveniente de dicromato de potássio, secado previamente a 110°C.

- Solução de amido (1%)

Determinação:

Pipetar 25mL da amostra num frasco volumétrico de 500mL e completar o volume com água destilada. Pôr 25mL de solução assim obtida num Erlenmeyer contendo de 3 a 4g de KI e 100mL de água destilada. Acidular com 20mL de ácido acético (1:4) e titular com iodo, posto em liberdade com solução 0,1N de tiosulfato de sódio até a coloração fracamente amarelada da solução. Juntar 5mL de solução de amido e completar a titulação até o desaparecimento da cor violeta.

Cálculo:

$$\frac{\text{mL de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \text{Fc} \times 7,092}{25 \times \text{densidade}} = \% \text{ de Cloro Ativo}$$

Fc = Fator de correção; Na₂S₂O₃ = tiosulfato de sódio

2.4.1.3 Unidade de mistura rápida

A unidade de mistura rápida é constituída por:

- câmara de contato; e
- agitador mecânico.

A mistura rápida foi feita numa pequena câmara, onde as soluções de sulfato de alumínio (2%) e óxido de cálcio (0,2%) são aplicadas, com bombas dosadoras do tipo pistão, em concentrações determinadas nos ensaios de bancada. A dispersão das soluções foi feita por um agitador mecânico, dotado de controle eletrônico de rotação e paletas recambiáveis, com gradiente (G) de 1200s⁻¹, em um tempo de mistura de 60 segundos, condições ótimas

baseadas nos estudos de tratabilidade feitos por Sens e colaboradores para o PROSAB 3. A Figura 2.8 mostra uma foto da unidade de mistura rápida.

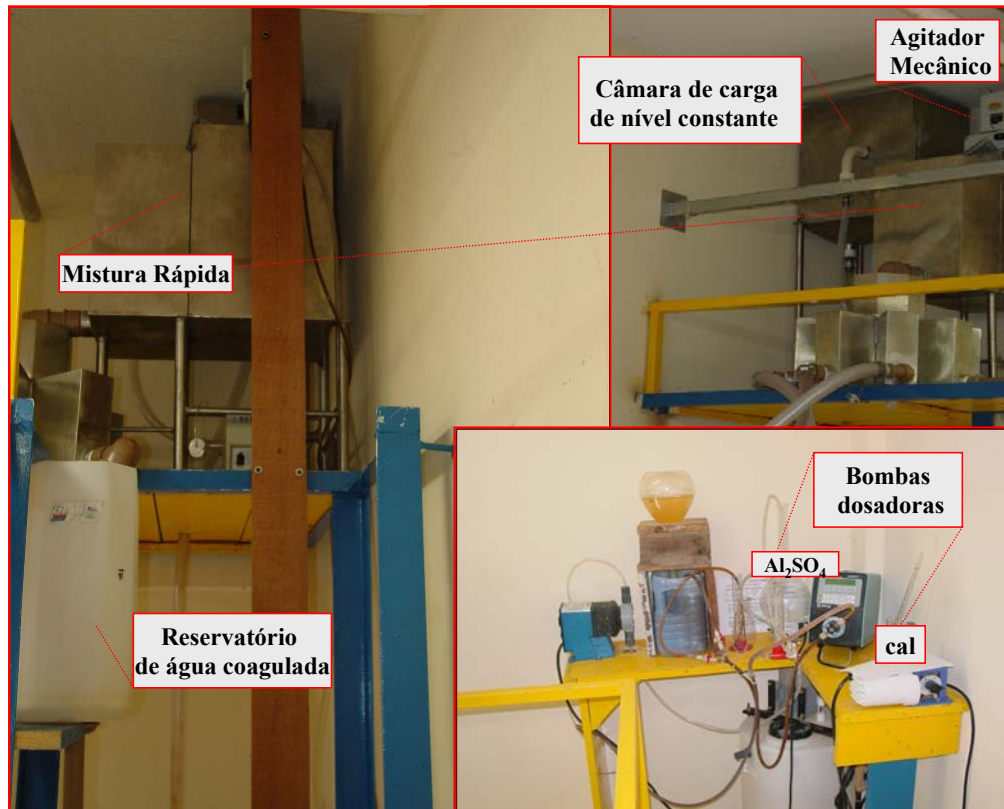


Figura 2.8 – Unidade de mistura rápida e das bombas dosadoras dos produtos químicos

2.4.1.4 Unidade de filtração direta de fluxo descendente

A água coagulada passa por um filtro de fluxo descendente, construído em aço inoxidável, com seção quadrada de 20cm de lado e 4,0m de altura. O material filtrante granular é formado de camada de antracito e a composição granulométrica do filtro é mostrada na tabela seguinte. A taxa de filtração é constante, na ordem de $200 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, e a carga hidráulica é variável.

Tabela 2.2 – Composição granulométrica do filtro descendente utilizado no sistema piloto de tratamento

FILTRO DESCENDENTE					
ANTRACITO			CAMADA SUPORTE		
Subcamadas	Diâmetro (mm)	Espessura (cm)	Subcamadas	Diâmetro (mm)	Espessura (cm)
Única	3,0	143	Topo	19,0 a 12,7	5
Diâmetro efetivo \cong 3,0 mm Coeficiente CD \cong 1 a 1,1			6 ^a	12,7 a 6,4	5
			5 ^a	6,4 a 3,2	5
			4 ^a	3,2 a 1,6	5
			3 ^a	3,2 a 6,4	5
			2 ^a	6,4 a 12,7	5
			Base	12,7 a 19,0	5
			Espessura total »		35

As carreiras de filtração foram realizadas durante o tempo de quatro horas, período necessário para que o filtro atingisse estabilidade, ou seja, produzisse água com turbidez inferior a 1uT.

2.4.1.4.1 Sistema de lavagem do filtro

O filtro foi lavado por bombeamento, com água filtrada produzida na unidade piloto. O controle da vazão da água para lavagem foi feito com medidores eletrônicos e por um sistema duplo de válvulas (uma válvula com abertura predefinida e uma válvula para abertura e fechamento completo). O filtro descendente tem um sistema auxiliar de lavagem com ar comprimido, fornecido pelo compressor que atende à ETA. O controle da vazão de ar foi feito por regulador de pressão, manômetros e uma curva de calibração feita com rotâmetros previamente aferidos.

O sistema de lavagem contra-corrente com ar revolve o meio granular, provocando a remoção do material nele retido e, posteriormente, a água lava os espaços entre os grãos, levando o material removido, não sendo necessário expandir o leito filtrante.

A preparação do filtro a ser lavado inicia-se fechando o acesso de água a ele, deixando que a filtração continue até que uma coluna de água de aproximadamente 20cm persista sobre o leito. Após fechar a saída de água filtrada, injeta-se ar sob o leito, com velocidade ascensional de cerca de 0,9m/min, durante cinco minutos. Em seguida, corta-se o ar e introduz-se a água para lavagem sob o filtro. Após essa lavagem, o filtro pode ser recolocado em operação. A figura abaixo mostra a foto do filtro de fluxo descendente.



Figura 2.9 – Unidade de filtração direta descendente

Após a filtração, a água recebe adição do cloro para simular a etapa de desinfecção.

2.4.1.5 Unidade de desinfecção

A desinfecção final foi realizada em regime de batelada, utilizando uma solução de hipoclorito de sódio, com teor de cloro ativo de 10,8%, testada em laboratório. Essa etapa foi realizada com uma dosagem de 1,0mg/L de cloro ativo e um tempo de contato de 30 minutos. Foram feitas “carreiras de filtração” com e sem a etapa de desinfecção final por cloro para verificar a formação de trihalometanos.

2.5 PARÂMETROS DE CONTROLE

As carreiras de filtração tiveram seu desempenho avaliado mediante conjuntos de parâmetros físico-químicos, biológicos e toxicológicos. Os parâmetros, os métodos e os equipamentos utilizados estão descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Parâmetros, métodos e equipamentos utilizados

Parâmetros	Métodos e Equipamentos de Medida
pH	Potenciométrico – pHmetro HACH
Cor Aparente (uH)	Espectrofotometria – $\lambda = 455\text{nm}$ – Espectrofotômetro DR 2010-HACH
Turbidez (uT)	Neofelométrico, utilizando-se aparelho TURBIDIMETER 2100-P HACH
TTHMs ($\mu\text{g/L}$)	Colorimétrico – Espectrofotômetro DR 2010-HACH
Clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g/L}$)	Extração com etanol – NUSCH – Espectrofotômetro DR 4000-HACH
COT (mg/L)	Colorimétrico – Espectrofotômetro DR 2010-HACH
Densidade do Fitoplâncton (Ind/mL)	UTERMÖHL– HASLE – microscópio invertido LEITZ
Biovolume do Fitoplâncton (mm^3/L)	UTERMÖHL – REYNOLDS – microscópio invertido LEITZ
Temperatura °C	Termômetro de mercúrio, escala de 10 a 100°C – modelo INCODERM
Ozônio (mg/L) – <i>feed</i> e <i>off</i> gás	Titulação – Iodométrico
Cloro (mg/L)	Titulação – Iodométrico
Teste toxicológico	Citogenética (micronúcleos) – <i>Feulgen Fast Green</i> – microscopia óptica
Vazão (L/min)	Volumétrico – medidores eletrônicos tipo turbina

As análises foram realizadas Segundo APHA, 20.ed., 1996, com exceção das análises do ozônio na fase gasosa e da clorofila *a*.

2.5.1 Determinação da Concentração da Clorofila *a*

Utilizou-se o método de Nusch (1980).

Procedimento:

- Preparar uma solução de etanol a 80%;
- Preparar uma solução de HCl a 0,4N;
- Retirar os filtros do *freezer* (com o filtrado), no máximo 24 horas antes da determinação (mínimo 12 horas), deixando-os na geladeira;
- Colocar os filtros (dobrados ao meio) em tubos de centrífuga encapados com papel alumínio, colocando 10mL de etanol a 80% e levar os tubos de centrífuga tampados ao banho-maria, a uma temperatura de 75°C, durante cinco minutos;
- Em seguida, resfriar em água corrente (para uma melhor extração, dar um choque térmico com gelo), guardar na geladeira de seis a 24 horas, no escuro;
- Fazer leituras no espectrofotômetro a 665nm e 750nm, em cubeta de 1cm (caso necessário, se estiver turvo, centrifugar a 5.000rpm por 10 minutos antes da leitura);
- Transferir a solução para cubeta e fazer a leitura (665nm e 750nm);
- Acrescentar na solução um volume de HCl 0,4N que seja suficiente para baixar o pH entre 2,6 e 2,8 (aproximadamente 0,05mL);
- Novamente, fazer a leitura em 665 e 750nm para a determinação da feofitina.

Cálculos:

$$\text{Clorofila } a = 27,9 * (EB - EA) * V$$

$$\text{Feofitina} = 27,9 * [(EA * 1,7) - EB] * V$$

* = multiplicação

EB = diferença de leitura (absorbância) da amostra não acidificada (665 - 750)

EA = diferença da amostra acidificada

V = vol. do solvente (10mL) / vol. filtrado (l) * 1 (diâmetro da cubeta)

2.5.2 Análise Taxonômica

Para identificação do fitoplâncton, as amostras fixadas com formol a 4% foram analisadas ao microscópio Olympus BSC e os organismos foram medidos no LABFIC, Departamento de Botânica da UFSC.

2.5.3 Densidade do Fitoplâncton (Ind./mL)

Para determinar a densidade do fitoplâncton (Ind./mL), subamostras foram contadas em microscópio invertido LEITZ, modelo DIAVERT, com aumento de 400 vezes, em câmara de sedimentação, de acordo com o método de Utermöhl descrito em Hasle (1978, citado por LAUDARES-SILVA, 1999). Os volumes sedimentados foram de 2mL, 5mL e 10mL, dependendo da densidade do material. As câmaras foram montadas com uma gota de lugol para propiciar a sedimentação de espécies com aerótopos. O tempo de sedimentação foi superior ao tempo mínimo de três horas para cada centímetro de altura da câmara, conforme preconizado por Margalef (1983, *apud* HUSZAR, 1994) e citado por Laudares (1999). Os indivíduos foram contados em campos aleatórios e os números de campos contados foram o suficiente para alcançar 100 indivíduos da espécie mais abundante. Conforme Lund *et al.* (1958, citados por LAUDARES-SILVA, 1999), o erro obtido foi de $\pm 20\%$ e com 95% de confiança. A densidade foi calculada pela seguinte fórmula (TORGAN, 1997, citado por LAUDARES-SILVA, 1999):

$$\text{mL contados} = \frac{\text{sc} \times \text{nc} \times \text{h}}{10^9}$$

$$\text{Fator} = \frac{1 \text{ mL}}{\text{mL contados}}$$

onde: sc = superfície de campo (μm)

nc = n°. de campos contados

h = altura da câmara (mm)

Indivíduos/mL = Fator x n°. de indivíduos contados

Biovolume

Para determinar o biovolume, foi calculado o volume celular por meio do cálculo do volume de figuras geométricas conhecidas semelhantes às células do fitoplâncton. O volume celular médio foi multiplicado pelo número médio celular das colônias, cenóbios e filamentos. Para obter o biovolume, multiplica-se o valor obtido pela densidade.

2.6 PONTOS DE COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As carreiras de filtração foram realizadas sem e com pré-oxidação (cloro e ozônio). Os pontos de coletas das amostras realizadas e as análises físico-químicas, biológicas e toxicológicas podem ser observadas na figura seguinte.

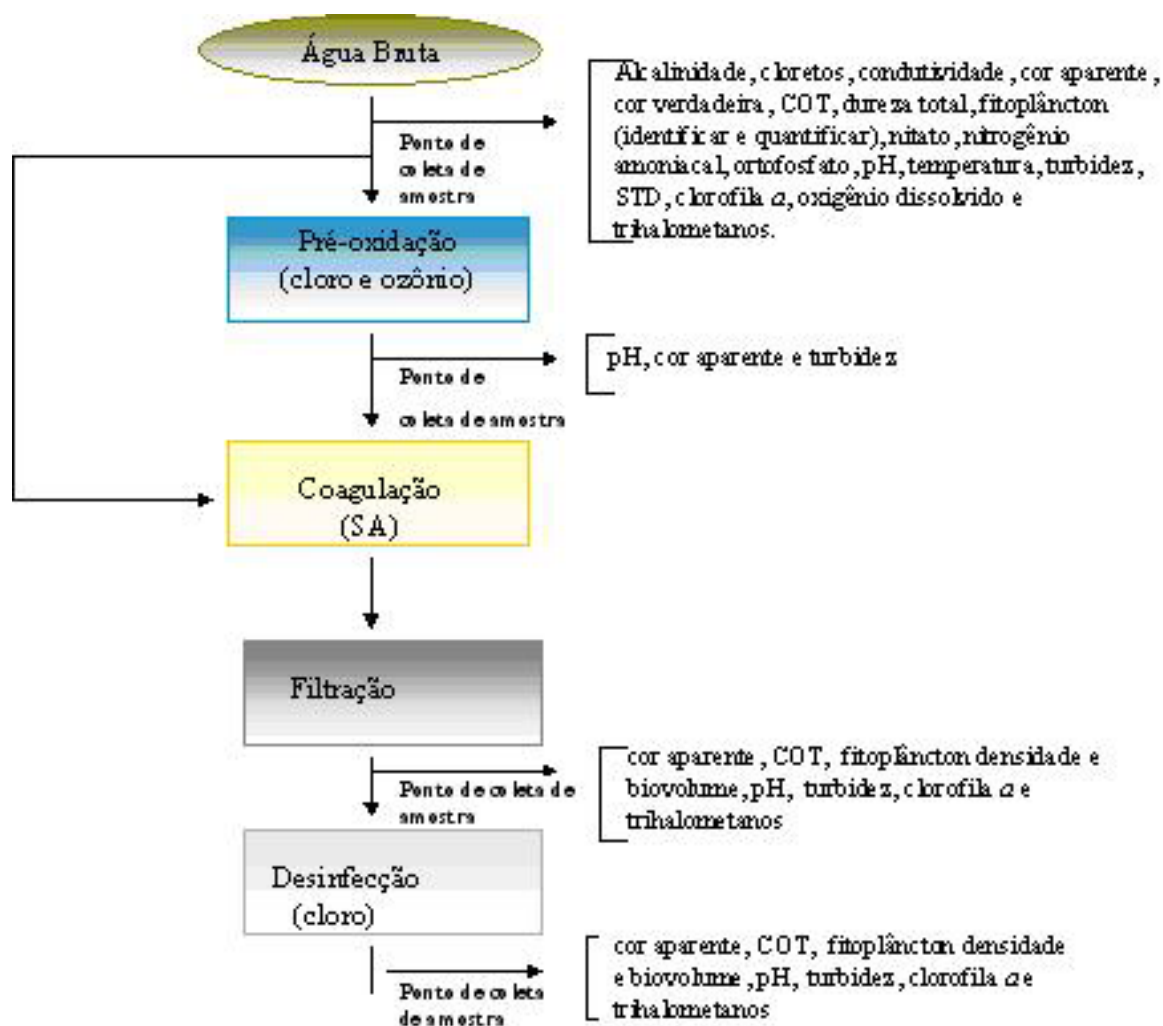


Figura 2.10 – Fluxograma dos ensaios e das coletas realizadas

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno esterilizados para evitar qualquer contaminação, com volume suficiente para realizar as análises determinadas. As análises de leitura direta, como turbidez, cor aparente, pH, temperatura e vazão, foram feitas na hora; as demais, como fitoplâncton, COT, TTHMs, clorofila *a* e micronúcleos, foram preservadas, armazenadas em geladeira para análise posterior. Os procedimentos utilizados para o tratamento das amostras são mostrados a seguir:

- As amostras para as análises de fitoplâncton foram coletadas e preservadas em 4% de formol; logo após, eram armazenadas em geladeira. Na seqüência, foram

encaminhadas para o Laboratório de Ficologia (LABFIC) do Departamento de Botânica da UFSC, para serem analisadas.

- As amostras para análises de COT foram coletadas e armazenadas no *freezer* e as análises foram conduzidas no LALP.
- As amostras para as análises de trihalometanos foram coletadas com cuidado, não deixando espaço no topo do frasco, para evitar as possíveis perdas; em seguida, foram armazenadas na geladeira e analisadas após 24 horas da coleta, tempo estimado escolhido com base na literatura.
- As análises de micronúcleos foram realizadas com peixe da espécie *Geophagus brasiliensis*, utilizando as amostras provenientes dos ensaios, e encaminhadas ao laboratório de toxicologia (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.
- As amostras coletadas para as análises de clorofila *a* foram fixadas em campo com 1% de MgCO₃ e filtrados 300mL, em membrana com poro de 0,45µm. A membrana foi guardada em papel alumínio rotulado e conservada sob refrigeração, no escuro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MANANCIAL LAGOA DO PERI

Durante o período de investigação experimental, o manancial apresentou oscilações nos parâmetros de cor aparente, turbidez, clorofila *a*, COT, temperatura e, principalmente, com os números e alternância dos organismos fitoplantônicos, sendo esses os responsáveis pelas dificuldades operacionais na estação de tratamento de água da Lagoa do Peri.

A Tabela 3.1 apresenta os valores mínimos, máximos e médios dos parâmetros analisados no período de monitoramento da caracterização da qualidade das águas da Lagoa do Peri.

Tabela 3.1 – Características da água bruta durante o período de investigação experimental

<i>Parâmetros</i>	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	5,1	15,8	8,10
Cloretos (mg/L Cl ⁻)	11,4	22,0	15,85
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	2,75	41,39	18,74
Condutividade (µS/cm)	47	80	65,7
Cor aparente (uH)	25	120	75
Cor verdadeira (uH)	3	14	7
COT (mg/L)	4,5	7,1	5,9
Dureza total (mg/L CaCO ₃)	6,5	13,6	10,6
Fitoplâncton total (Ind./mL)	4 129	290 971	
Biovolume (mm ³ /L)	4,56	32,04	
Nitrato (mg/L NO ₃ ⁻)	0,017	0,029	0,024
Nitrogênio (mg/L NH ₄)	ND	0,08	0,025
Ortofosfato (mg/L PO ₄ ³⁻)	ND	0,12	0,41
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	6,44	9,8	6,7
PH	6,20	8,32	7,19
STD (mg/L)	22,0	38,0	31,0
Temperatura (°C)	18	31	24
Turbidez (uT)	2,28	10,4	6,17
Salinidade (%)	ND	ND	ND

ND – não detectado

Houve oscilação sazonal na cor aparente, com valores entre 25uH (jan/fev/mar/abr/2001) e 120uH (nov/dez/2001). Nos demais meses, os valores foram próximos ao valor médio de 75uH. Já a turbidez apresentou valores de 2,28uT (jan/fev/mar/abr/2001) a 10,4uT (nov/dez/2001), que, nos demais meses, encontraram-se na média 6,17uT. A variação da clorofila *a* foi de 2,75µg/L a 41,39µg/L, mas cerca de 70% do tempo esteve compreendida entre 20 e 40µg/L, indicando uma considerável biomassa fitoplanctônica com variação próxima dos valores encontrados por Laudares-Silva (1999).

As concentrações de COT nas amostras de água bruta variaram de 4,5 a 7,1mg/L, mostrando ser o manancial rico em material orgânico. Segundo Laudares-Silva (1999), a matéria orgânica predominou sobre a inorgânica na água da Lagoa do Peri durante o período estudado. O monitoramento mostrou uma variação de densidade de 4.129 a 290.971 Ind./mL.

A Tabela 3.2 apresenta a composição quantitativa do fitoplâncton encontrado nas análises realizadas na água bruta.

Tabela 3.2 – Composição quantitativa do fitoplâncton encontrado nas análises realizadas na água bruta em Indivíduos/mL e biovolume

Mês/Ano	Cyanobacteria Ind./mL mm³/L	Chlorophyta Ind./mL mm³/L	Euglenophyta Ind./mL mm³/L	Outros Ind./mL mm³/L	Fitoplâncton total Ind./mL mm³/L
Março/01	22 404 17,46	14 547 0,27	-	181 3,26	37 132 20,99
Abril/01	26 442 19,9	1564 0,22	73 0,14	72 0,09	28 151 20,35
Mai/01	17 967 11,61	1599 0,06	-	36 1,48	19 604 13,15
Junho/01	20 803 12,85	4 547 0,3117	-	182 0,3294	25 532 13,4925
Julho/01	#	#	#	#	#
Agosto/01	1855 1,44	2 537 0,24	-	981 1,41	5 373 3,09
Setembro/01	3 368 2,58	426 0,03	24 0,04	309 1,90	4 129 4,56
Outubro/01	13 275 10,38	1818 0,49	36 0,07	109 0,92	15 238 11,86
Novembro/01	38 703 29,21	449 0,21	-	449 2,76	39 601 32,19
Dezembro/01	90 820 69,26	1164 0,34	73 0,13	291 0,12	92 348 69,85
Janeiro/02	106 061 83,07	2618 0,29	-	545 0,56	109 224 83,92
Fevereiro/02	114 243 85,79	21 168 36,17	-	218 1,66	135 629 123,62
Março/02	77 835 61,46	15 819 6,47	-	435 6,47	94 089 68,31
Abril/02	75 289 56,55	13 857 0,69	-	873 5,13	90 019 62,37
Mai/02	94 384 75,1	25 859 12,63	-	763 18,04	121 006 105,77
Junho/02	55 232 9,99	16 439 0,29	50 0,15	-	71 741 10,45
Julho/02	44 081 9,85	15 931 0,11	-	364 0,33	60 375 10,30
Agosto/02	82 333 14,15	80 526 0,50	-	198 0,18	163 057 14,75
Setembro/02	270 605 23,20	20 077 0,23	-	290 8,6	290 971 32,04

Mês/Ano	Cyanobacteria Ind./mL mm³/L	Chlorophyta Ind./mL mm³/L	Euglenophyta Ind./mL mm³/L	Outros Ind./mL mm³/L	Fitoplâncton total Ind./mL mm³/L
Outubro/02	103 656 14,86	12 803 0,23	-	291 0,04	116 750 15,09
Novembro/02	205 228 20,08	68 470 0,26	-	182 0,01	273 880 20,35
Dezembro/02	243 544 27,35	22 477 0,69	-	-	266 020 27,04
Janeiro/03	2 706 0,68	5 150 0,23	-	349 1,08	8 205 2,00
Fevereiro/03	39 936 4,42	5 237 0,34	-	218 0,10	46 046 4,87
Março/03	31 753 6,36	1 966 0,28	-	-	33 719 6,53

amostra extraviada
- ausente

O fitoplâncton encontrado na água bruta durante o período de monitoramento (março/2001 a março/2003) mostrou-se dominado pelas cianobactérias, em todos os meses, com exceção do mês de agosto de 2001 (devido à baixa temperatura) e janeiro de 2003 (coleta em horário inadequado), quando ocorreu mudança de dominância para as clorófitas, em relação à densidade (Ind./mL). No entanto, quanto ao biovolume, as cianobactérias continuaram dominantes. As cianobactérias têm estratégias de crescimento, sob condições ambientais favoráveis – temperatura em torno de 25°C e valores de pH de 6 a 9.

O manancial em estudo apresentou (Tabela 3.1), em todas as amostragens, valores de temperaturas das águas entre 18°C a 31°C e de pH entre 6,2 a 8,32, bastante próximos dos valores preferenciais para o desenvolvimento das cianobactérias.

A distribuição (%) do biovolume do fitoplâncton encontrado na água bruta da Lagoa do Peri, coletada na captação da ETA-CASAN e na instalação piloto, pode ser mais facilmente observada nos gráficos apresentados na Figura 3.1.

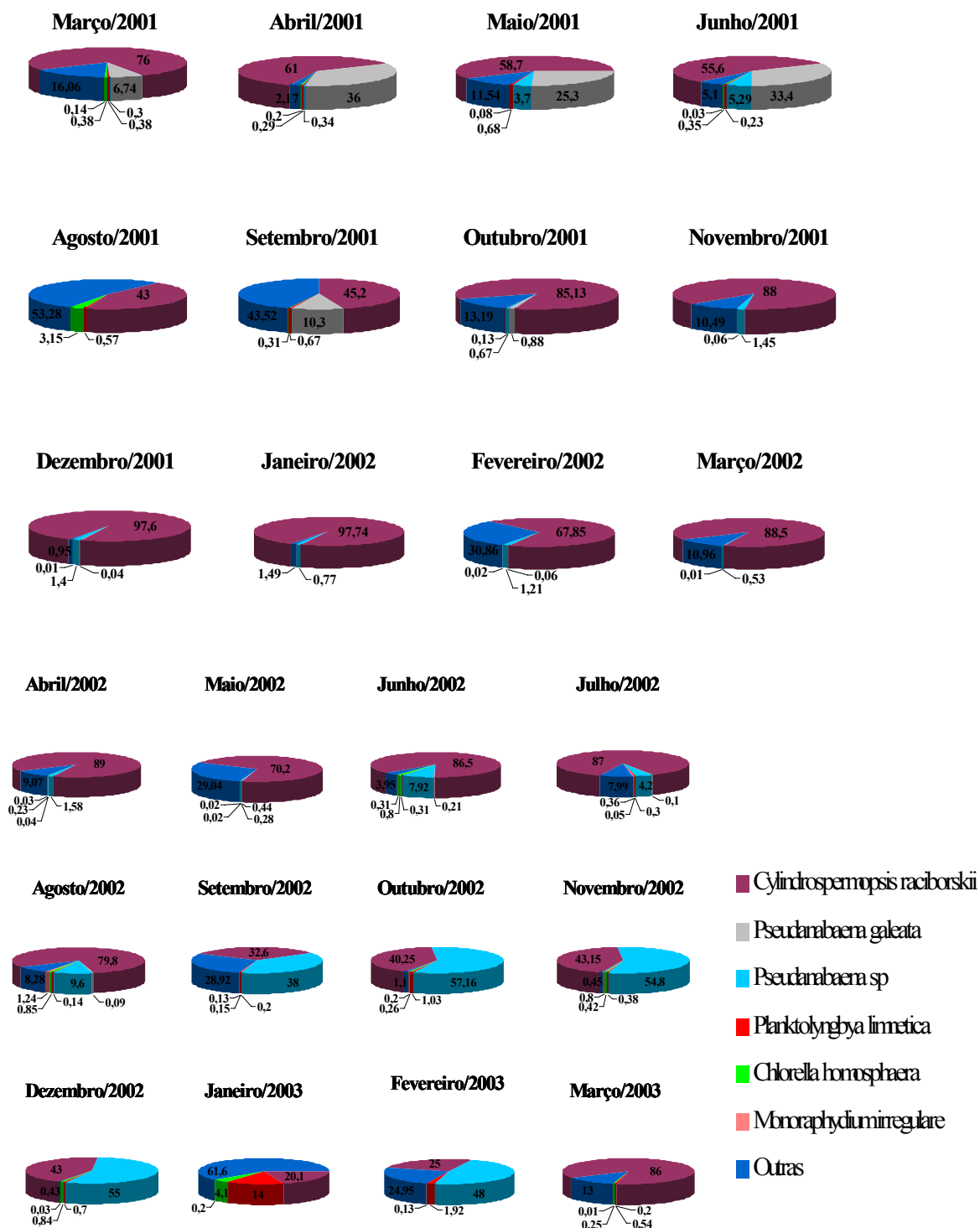


Figura 3.1 – Distribuição (%) biovolume do fitoplâncton encontrado na água da Lagoa do Peri, entre março/2001 e março/2003

A Figura 3.1 mostra que as espécies dominantes no período de monitoramento foram *Cylindropermopsis raciborskii* (Woloszynska, Seenayya e Subba Raju), com 65% da média

anual, *Pseudanabaena galeata* (Böcher), com 4,73%, e *Pseudanabaena sp*, com 12,18%. A dominância dessas cianobactérias no manancial representa um sério problema para a estação de tratamento, uma vez que são potencialmente produtoras de toxinas e por apresentarem formas filamentosas, que ocasionam colmatação dos filtros, além de aumentarem consideravelmente os custos do tratamento, tornando-o também mais difícil.

As cianobactérias encontradas no manancial têm um comportamento sazonal. Na Figura 3.2 observam-se o fitoplâncton total e as espécies de cianobactérias encontradas nas amostras durante o monitoramento.

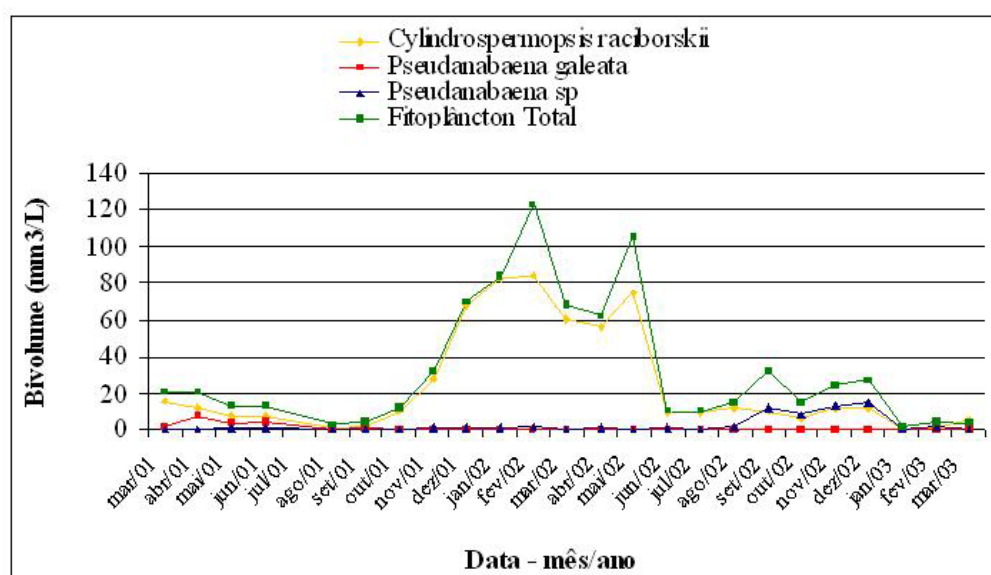


Figura 3.2 – Comportamento das cianobactérias e do fitoplâncton total na água bruta da Lagoa do Peri no período de monitoramento

Nota-se que há picos de crescimento bem delineados, entre outubro/2001 e junho/2002, com dominância da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*. Porém, nos demais meses, a biomassa do fitoplâncton apresentou valores mais baixos de biovolume da *Cylindrospermopsis raciborskii*, o que provavelmente está relacionado à queda de temperatura no inverno e favorece o crescimento de *Pseudanabaena galeata* e *Pseudanabaena sp*, suas prováveis competidoras.

Como se pode constatar na Figura 3.2 a espécie de *Cylindrospermopsis raciborskii*

encontrada nas amostras apresenta heterocitos (que dão à espécie a capacidade de fixar nitrogênio). Ela é considerada espécie chave no ambiente, pois fixa o nitrogênio atmosférico, que é incorporado à sua biomassa e, por reciclagem, transferido à coluna d'água. A espécie tem aerótopos (que dão a ela condições de flutuabilidade positiva) em seu conteúdo celular e é adaptada a condições de baixa luminosidade na coluna d'água, o que permite sua adaptação na Lagoa do Peri, que é uma lagoa profunda e com zona eufótica relativamente pequena (LAUDARES-SILVA, 1999).

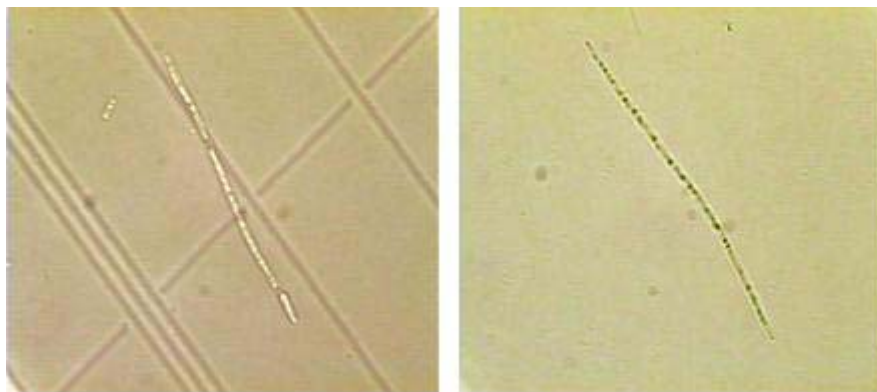


Figura 3.3 – Fotos da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* encontrada no manancial da Lagoa do Peri, com aumento de 400x

Cylindrospermopsis raciborskii é relatada na literatura como produtora de cilindrospermopsina e saxitoninas e a *Pseudoanabaena*, como produtora da saxitoxina (CHORUS e BARTRAM, 1999 e YUNES *et al.*, 2000).

A Portaria 1469, de 29 de dezembro de 2000 (BRASIL, 2000), que dispõe sobre qualidade de água para consumo humano, contempla a problemática das cianobactérias, exigindo seu monitoramento com frequência semanal, quando seus valores indicativos forem de 10.000 a 20.000 células/mL de cianobactérias, nas tomadas d'água das captações, e análise de suas toxinas, estabelecendo limites máximos de concentrações aceitáveis para atendimento ao padrão de potabilidade.

Os resultados demonstram a necessidade da manutenção desse monitoramento na Lagoa do Peri, já que na maioria das amostras analisadas foram detectadas cianobactérias potencialmente tóxicas, o que é um fator preocupante, devido à alta taxa de crescimento desses organismos.

Tendo em vista determinações e recomendações da Portaria 1469/2000, em relação a valores de turbidez e em relação a patamares de densidade e biovolume de cianobactérias, para assegurar a qualidade da água para consumo humano, foi também investigada a relação da turbidez com as densidades fitoplantônicas encontradas no manancial da Lagoa do Peri. A Figura 3.4 apresenta os dados de turbidez e fitoplâncton total das águas da Lagoa do Peri, no período de monitoramento.

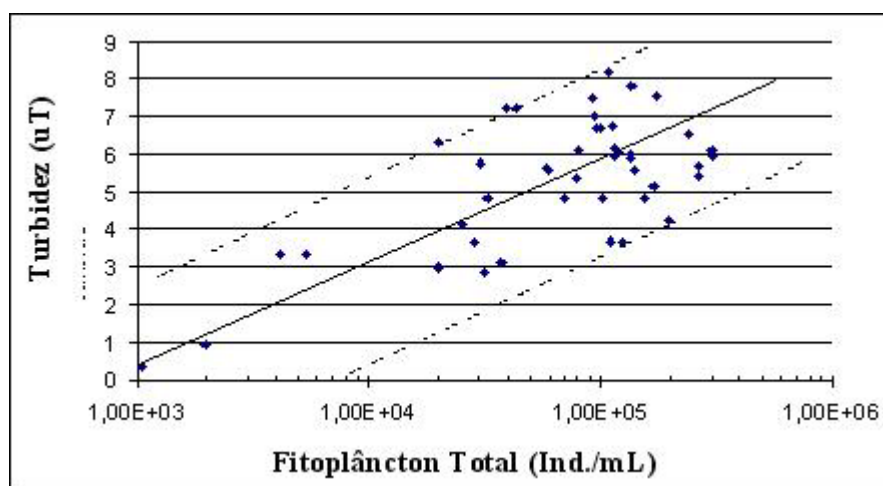


Figura 3.4 – Gráfico da relação entre Turbidez e Fitoplâncton total

Analisando o conjunto de dados do período de monitoramento da qualidade da água da Lagoa do Peri, constatou-se não haver a esperada correlação entre turbidez e o número de organismos fitoplantônicos. Observa-se uma grande dispersão dos dados em torno do eixo principal, ou seja, não há uma boa correlação entre fitoplâncton total e turbidez para o conjunto de valores plotados. Amostras com o mesmo valor de turbidez apresentam valores bem diferentes de fitoplâncton.

3.2 ENSAIOS REALIZADOS EM BANCADA

Nesta etapa, são mostrados os resultados das dosagens ótimas de sulfato de alumínio, dos oxidantes (cloro e ozônio) e da cal (para manter o pH de coagulação entre 5 e 6 – pH efetivo no mecanismo de adsorção e neutralização e na remoção de compostos orgânicos naturais) que foram caracterizados a partir da cor aparente e da turbidez remanescente das águas tratadas. As figuras 3.5 e 3.6 mostram os resultados obtidos nos testes de jarros.

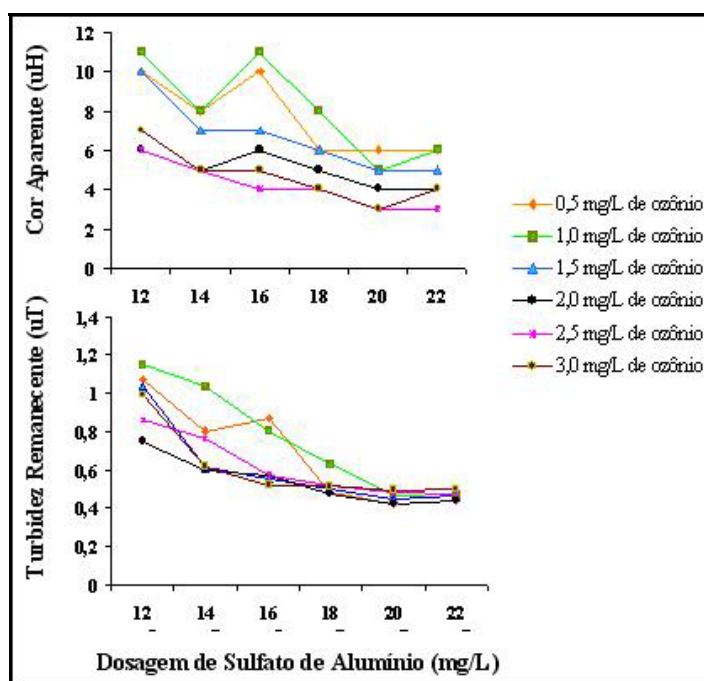


Figura 3.5 – Resultados obtidos nos testes de jarros para a pré-ozonização

Observa-se na Figura 3.5 que o melhor resultado em termos de cor aparente e turbidez foi para a dosagem de 20mg/L de sulfato de alumínio, mantendo o pH de coagulação entre 5,5 a 6,0, e as melhores dosagens de ozônio foram 1,5, 2,0 e 2,5mgO₃/L.

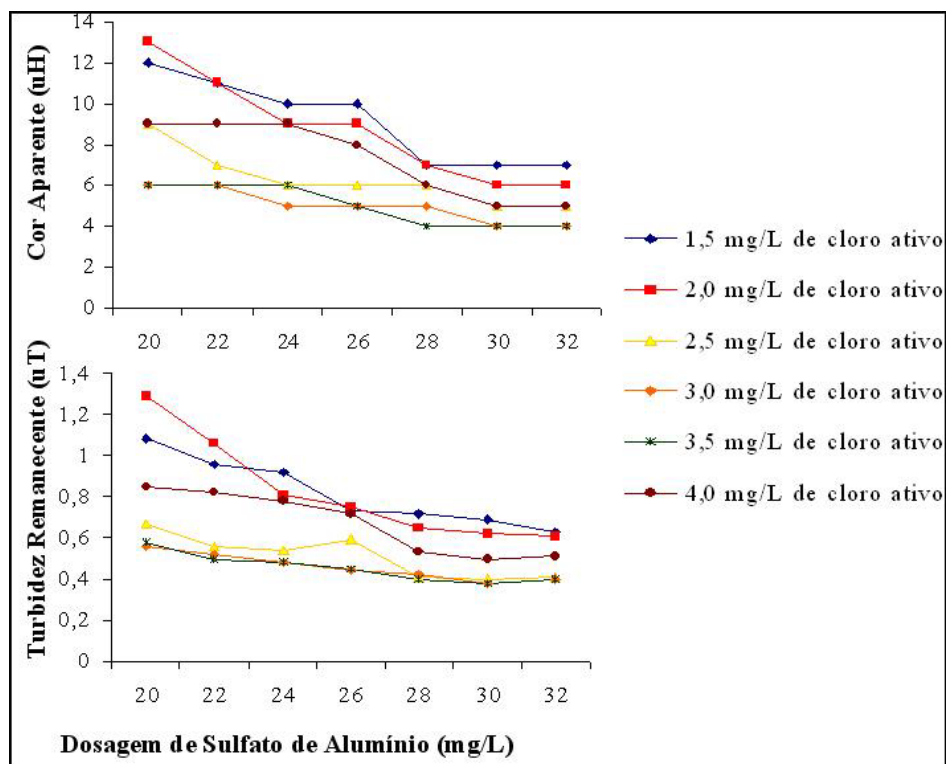


Figura 3.6 – Resultados obtidos nos testes de jarros para a pré-cloração

A Figura 3.6 apresenta o melhor resultado em termos de cor aparente e turbidez. A dosagem ótima foi de 30mg/L de sulfato de alumínio, mantendo o pH de coagulação entre 5,5 e 6,0, e as melhores dosagens de cloro ativo foram 2,5, 3,0 e 3,5mgCl₂/L.

3.3 ENSAIOS REALIZADOS NO SISTEMA PILOTO DE TRATAMENTO

De posse dos resultados dos ensaios de bancada que determinaram as dosagens ótimas dos oxidantes investigados (cloro e ozônio), realizaram-se os ensaios contínuos em escala piloto. O processo completo é composto das etapas de pré-oxidação, coagulação química, filtração direta em filtro de fluxo descendente com tempo de carreira de quatro horas e desinfecção por cloro.

A Tabela 3.3 apresenta os valores médios dos ensaios realizados com pré-ozonização e pré-cloração no sistema piloto de filtração direta descendente.

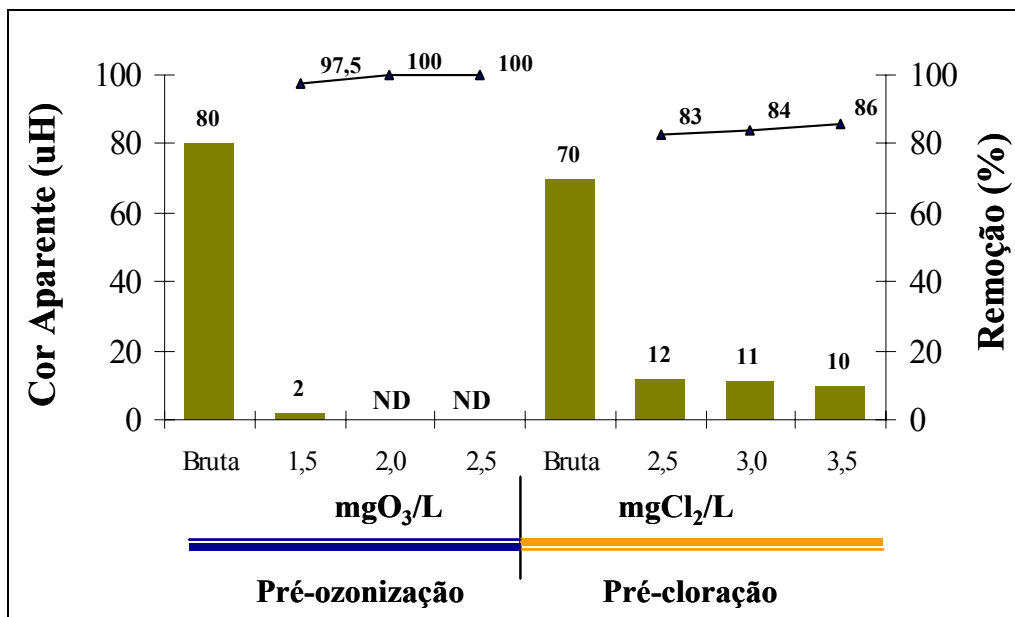
Tabela 3.3 – Valores médios dos principais parâmetros analisados após tratamento completo

Condições de Coagulação	Pré-Oxidação Da Água Bruta Com OZÔNIO				Pré-Oxidação Da Água Bruta Com CLORO			
	Dosagem de Sulfato de Alumínio = 20mg/L pH de Coagulação = 5,5 a 5,80				Dosagem de Sulfato de Alumínio = 30mg/L pH de Coagulação = 5,5 a 5,84			
Parâmetros	Água Bruta	Dose 1,5mg O ₃ /L	Dose 2,0mg O ₃ /L	Dose 2,5mg O ₃ /L	Água Bruta	Dose 2,5mg Cl ₂ /L	Dose 3,0mg Cl ₂ /L	Dose 3,5mg Cl ₂ /L
pH	6,3	5,87	5,73	5,6	6,56	5,92	6,15	6,22
Cor Aparente (uH)	80	2	ND	ND	70	12	11	10
Turbidez (uT)	6,0	0,44	0,26	0,40	4,93	0,86	0,78	0,68
TTHMs (µg/L)	39	43	38	40	37	52	83	98
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	40,88	2,94	ND	ND	36,77	4,04	3,73	3,30
COT (mg/L)	6,3	1,37	ND	ND	6,25	3,65	3,15	2,2
Fitoplâncton (Ind/mL)	208134	4321	572	654	229577	96865	83963	44628
Fitoplâncton Biovolume (mm ³ /L)	24,345	0,2729	0,0451	0,0468	21,9738	10,236	6,7245	3,063

ND – Não Detectado

3.3.1 Efeito dos Pré-Oxidantes em Relação à Remoção da Cor Aparente Remanescente

Os dados da Tabela 3.3 mostram que as águas submetidas ao pré-tratamento com ozônio tornaram-se de melhor qualidade após tratamento completo, quando comparadas às águas dos ensaios que utilizaram a pré-cloração. O efeito e a avaliação da remoção de cor aparente remanescente estão apresentados na Figura 3.6.



ND = Não detectado

Figura 3.7 – Valores de cor aparente (uH) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação

A Figura 3.7 mostra que, para todas as dosagens dos oxidantes utilizados no estudo, houve redução da cor aparente nas águas tratadas. Os percentuais de remoção estão na faixa de 97,5% e 100% para as dosagens de 1,5; 2,0 e 2,5mgO₃/L, respectivamente; para as dosagens de 2,5; 3,0 e 3,5mgCl₂/L, o percentual de remoção foi 83%, 84% e 86%.

Observa-se que a pré-ozonização apresentou uma eficiência melhor do que a pré-cloração, após tratamento completo, obtendo-se valores na água tratada de 0 a 2uH para os ensaios com ozônio, e 10 a 12uH para os ensaios com cloro, nos quais, com o ozônio, obedeceu-se ao valor limite permitido pela Portaria 1469/2000, que é 5uH. Nesse caso, ficou evidente o efeito positivo da pré-ozonização como um pré-tratamento auxiliar na remoção de cor.

3.3.2 Efeito dos Pré-Oxidantes em Relação à Remoção da Turbidez Remanescente

É de fundamental importância a escolha do manancial, bem como da sua proteção ao longo do tempo de utilização, para que a instalação de tratamento não seja submetida aos picos de turbidez. Esses picos prejudicam a qualidade da água tratada, bem como podem comprometer o leito filtrante, com a conseqüente necessidade de remoção desse material para limpeza.

O efeito da pré-oxidação na filtração direta, em relação à remoção da turbidez da água bruta e os valores médios da turbidez determinados nos ensaios após tratamento completo estão apresentados na Figura 3.8.

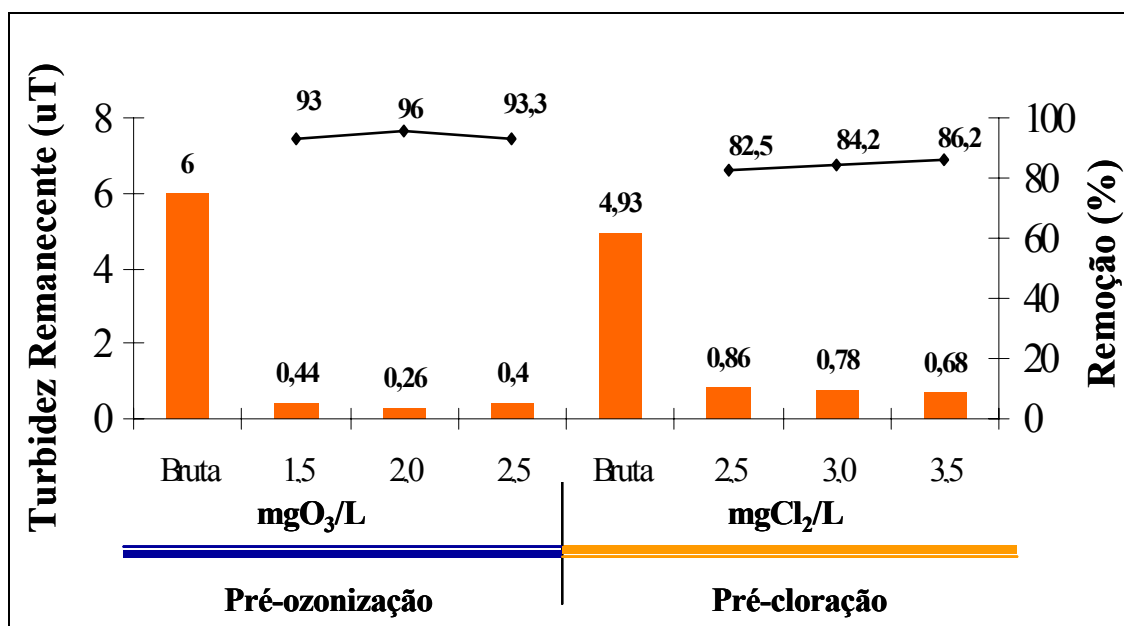


Figura 3.8 –Valores de turbidez remanescente (uT) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação

A Figura 3.8 apresenta a redução dos valores da turbidez, determinados nos ensaios, em que as águas foram submetidas à pré-ozonização e à pré-cloração, seguidas de filtração direta descendente e desinfecção. Nos ensaios em que se utilizou a pré-ozonização, a remoção

média foi na faixa de 93%, 96% e 93,3% para as respectivas dosagens utilizadas (1,5; 2,0 e 2,5mgO₃/L) e, para a pré-cloração, a remoção média foi de 82,5%, 84,2% e 86,2% para as dosagens (2,5; 3,0 e 3,5 mgCl₂/L).

Observa-se que, para os dois oxidantes utilizados, o valor médio da turbidez remanescente na água após tratamento completo foi na faixa de 0,26 a 0,86uT. Esse valor encontra-se dentro dos padrões preconizados pela Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, que traz como valor máximo 1,0uT, turbidez permitida para água destinada ao consumo humano. Entretanto, nos ensaios em que a água foi submetida à pré-cloração, detectou-se a possibilidade de formação de subprodutos indesejáveis, como os trihalometanos, que são considerados prejudiciais à saúde pública. A qualidade da água não esteve assegurada, visto que foram encontrados valores de turbidez menores que 1uT e densidade de cianobactérias acima do patamar no qual se exige verificação semanal de cianotoxinas na água de saída.

3.3.3 Efeito das Etapas Utilizadas no Tratamento em Relação à Remoção da Turbidez e da Cor Aparente

Na apresentação dos resultados obtidos, foi adotada a seguinte simbologia: B – água bruta, Pré Oz – água pré-ozonizada, Pré Cl – água pré-clorada; F – água pré-oxidada e filtrada; D – água pré-oxidada, filtrada e desinfetada com 1,0mgCl₂/L. A Tabela 3.4 mostra os tipos de água estudada no tratamento e os valores médios de cor aparente e turbidez para cada uma.

Tabela 3.4 – Tipos de águas e os valores médios dos parâmetros monitorados durante os estudos

Parâmetros	TIPOS DE ÁGUAS										TIPOS DE ÁGUAS									
	B	Pré Oz 1,5	F	D	Pré Oz 2,0	F	D	Pré Oz 2,5	F	D	B	Pré Cl 2,5	F	D	Pré Cl 3,0	F	D	Pré Cl 3,5	F	D
Cor Aparente (uH)	83	39	3	2	25	0	0	27	1	0	73	49	14	12	50	12	12	57	11	10
Turbidez (uT)	6,5	4,4	0,48	0,44	2,7	0,31	0,26	2,71	0,40	0,40	5,61	3,54	0,82	0,84	3,36	0,78	0,79	3,51	0,66	0,65

Pelos resultados da Tabela 3.4, construiu-se um gráfico para visualizar melhor os resultados obtidos neste estudo. Como se pode observar, a Figura 3.9 apresenta a remoção média da turbidez e da cor aparente das águas estudadas.

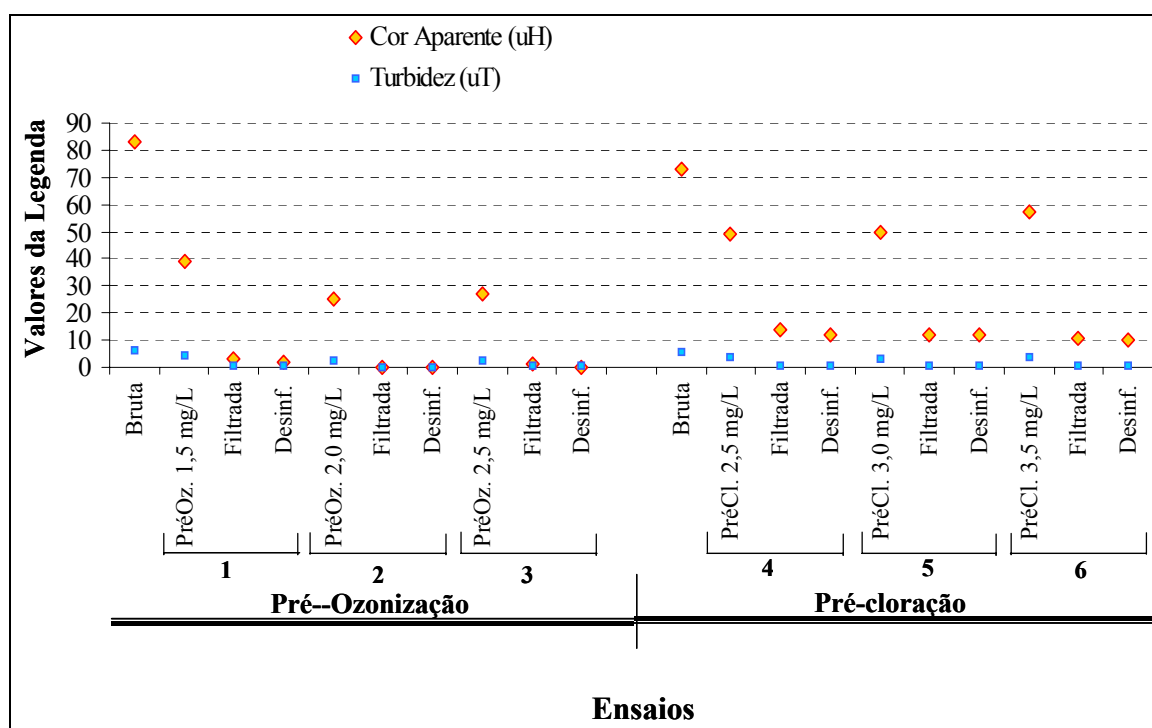


Figura 3.9 – Valores médios da remoção da turbidez e da cor aparente para cada tipo de água estudada

A Figura 3.9 apresenta a remoção média da turbidez e da cor aparente para todas as águas estudadas. Observa-se que, no ensaio 1, removeram-se 32,3% da turbidez na água pré-ozonizada com 1,5mgO₃/L, 92,6% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida

de FDD, e 93,2% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

No ensaio 2, os resultados encontrados foram 58,5% na água pré-ozonizada com 2,0mgO₃/L, 95,2% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida de FDD, e 96% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

No ensaio 3, os valores ficam bem próximos dos anteriores, com 58,31% na água pré-ozonizada com 2,5mgO₃/L, 93,8% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida de FDD, e 93,8% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

Nos ensaios 4, 5 e 6, a remoção da turbidez foi praticamente menor, ficando em cerca de 36,9% para o ensaio 4. No ensaio 5, obtiveram-se 40% na água pré-clorada com 3,0 mgCl₂/L, 86% na água tratada com pré-cloração, coagulação e seguida de FDD, e 85,9% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada; e no ensaio 6 foram removidos 37,4% na água pré-clorada com 3,5mgCl₂/L, 88,2% na água tratada com pré-cloração, coagulação e seguida de FDD, e 88,4% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

A remoção da cor aparente foi melhor nos ensaios 1, 2 e 3, sendo removidos 53% na água pré-ozonizada com 1mgO₃/L, 96,4% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida de FDD, e 97,6% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada para o ensaio 1. No ensaio 2, removeram-se cerca de 69,9% na água pré-ozonizada com 2,0mgO₃/L, 100% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida de FDD, e 100% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada. Observa-se, no ensaio 3, remoção de 67,5% da cor aparente na água pré-ozonizada com 2,5mgO₃/L, 98,8% na água tratada com pré-ozonização, coagulação e seguida de FDD, e 100% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

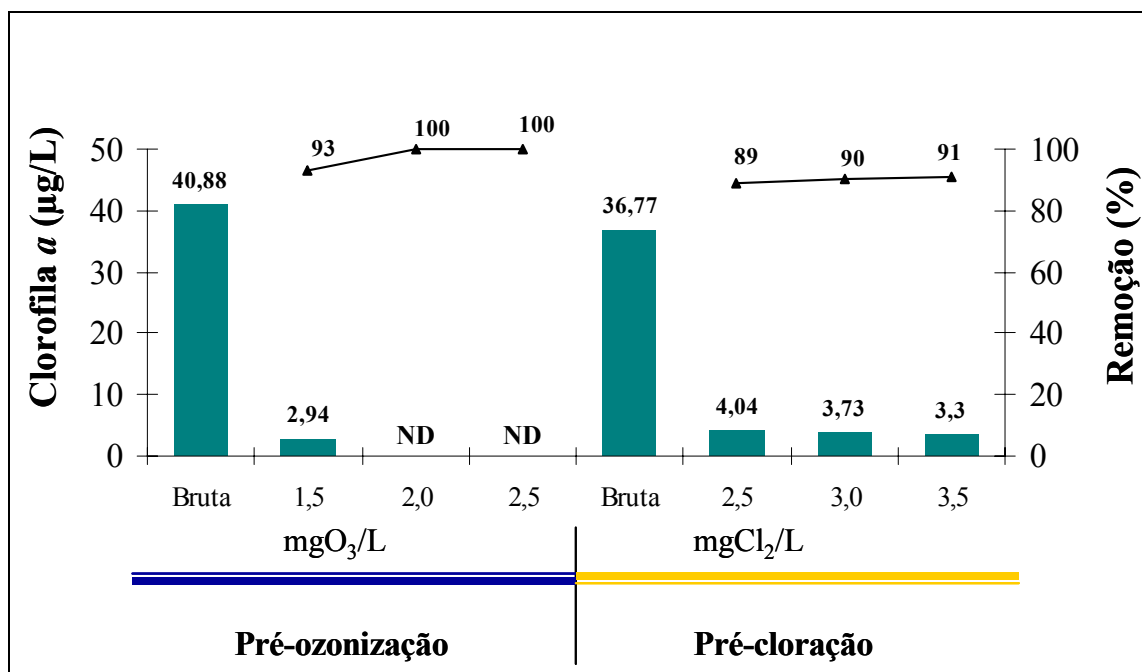
Os ensaios 4, 5 e 6 apresentam suas respectivas remoções de cor aparente. No ensaio 4, a remoção foi da ordem de 32,9% na água pré-clorada com 2,5mgCl₂/L, 80,8% na água tratada com pré-cloração, coagulação e seguida de FDD, e 83,6% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada. No ensaio 5, obtiveram-se 31,5% na água pré-clorada com 3,0 mgCl₂/L,

83,6% na água tratada com pré-cloração, coagulação e seguida de FDD, e 83,6% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada, e o ensaio 6 resultou em 21,9% de remoção da cor aparente na água pré-clorada com 3,5mgCl₂/L, 84,9% na água tratada com pré-cloração, coagulação e seguida de FDD, e 86,3% na água tratada, coagulada, FDD e desinfetada.

Analisando os resultados da Figura 3.9, observa-se que a água pré-ozonizada com 2,0 mgO₃/L, coagulada, FDD e desinfetada obteve o melhor resultado de remoção de turbidez e cor aparente e mostra-se que a pré-ozonização é uma etapa importante para a redução da turbidez e cor aparente na água tratada.

3.3.4 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção da Clorofila *a*

A Figura 3.10 apresenta a concentração da clorofila *a* da água bruta e sua remoção via pré-oxidação, após tratamento completo.



ND = não detectado

Figura 3.10 – Concentração de clorofila *a* (µg/L) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação

Conforme observado na Figura 3.10, o valor médio da clorofila *a* detectado na água bruta está compreendido entre 36,77 e 40,88 $\mu\text{g/L}$, podendo, a Lagoa do Peri, ser classificada como um lago eutrófico, em épocas mais quentes do ano, sendo que valores acima de $10\mu\text{g/L}$ de clorofila *a* são classificados como ambientes eutróficos, segundo resolução 20 do CONAMA (1986).

Os efeitos da pré-oxidação seguida da filtração direta descendente e desinfecção, sobre a tratabilidade de águas eutrofizadas, tendo como parâmetro indicativo a clorofila *a*, mostraram-se positivos para os dois oxidantes estudados.

Para a pré-ozonização, as remoções de clorofila *a* foram da ordem de 93% para a dose de $1,5\text{mgO}_3/\text{L}$ e 100% para as dose igual ou superior a $2\text{mgO}_3/\text{L}$, enquanto a pré-cloração não atingiu 92% para dose de $3,5\text{mgCl}_2/\text{L}$, mesmo com concentrações mais baixas de clorofila *a* presentes na água bruta.

3.3.5 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção do Carbono Orgânico Total

As substâncias húmicas têm sido usadas para representar os componentes orgânicos naturais presentes na água. Essas substâncias são compostas de carbono orgânico húmico, ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânico, sendo esse último o mais solúvel ou hidrófilo.

A Figura 3.11 apresenta a concentração de carbono orgânico total na água bruta e o efeito da remoção por pré-oxidação, após tratamento completo.

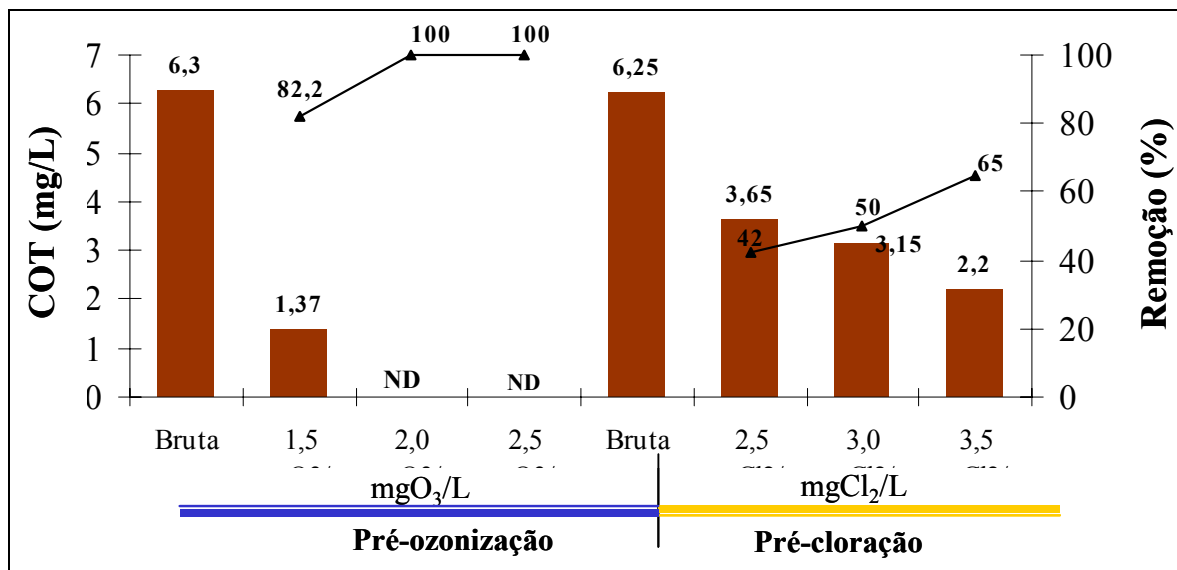


Figura 3.11 – Concentração de COT (mg/L) e sua remoção (%) após tratamento completo em função da pré-oxidação

A Figura 3.11 ilustra melhor a diferença da remoção entre os processos de oxidação investigados, isto é, a pré-ozonização submetida à filtração e desinfecção apresenta um percentual de remoção mais significativa, na faixa de 82,2%, para a dosagem de 1,5mgO₃/L, e 100% para as demais dosagens (2,0 e 2,5mgO₃/L) e a pré-cloração, após tratamento completo, apresenta percentual de remoção na faixa de 42% para dose de 2,5mgCl₂/L e, para a dosagem de 3,0 e 3,5mgCl₂/L, a remoção foi de 50% e 65%, respectivamente.

Como se pode observar, aumentando o nível da concentração de ozonização, aumenta a remoção COT, indicando que a dosagem de ozônio é um parâmetro para otimização da remoção de carbono orgânico total e substâncias húmicas (oriundas de matéria orgânica decomposta, como as microalgas e cianobactérias).

A pré-ozonização realizada com a dosagem de 2mgO₃/L já foi suficiente para remover todo o carbono orgânico total presente nas amostras após tratamento completo, já na pré-cloração precisa-se de uma dose maior que 3,5mgCl₂/L para que ocorra a total remoção.

3.3.6 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Remoção de Fitoplâncton

As figuras 3.12 e 3.13 apresentam os gráficos de remoção de fitoplâncton dos ensaios realizados com pré-oxidação, filtração direta de fluxo descendente e desinfecção, para os dois oxidantes investigados.

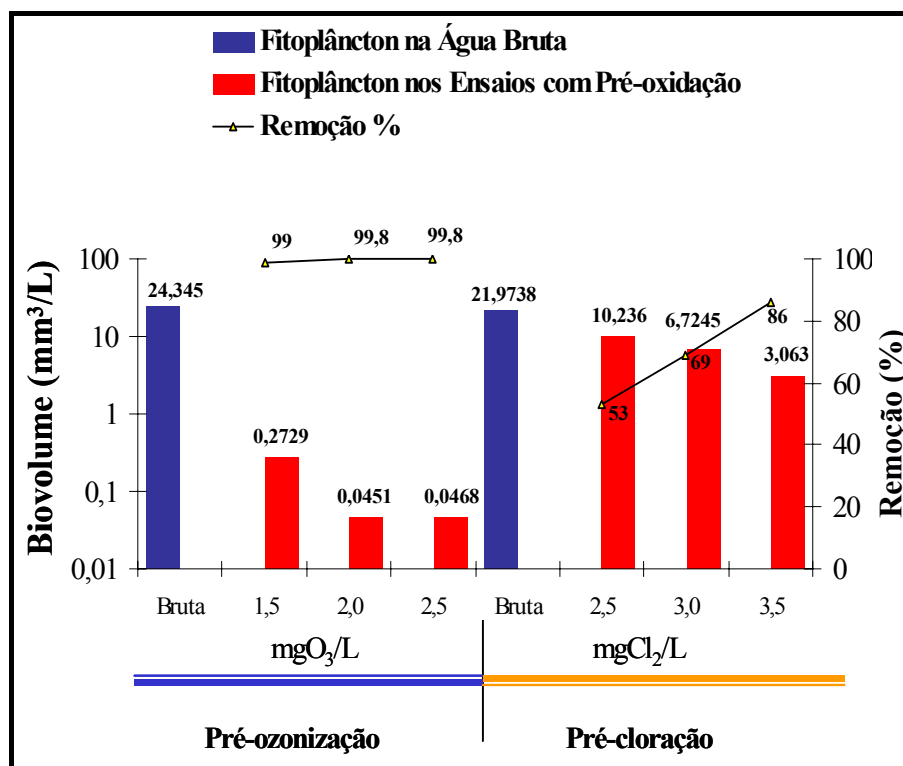


Figura 3.12 – Biovolume do fitoplâncton total na água bruta e na água tratada para cada concentração dos oxidantes utilizados nos ensaios após tratamento completo e a remoção do fitoplâncton em %

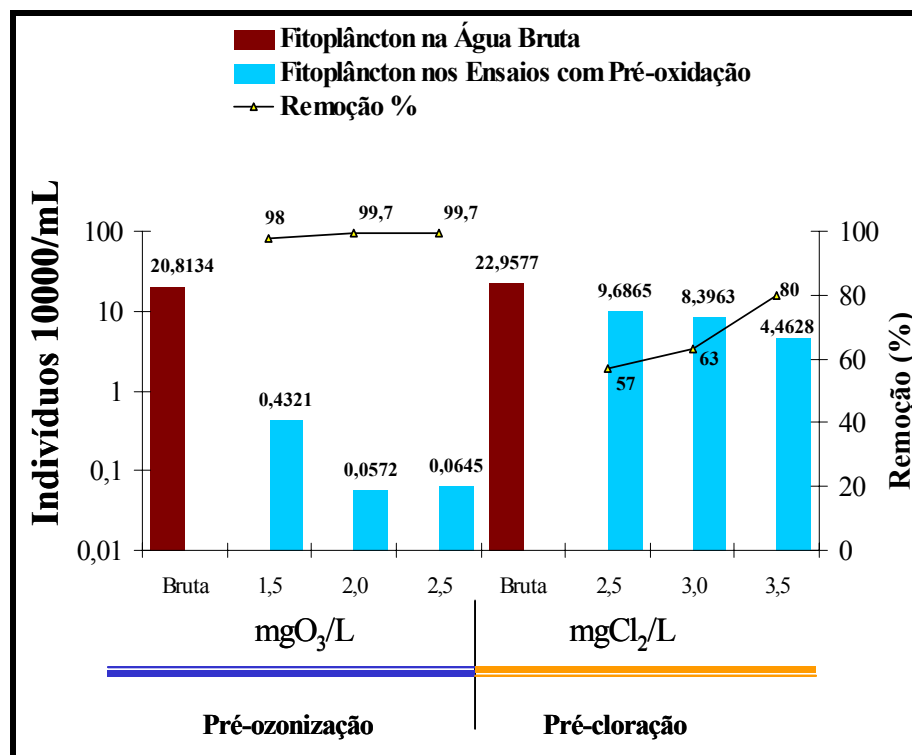


Figura 3.13 – Densidade do fitoplâncton total na água bruta e na água tratada para cada concentração dos oxidantes utilizados nos ensaios após tratamento completo e a remoção do fitoplâncton em %

As figuras 3.13 e 3.14 apresentam o efeito da pré-oxidação após tratamento completo, em escala piloto, na remoção de fitoplâncton, considerados a densidade e o biovolume. Os valores de biovolume levam em consideração as dimensões das células, sendo uma medida mais realista para quantificar a biomassa. Assim, demonstram que o tratamento com pré-ozonização, coagulação química com sulfato de alumínio, sinaliza para uma melhoria no desempenho da filtração direta descendente, resultando em remoção de fitoplâncton superior a 98% para dosagem de 1,5mgO₃/L, chegando a 99,8% para as dosagens de 2,0 e 2,5mgO₃/L.

Remoção de no máximo 86% foi obtida para pré-cloração, quando se utilizou uma concentração de 3,5mg/L de cloro. Para as demais concentrações (2,5 e 3,0mgCl₂/L) de cloro utilizadas, a remoção não chegou a 69%. A partir dos resultados obtidos, acredita-se que a adoção da etapa da pré-ozonização utilizada como um pré-tratamento na remoção de

microalgas e cianobactérias proporciona efeitos benéficos na remoção das cianobactérias pela filtração direta descendente.

3.3.7 Efeito dos Pré-oxidantes em Relação à Resistência das Espécies

Na comunidade fitoplanctônica, as espécies mostram-se umas mais resistentes do que as outras. A Tabela 3.5 apresenta os valores obtidos das espécies fitoplanctônicas encontradas na água bruta e na água após tratamento completo e o efeito dos pré-oxidantes em relação à resistência e remoção da densidade e do biovolume das espécies, bem como a relação dos componentes do fitoplâncton encontrados nas amostras da água bruta e nas amostras das águas tratadas com ozônio e cloro prosseguido da filtração direta e desinfecção.

Tabela 3.5 – Valores das espécies dos componentes do fitoplâncton encontrados na água bruta e na água tratada com e sem pré-oxidação, seguida da filtração direta descendente e desinfecção com cloro

Espécies	Pré-ozonização					Pré-cloração				
	Densidade (Ind/mL) / Biovolume (mm ³ /L)					Densidade (Ind/mL) / Biovolume (mm ³ /L)				
	Bruta	FDD	1,5 mgO ₃ /L + FDD	2,0 mgO ₃ /L + FDD	2,5 mgO ₃ /L + FDD	Bruta	FDD	2,5 mgCl ₂ /L + FDD	3,0 mgCl ₂ /L + FDD	3,5 mgCl ₂ /L + FDD
<i>Cylindrosspermopsis raciborskii</i>	41191 / 11,8630	2428 / 0,7000	A	A	A	21387/ 6,1593	3328 / 0,9584	218 / 0,0628	436/ 0,1257	164/ 0,0471
<i>Pseudanabaena sp</i>	175294/ 12,7675	51366/ 4,0259	3219 / 0,2048	572 / 0,0451	654 / 0,0468	167165/ 11,5868	65960/ 5,3197	103495/ 7,485	74035/ 6,7857	41573/ 3,8211
<i>Planktolyngbya limnetica</i>	218 / 0,0468	A	A	A	A	873 / 0,1873	A	A	55/ 0,0117	A
<i>Planktolyngbya sp</i>	218 / 0,1567	436/ 0,3134	A	A	A	#	#	#	#	#
<i>Monoraphydium arcuatum</i>	436 / 0,0687	A	A	A	A	#	#	#	#	#
<i>Monoraphydium irregulare</i>	13090 / 0,0314	1091 / 0,0025	436 / 0,0010	A	A	3492 / 0,0084	764 / 0,0018	A	A	A
<i>Chlorella homosphaera</i>	6110 / 0,2048	218 / 0,0073	164 / 0,0055	A	A	3273/ 0,1097	109 / 0,0037	A	A	A
<i>Staurastrum tetracerum</i>	436 / 0,1429	A	A	A	A	#	#	#	#	#
<i>Cosmarium sp</i>	873 / 0,0377	A	A	A	A	#	#	#	#	#
<i>Trachelomonas volvocinopsis</i>	218 / 0,4062	A	A	A	A	#	#	#	#	#
<i>Chlamydomonas sp</i>	#	#	#	#	#	1091/ 0,1606	A	982/ 0,1445	491/ 0,0722	A
Fitoplâncton Total (Ind./mL) (mm³/L)	238083 24,7257	55538/ 4,0491	3818/ 0,213	572 / 0,0451	654 / 0,0468	197280/ 17,2121	70160/ 5,2836	104694/ 7,485	75017/ 5,9953	41736/ 2,8682

FDD = Filtração Direta Descendente sem pré-oxidação

A = Ausência

= espécie não encontrada

Foram identificados os seguintes grupos de organismos: cianobactérias (*Cylindropermopsis raciborskii*, *Pseudanabaena sp*, *Planktolyngbya limnetica*, *Planktolyngbya sp*); que compartilham o meio aquático com as clorófitas (*Monoraphydium irregulare*, *Monoraphydium arcuatum*, *Chlorella homosphaera*, *Staurastrum tetracerum*, *Cosmarium sp*, *Chlamydomonas sp*); e com as euglenófitas (*Trachelomonas volvocinopsis*).

As figuras 3.14, 3.15 e 3.16 apresentam uma visualização das espécies encontradas na água bruta com total de 238.083 em densidade de Ind./mL ou 24,72 em biovolume mm³/L

e das espécies mais resistentes ao tratamento com pré-ozonização, bem como as espécies removidas com esse pré-tratamento.

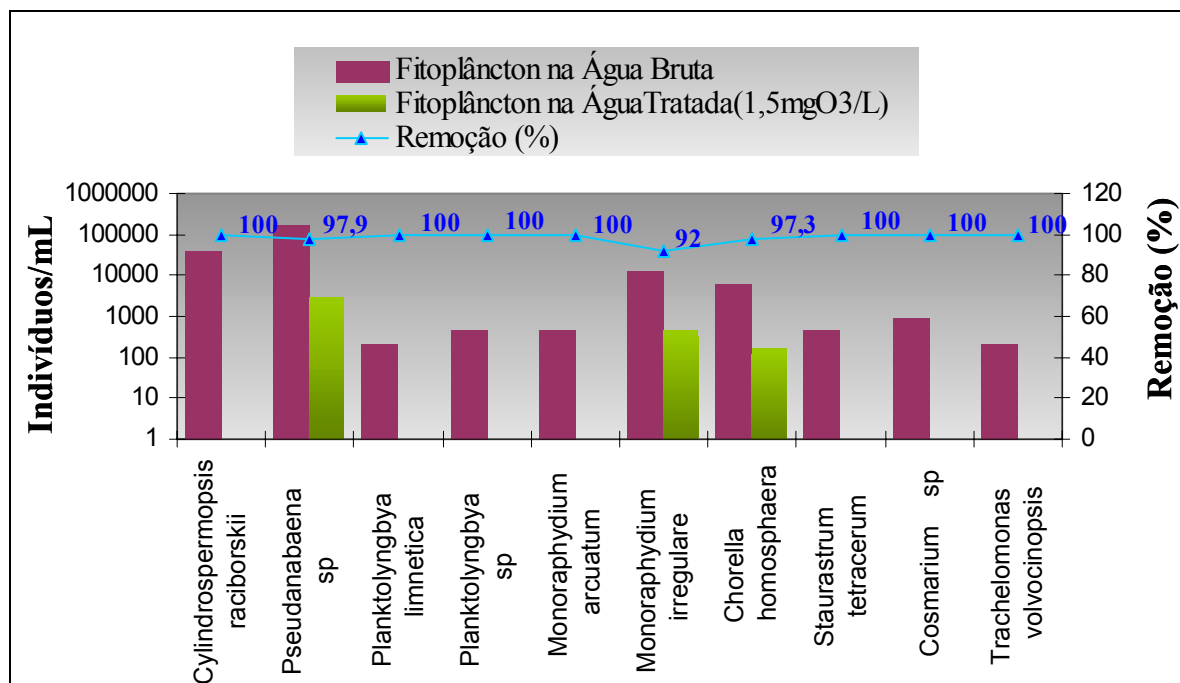


Figura 3.14 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 1,5mgO₃/L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238.083 Ind./mL

A pré-ozonização de 1,5mgO₃/L resultou num total 3.818 Ind./mL na água tratada, com eficiência na remoção na ordem de 100%, praticamente para todas as espécies encontradas. As espécies *Pseudanabaena sp.*, *Monoraphydium irregulare* e a *Chlorella homosphaera*, com porcentagem de remoção respectivamente de 97,9%, 92% e 97,3%, foram as espécies mais resistentes ao tratamento.

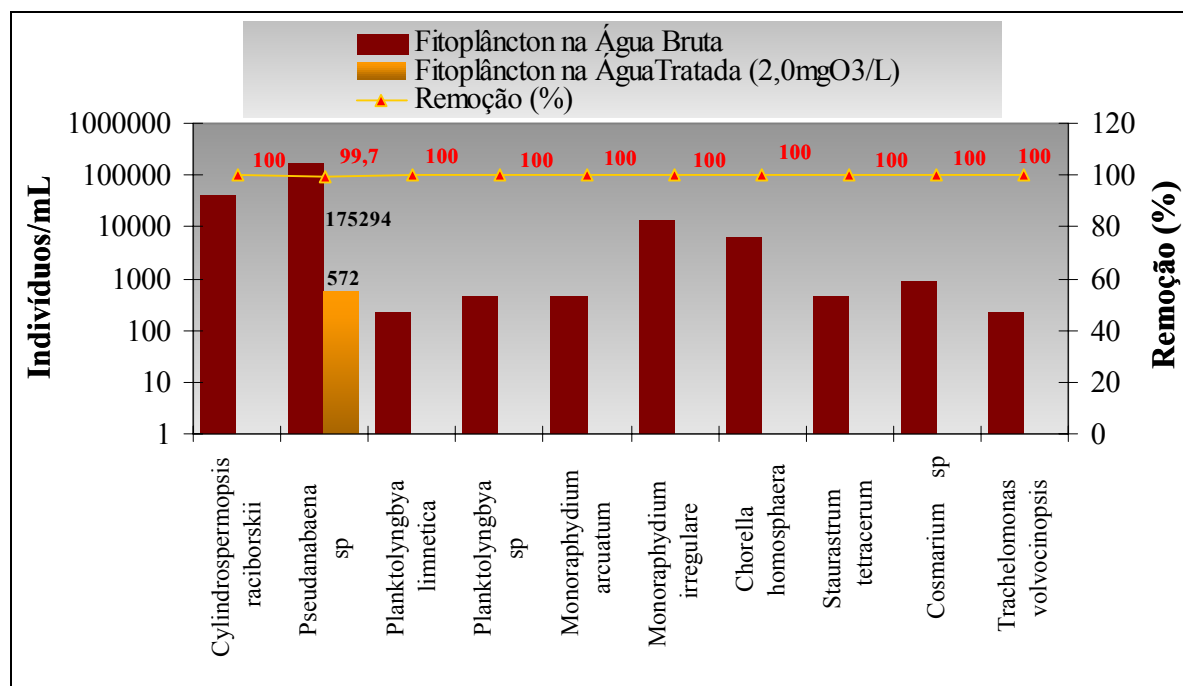


Figura 3.15 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 2,0mgO₃/L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238.083 Ind./mL

Na Figura 3.15, observa-se que, na pré-ozonização com 2,0mgO₃/L, o percentual de remoção foi de 100% para todas as espécies encontradas, com exceção da espécie *Pseudanabaena sp*, cuja remoção foi 99,7%, mostrando-se mais resistente ao tratamento.

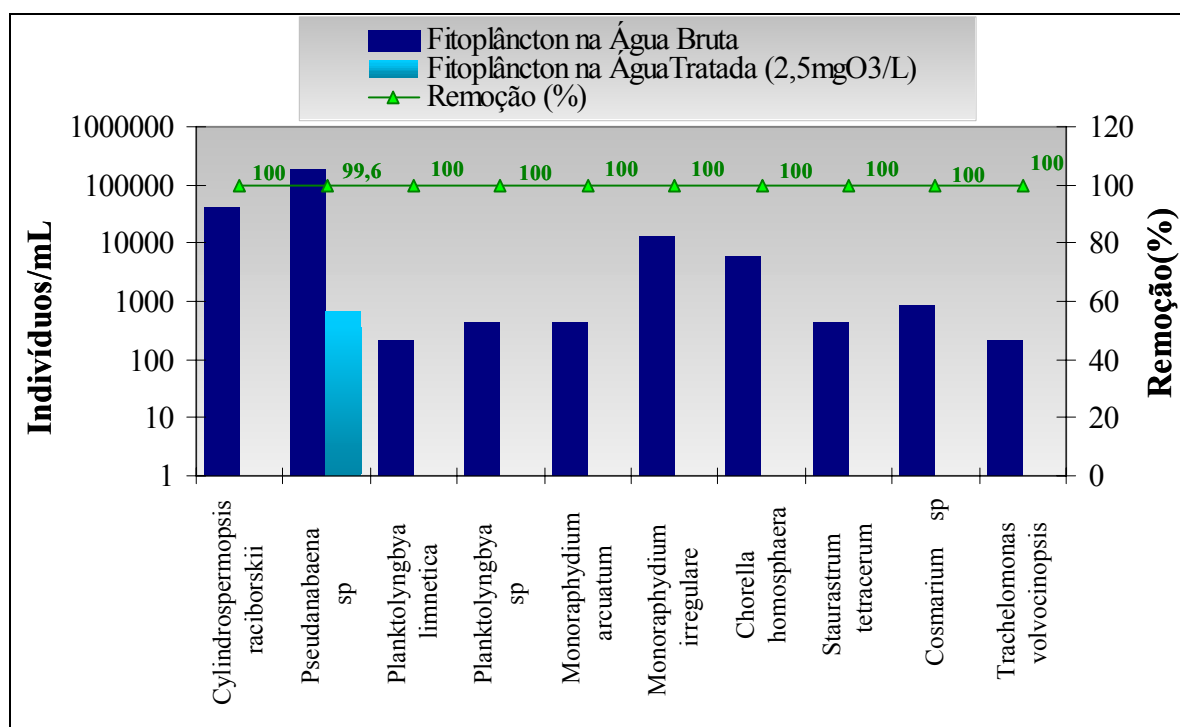


Figura 3.16 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 2,5mgO₃/L usados na pré-oxidação e a sua remoção (%); sendo a densidade total do fitoplâncton na água bruta de 238.083 Ind./mL

Com dosagem de 2,5mgO₃/L na pré-ozonização, o percentual de remoção foi de 100% para todas as espécies encontradas, com exceção da espécie *Pseudanabaena sp*, para a qual se obteve uma remoção na ordem de 99,6%, mostrando-se novamente mais resistente ao tratamento, havendo um total de 654Ind./mL da espécie na água tratada, resultado próximo do encontrado para os ensaios feitos com dosagem de 2,0mgO₃/L.

Com base nos resultados encontrados, a pré-ozonização mostrou-se um pré-tratamento indispensável para reduzir praticamente 100% das cianobactérias (com exceção da *Pseudonabaena sp*), 100% das clorófitas e 100 % das euglenófitas. Acredita-se que, com uma otimização na etapa da coagulação, é possível remover 100% da *Pseudonabaena sp*.

Todavia, segundo Hart *et al.* (1998, citados em FUNASA, 2003), com 2,0mgO₃/L, foi possível destruir a microcistina, nodularina, anatoxina-a e as saxitoxinas, e estudos australianos recentes (não publicados) mostram que o ozônio é eficaz também na remoção de

cylindrospermopsina. Saxitoxinas e cylindrospermopsina são as prováveis toxinas encontradas no manancial estudado.

As figuras 3.17, 3.18 e 3.19 apresentam os resultados obtidos na etapa da pré-cloração em relação à resistência das espécies encontradas na água bruta e na água tratada. As espécies encontradas foram: *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Pseudanabaena sp*, *Planktolyngbya limnética*, representantes da classe das cianobactérias, e *Monoraphidium irregulare*, *Chorella homosphaera* e *Chamydomonas sp*, representantes da classe das clorófitas.

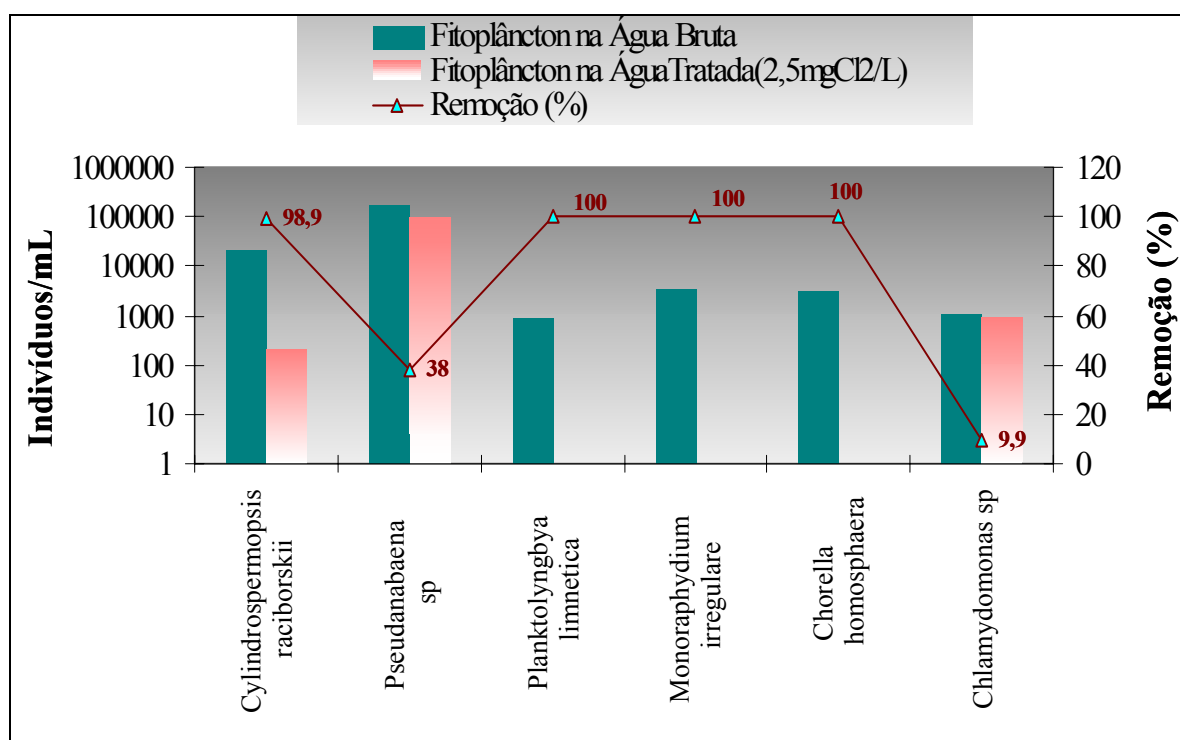


Figura 3.17 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 2,5mgCl₂/L, usados na pré-oxidação e a sua remoção em %

A Figura 3.17 apresenta os resultados obtidos na etapa da pré-cloração, quando se utilizaram 2,5mgCl₂/L, com uma eficiência de remoção na ordem de 98,9% para as espécies *Cylindrospermopsis raciborskii*, 38% para as *Pseudanabaena sp* e 9,9% para *Chamydomonas sp*, sendo essas as espécies mais resistentes ao tratamento utilizado.

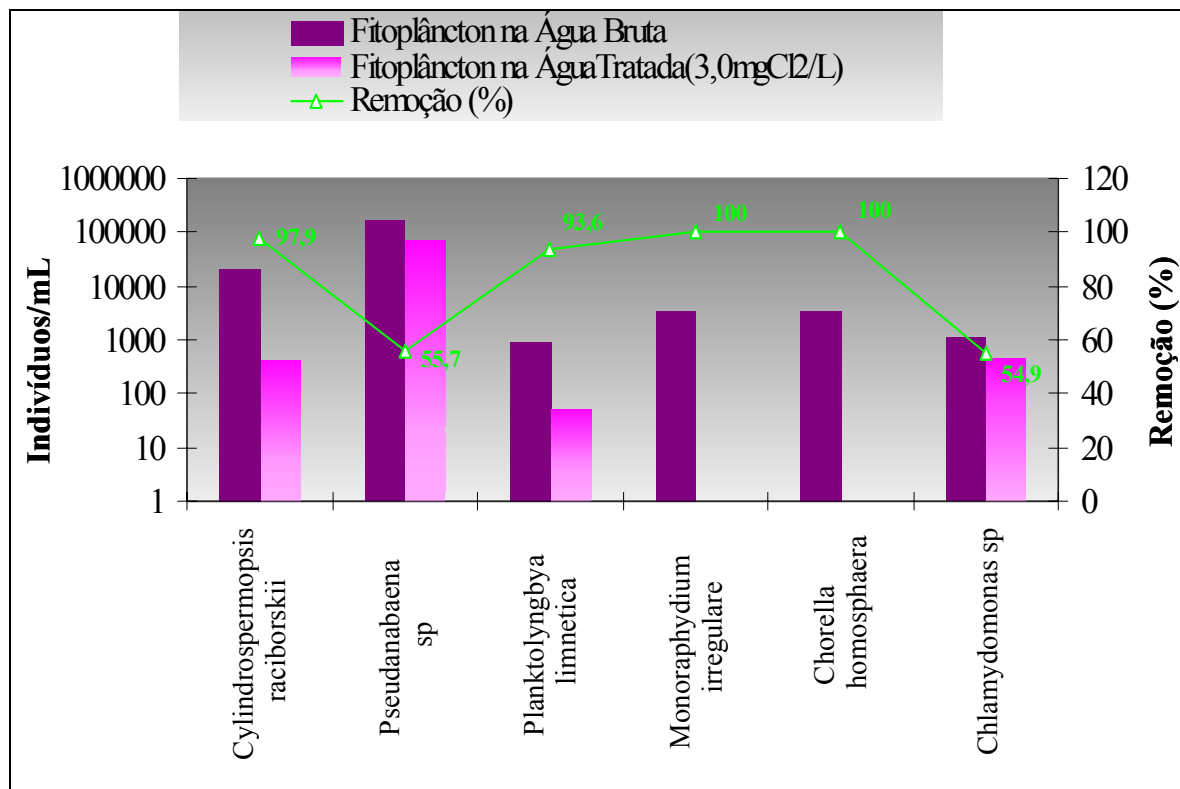


Figura 3.18 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 3,0mgCl₂/L, usados na pré-oxidação e a sua remoção em %

Os resultados obtidos na etapa da pré-coloração, quando se utilizaram 3,0mgCl₂/L, foram eficiência de remoção da ordem de 97,9% para as espécies *Cylindrospermopsis raciborskii*, 55,7% para as *Pseudanabaena sp*, 93,6% para *Planktolyngbya limnetica* e 54,9% de *Chlamydomonas sp*.

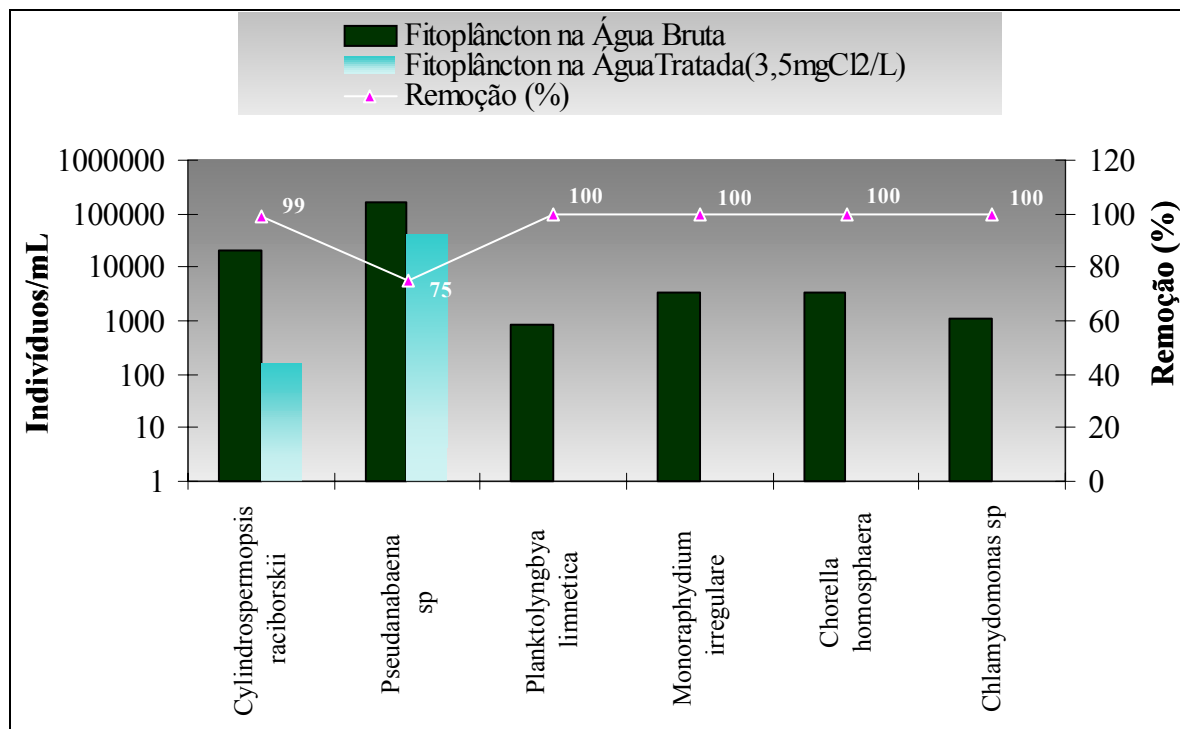


Figura 3.19 – Densidade (Ind./mL) das espécies encontradas na água bruta da Lagoa do Peri e na água tratada com 3,5mgCl₂/L, usados na pré-oxidação e a sua remoção (%)

A Figura 3.19 apresenta os resultados de quando se utilizaram 3,5mgCl₂/L na pré-cloração, e o percentual de remoção foi de 100% praticamente para todas as espécies encontradas, com exceção das espécies *Cylindrospermopsis raciborskii*, que apresentou um percentual de 99%, e a *Pseudanabaena sp*, da qual se obteve uma remoção na ordem de 75%, o que mostrou que as cianobactérias são mais resistentes ao tratamento.

Alguns estudos feitos por Branco (1996) apresentam os gêneros mais resistentes à cloração. São eles: *Chorella*, *Cosmarium*, *Cloestrium*, *Gomphosphaeria* e *Elakatothrix*, mas, com base nos resultados encontrados, as espécies mais resistentes à pré-cloração foram principalmente as cianobactérias *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Pseudanabaena sp*, encontradas em todas as amostras analisadas com uma densidade elevada, cabendo recomendação para seu monitoramento, segundo os critérios preconizados pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde.

3.3.8 Efeitos da Pré-Oxidação e da Desinfecção em Relação à Formação do Trihalometanos e a Remoção de Fitoplâncton

A Tabela 3.6 apresenta os valores médios da pré-oxidação e da desinfecção encontrados nos ensaios realizados durante o monitoramento. Foram feitos ensaios sem pré-oxidação e sem desinfecção final para efeitos comparativos.

Tabela 3.6 – Valores médios dos ensaios realizados sem e com pré-oxidação e dos ensaios sem e com desinfecção no sistema piloto, em relação à formação de trihalometanos e remoção de fitoplâncton

Parâmetros	Pré-ozonização				Pré-cloração			
	FDD	1,5 mgO ₃ /L	2,0 mgO ₃ /L	2,5 mgO ₃ /L	FDD	2,5 mgCl ₂ /L	3,0 mgCl ₂ /L	3,5 mgCl ₂ /L
THMs (µg/L) Sem desinfecção final	33	10	7	2	34	44	56	65
THMs (µg/L) Com desinfecção final	-	43	38	40	-	52	83	98
Densidade do Fitoplâncton (Ind/L) Sem desinfecção final	59640	5982	1290	1199	70160	102296	85927	61049
Densidade do Fitoplâncton (Ind/L) Com desinfecção final	-	4321	572	645	-	96865	83963	44628
Biovolume (mm ³ /L) Sem desinfecção final	4,2191	0,5227	0,1153	0,0707	5,2836	7,8872	6,8944	4,4659
Biovolume (mm ³ /L) Com desinfecção final	-	0,2729	0,0451	0,0468	-	10,2360	6,7245	3,0630

- Não foi medido

FDD = Filtração Direta Descendente sem a pré-oxidação

Em relação à remoção do fitoplâncton, os resultados estão apresentados na Figura 3.20, em que se pode observar melhor o efeito da pré-oxidação no tratamento.

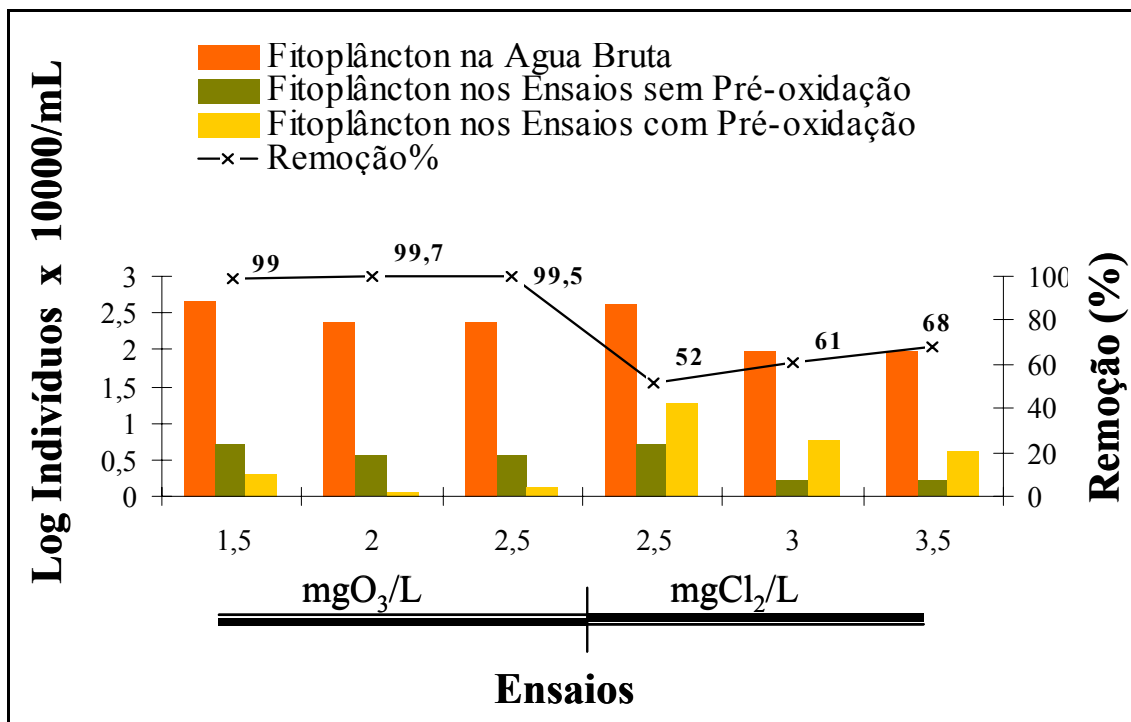


Figura 3.20 – Gráfico de remoção de fitoplâncton com e sem pré-oxidação

Os resultados demonstraram que a pré-ozonização com as dosagens de ozônio utilizadas nesta pesquisa (1,5; 2,0; 2,5mgO₃/L) removeu o fitoplâncton presente nas amostras da água bruta, em mais de 99%, superando em muito a pré-cloração, que, com a dosagem de 2,5mgCl₂/L, não alcançou 55% de remoção. Observa-se também que a densidade do fitoplâncton é menor nos ensaios em que não se realizou a pré-cloração, se comparados aos ensaios com pré-cloração. Tal resultado pode ser explicado por uma possível interferência do cloro no mecanismo de coagulação química, prejudicando, assim, a remoção de fitoplâncton no processo de clarificação da água.

A Figura 3.21 apresenta os resultados da concentração de trihalometanos dos ensaios com os dois oxidantes investigados, com e sem desinfecção após o tratamento.

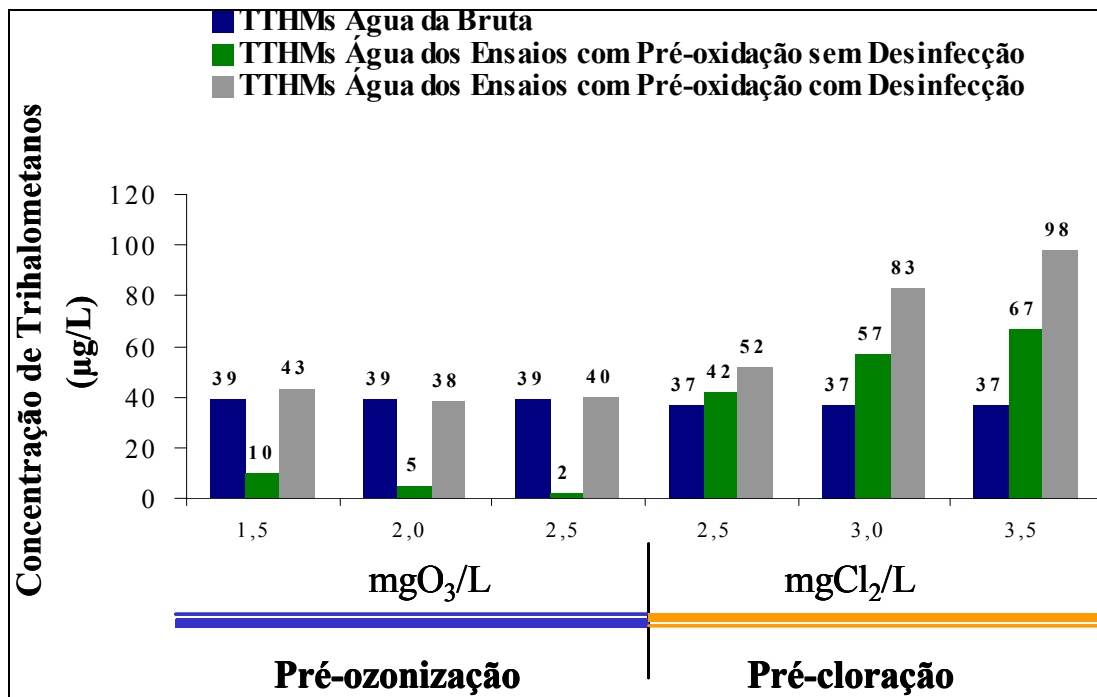


Figura 3.21 – Gráfico da concentração de trihalometanos ($\mu\text{g/L}$) nos ensaios com e sem desinfecção

Os resultados mostram que a água da Lagoa do Peri apresenta uma concentração significativa de trihalometanos, o que é relevante, já que esses compostos raramente existem naturalmente nas águas superficiais, sendo formados no tratamento, após a cloração. Segundo Macedo (1983), os precursores de trihalometanos aparecem na água bruta devido à decomposição do material vegetal existente nos leitos de rios e lagos, sendo mais abundantes em mananciais protegidos e que têm maior quantidade de vegetação em suas margens, condições que são encontradas no manancial estudado. E, segundo Fonseca (1991), a concentração de íon Cloreto (Cl^-) em lagoas costeiras é influenciada fortemente pelos aerossóis marinhos, sendo que a intensidade depende da distância do mar. A Lagoa do Peri está localizada em uma área de preservação (Parque Municipal da Lagoa do Peri), recebendo aporte de material vegetal proveniente da mata que a rodeia, e por sua grande proximidade do mar, é influenciada predominantemente por ventos marinhos. Acredita-se que tais situações justifiquem a concentração de trihalometanos encontrada nas águas do manancial.

O desempenho aos dos ensaios realizados com pré-ozonização seguida de filtração direta descendente, com e sem desinfecção com cloro em relação à remoção de trihalometanos, foi superior aos ensaios com a pré-cloração, sendo que, para todas as dosagens de ozônio, a concentração de TTHMs após o tratamento completo foi inferior a $40\mu\text{g/L}$, o que vem ao encontro das tendências normativas futuras para utilização de tal composto.

Os resultados também demonstraram que os ensaios com pré-ozonização e sem a cloração na etapa da desinfecção reduziram a concentração de TTHMs a valores inferiores a $12\mu\text{g/L}$, bem menores dos que as concentrações dos ensaios com desinfecção, o que mostra a importância do cloro na formação dos trihalometanos.

3.3.9 Avaliação da Atividade Genotóxica dos Compostos Formados após a Desinfecção

Os resultados obtidos nas análises citológicas que avaliaram a frequência de micronúcleos nos peixes expostos às águas estudadas mostram que não houve formação de micronúcleos nos peixes expostos à água bruta, à água após tratamento completo sem pré-oxidação (branco) e à água após tratamento completo com pré-ozonização. No entanto, os peixes mantidos nas amostras de água pré-cloradas apresentaram micronúcleos, principalmente nos ensaios que utilizaram a dosagem de $3,5\text{mgCl}_2/\text{L}$.

A presença de micronúcleos pode ser considerada indicação de ocorrência prévia de aberrações cromossômicas estruturais ou numéricas em algum momento do ciclo de vida das células dos peixes utilizados nos testes realizados com a água pré-clorada após tratamento completo. A Figura 3.22 apresenta a formação de micronúcleos encontrados nas amostras pré-cloradas.

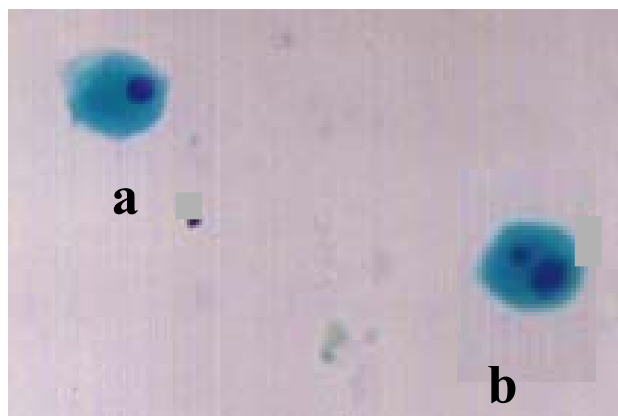


Figura 3.22 – Características dos Eritrócitos normais **(a)** e dos Eritrócitos micronucleados **(b)** observados em microscopia óptica, nas amostras pré-cloradas.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base na pesquisa realizada, conclui-se que:

- A ozonização, utilizada como pré-tratamento à filtração direta descendente, proporcionou melhores resultados de remoção alcançando uma eficiência de turbidez de 96%, 100% de cor aparente, 100% de clorofila *a*, 100% de COT e 99,8 % de fitoplâncton, em que todos os parâmetros analisados estão dentro dos padrões preconizados pela Portaria 1469/2000, comparados aos resultados dos ensaios com o emprego da pré-cloração, que foram de 86% de remoção de cor aparente, 86,2% de turbidez, 91% de clorofila *a*, 65% de COT e 86% de fitoplâncton para as dosagens aplicadas.
- A pré-ozonização demonstrou ser uma excelente alternativa para o tratamento de água com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias que utiliza a técnica da filtração direta descendente, removendo 100% de quase todas as espécies encontradas nos ensaios, menos da espécie *Pseudanabaena sp*, que se mostrou mais resistente, sendo removidos 99,7%. Na pré-cloração, as espécies que se mostraram mais resistentes foram a *Pseudoanabaena sp*, com 75% de remoção, e a *Cylindrospermopsis raciborskii*, com 99% de remoção.
- A pré-ozonização seguida de filtração direta descendente também se mostrou eficiente em relação à concentração de trihalometanos, mesmo após desinfecção por cloro,

apresentando valores inferiores à tendência normativa futura de 40µg/L para os referidos compostos.

- Na avaliação da atividade genotóxica dos compostos formados após a etapa de desinfecção, os testes demonstraram que houve formação de micronúcleo apenas nos peixes submetidos à água pré-clorada, podendo indicar ocorrência de aberrações cromossômicas estruturais nas células dos peixes, provocados pelos compostos formados na pré-cloração.
- De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a presença de *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Pseudoanabaena sp* e *Pseudoanabaena galeata*, cianobactérias potencialmente tóxicas, em todas as amostras de água bruta analisadas, o que é um fator preocupante, devido à elevada taxa de crescimento desses microorganismos. Assim, fica evidente a necessidade de um monitoramento para o manancial Lagoa do Peri.
- Mesmo para valores de turbidez abaixo de 1uT, a qualidade microbiológica da água pré-clorada após tratamento completo não esteve assegurada, visto que foram encontrados, para valores de turbidez menores que 1uT, densidades de cianobactérias acima de 40.000 Ind/mL ou 3,0mm³/L.
- Com relação ao desenvolvimento fitoplanctônico verificado na Lagoa do Peri, de acordo com os níveis de alerta relacionados por Chorus e Bartram (1999), o manancial encontra-se no nível de alerta 2, que se caracteriza pela confirmação de uma densidade de cianobactérias, causando problemas na qualidade da água.

Dessa forma, com base na pesquisa realizada, recomenda-se:

- Realizar estudo de igual natureza deste, porém com algumas modificações, como o emprego de coagulantes alternativos, a pós-ozonização para garantir a destruição de toxinas liberadas e o uso de carvão ativado para remoção das toxinas.
- Monitorar a toxicidade das cianobactérias mediante bioensaios em camundongos e avaliar a eficiência da pré-oxidação sobre a liberação e remoção das cianotoxinas.
- Definir melhor a localização da captação, no intuito de reduzir a entrada das microalgas e das cianobactérias no sistema de tratamento, utilizando os dados referentes ao monitoramento da ocorrência de fitoplâncton na água bruta ao longo do ano e sua distribuição, de acordo com a profundidade e o horário.
- Além disso, sugere-se que, após o surgimento de floração de cianobactérias em mananciais destinados ao abastecimento público, adotem-se algumas medidas:
 - Análise microscópica para identificação de cianobactérias potencialmente tóxicas;
 - Ensaios de toxicidade aguda por exposição intraperitoneal em ratos;
 - Após sintomatologia detectada nos roedores, confirmação da presença das toxinas, mediante HPLC ou ELISA.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v.2, n.3, p.165-166, 1982.

AGGIO, C. E. G. **A Comunidade Biótica dos Filtros Lentos de Areia**. 1993. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. Brasil.

AGUAONLINE. **Relatório da AWWA**. Alerta sobre água segura. Disponível em: <<http://www.aguaonline.com.br/pgcategorias.asp?codigo=215&categoria=Empresas%20e%20Produtos&edicao=93>>. Acesso em: 02 fev. 2002.

APHA, AWWA, WPCF (1996). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington, D.C., 1268p.

AWWA. **Report addresses DBP risks to pregnant women**. Disponível em: <<http://www.awwa.org/news/011002.htm>>. Acesso em: 14 fev. 2002.

AZEVEDO, S. M. F. Toxic Cyanobacteria and the Caruaru Tragedy. In: **IV Simpósio da Sociedade Brasileira de Toxicologia** – Livro de Resumos, 1996. p.84.

AZEVEDO, S. M. F. Toxinas de Cianobactéria: Causas e Consequências para a Saúde Pública. **Medicina on Line**, v. 1, Ano 1, n. 3. julho/agosto/setembro, 1998.

BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, 1982, p.127-136.

BELLAR, T. A; LICHTENBERG J.J and KRONER R.C. The occurrence of organohalides in Chlorinated drinking. **Water Journal of the American Water Works Association**, v.66, n.12, p.703, dec. 1974.

BERNHARDT, H. & CLASEN, J. Investigations into the Flocculation Mechanisms of Small Algae Cells J. **WATER SRT** – Aqua, v. 43, n. 5, p. 222-232, Oct. 1994 London, U.K.

BERNHARDT, H.; CLASEN J. Flocculation of microorganisms. **Journal Water SRT** – Aqua 1991; 40(2), 76-86.

BIERK, B. R. *et al.* Ozone Disinfection. In: GRASSO, D. **Wastewater Disinfection** - Manual of Practice- FD10, WEF, USA. 1996.

BLOCK, S. S. (Ed). **Desinfection sterilization and preservation**. 5. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2000. 1162p.

BRANCO, S. M. **Hidrologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 3. ed. São Paulo: CETESB, 1986.

BRANDÃO, C. C. S.; LACERDA, M. R. S.; ABREU, M. C. Influência do tempo de floculação na filtração Direta de águas com baixa turbidez e teor elevado de algas. In: **Anais do VII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental**. 1996, João Pessoa, Brasil.

BRASIL.MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 1469, de 29 de dezembro de 2000.

BRASIL. MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. Classificação de Águas Doces, Salobras e Salinas no Território Nacional. Resolução 20 do CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1986, Brasília, Brasil.

CANTOR, K. P. Cancer risks associated with chlorination byproducts. **Water Quality Research Council**, v.10, n.2, p.2-3, 1992.

CANTOR, K. P. Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v. 46, n.12, p.187-195, 1982.

CANTOR, K. P.; HOOVER, R.; MASON, T. J. *et al.* Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. **Journal National Cancer Institute**, v. 61, n.4, p.979-985, Oct. 1978.

CARLILE, P. R. **Further studies to investigate microcystin – LR and anatoxin-a removal from water** (Report FR0458). Foundation for Water Reserarch, Buckinghamshire, Marlow. 1994.

CARRANO, A. V.; NATARAJAN, A. T. Considerations for populations monitoring using cytogenetic techniques. **Mutation Research**, v. 204, p. 379-406, 1988.

CECCA. **Unidades de Conservação e Áreas Protegidas da Ilha de Santa Catarina: Caracterização e Legislação**. Centro de Estudos, Cultura e Cidadania. Insular: 1997. 158 p.

CETESB. **Manual de Orientação e Casos de Florações de Algas Tóxicas: Um problema Ambiental**. 1997.

CHORUS I., KLEIN G, FASTNER J. and ROTARD W. Off-Flavors in surface waters, how efficient is bank filtration for their abatement in drinking water. **Wat. Sci. Technol.**, 25(2): 251-258. 1993.

CHORUS I., MUR, L. Preventive Measures. In: Chorus, I.; Bartram, J. (editors). **Toxic Cyanobacteria in Water**. London, New York, 1999.

CHORUS, I., BARTRAM, J. (ed.). **Toxic Cyanobacteria in Water**. A guide to their public health consequences, monitoring and management. London, New York, 1999.

CODD, G. A., METCALFJS and BEATTIE, K.A. Retention of *Microcystis aeruginosa* and microcystin by salad lettuce (*Lactuca sativa*) after spray irrigation with water containing cyanobacteria. **Toxicon**, 37, 1993, 1181-1185.

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**. 2002. 248p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.

CONDIE, W. L. Toxicologia Problems Associed with Chlorine Dioxide. **Journal of the water Works Association**, Res. Tec., 73-78, June, 1986.

COSTA, S. M. e AZEVEDO, S. M. F. O. Implantação de um Banco de Cultura de Cianofíceas Tóxicas. **Iheringia – Série Botânica**, 45: 69-74. 1994.

CROUÉ, J.P.; AIKEN, G. R; AMY, G. L. and DEBROUX J.F. and LEENHEER J.A. Natural Organic Matter Structural Characteristics and Reactive Properties. In: **Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water**. AWWA, Denver, USA, p.65-93. 1999.

CROZES, G.; WHITE P. e MARSHALL M. Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs. **J. Am. Water Works Assoc.** 87(1, 78-89.), 1995.

CYANOSITE. Acesso: <www.cyanosite.com>.

DALSASSO, R. L. **Pré-ozonização de águas contendo agrotóxico, seguida de filtração direta**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFSC. Florianópolis.

DEMOTT, W. R. Effects of Toxic Cyanobacteria and Purified Toxins on the survival and Feeding of a Copepod and Three Species Daphnia, **Limnol. Oceanogr.**, 36, 1346-1357, 1991.

DI BERNADO, L. **Remoção de Algas em Sistemas de Filtração Direta Descendente**. 1º SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 29 março- 03 abril, 1992, Rio de Janeiro, Brasil. Estações de Tratamento de Água.

DI BERNARDO, L. **Algas e suas Influências na qualidade das águas e nas tecnologias de Tratamento**. Rio de Janeiro: ABES; 1995, 140p.

DI BERNARDO, L. **Anais do Seminário Nacional sobre Coagulação e Filtração Direta**. Escola de Engenharia de São Paulo – Universidade de São Paulo, 1989, São Carlos, Brasil.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. v.I e II. Rio de Janeiro. Ed. Luiz Di Bernardo – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993. Brasil.

DI BERNARDO, L. **Ozonização**. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos/SP, 1989. p.47.

DI BERNARDO, L.; ROCHA, O. **Remoção de Algas em Pré-Filtro de Fluxo Ascendente com Meio Granular de Pedregulho e Areia Grossa**. IV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, jul./ ago, 1990, Belo Horizonte, Brasil.

DI BERNARDO, L.; ROCHA, O.; VARESCHE, M. B. **A Influência de Algas Planctônicas no Desempenho de Filtros Lentos de Areia**. IV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Jul./Ago. 1990, Belo Horizonte, Brasil.

DI BERNARDO, L.; YATSUGAFU, H. P. Filtração Direta Ascendente. **Revista DAE**, v. 48, n° 152, pp. 53-65, jul/set, 1988.

DI MATTEO, M.L. **Influência da Pré-ozonização na Coagulação-Floculação de Água de Abastecimento utilizando o Cloreto Férrico como coagulante**. 1992. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Civil. Unicamp. São Paulo.

DORÉ, M. **Chimie dès Oxydants et Traitement dès Eax. technique et Documentation-Lavoisier**. 1989.

DUSSERT, B. W.; STONE, G. R. The Biological Activated Carbon Process for Water Purification. **WATER, Engineering & Management**, dec. 1994.

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

EPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manuel**. United States Environmental Protection Agency. EUA. Apr. 1999. 246p.

EWG. **Tap water chemical risky for the pregnant – US study**. Disponível em: <<http://www.ewg.org/news/story.php?id=487>>. Acesso em: 14 jan. 1999.

FALCONER, I. R.; RUNNEGAR, M. T. C.; BUCKLEY, T.; HUYN, V. L.; BRADSAW, P. Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing Cyanobacteria blooms. **Journal of the American Water Works Association** (1989); 81(2): 102-5.

FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.1 e 2, p. 53-60, jan-jun/2001.

FERREIRA, S. S. F. e LAGE, F.A. F. Comportamento químico do Alumínio e do Ferro em meio aquoso e implicações no tratamento de água. **Revista SANARE**, p.50-58, 1997.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas: Impacto na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. Brasília, 2003.

HART, J.; FAWELL, J. K.; CROLL, B. The fate of both intra-and extracellular toxins during drinking water treatment. **Water Supply** (1998); 16 (1/2): 611-6.

HART, J.; STOTT, P. **Microcystin – LR removal from water (Report FR0367)**. Foundation for water Research, Buckinghamshire, Marlow. 1993.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil: Processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. 2000. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

HOGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non- dissociating organic compounds, **Water Res**, v.30, p.173-183. 1983.

HOZALSKI, R. M.; BOUWER, E. J. Biofiltration for removal of natural organic matter. In: **AWWA American Water Works Association, ed. Formation and control of disinfection by-products in drinking water**. Denver, EUA. 1999. cap.16, p.329-349.

HUMPAGE A.; ROSITANO J.; BRETAG, A.; BROWN, R.; BAKER, P.; NICHOLSON, B.; STEFFENSEN, D. Paralytic Shellfish poisons from Australian cyanobacterial blooms. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 45, 761-770. 1994.

ISAAC, R. L. **Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento**: remoção por adsorção em coluna de carvão ativado granular e estação de tratamento de água. 1993. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

IVANCE-TUMBAS, I.; DALMACIJA, B.; TAMAS, Z. A.; KARLOVIC, E. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. **Wat. Res.** v.33, n.18, p.3715-3722, 1999.

JHA, A. N. Use of aquatic invertebrates in genotoxicological studies. **Mutation Research**, v. 399, p.1-2, 1998.

KURELEC, B. The genotoxic disease syndrome. **Mar. Environ. Res.**, v.35, p.341-348, 1993.

LANGLAIS, B. *et al.* **Ozone in Water Treatment**: Application and Engineering. American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux., Lewis Publishers, 569 p., USA, 1991.

LAPLANCHE, A. **Les Mélangeurs Statiques**: Etat des Connaissances. França, pp. 114-141, 1995.

LAUDARES SILVA, R. **Aspectos Limnológicos, Variabilidade Espacial e Temporal na Estrutura da comunidade Fitoplactônica da Lagoa do Peri, Santa Catarina, Brasil**. 216p. 1999. Tese (Doutorado) em Ecologia e Recursos Naturais – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

LONGHURST, S. J.; GRAHAM, N. J. D. Dissolved Air Flotation for Potable Water Treatment – A Survey of the Operation Units in Great Britain. **The Public Health Engineer**, v.14, n.6, Apr. 1987, England.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 2000. 505p.

MACEDO, J. A. B. **Introdução a Química Ambiental**. Belo Horizonte: Macedo, 2002. 487p.

MACEDO, L. H. H.; NOGUTI M.; YOSHIO, H. Estudo dos trihalometanos. 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Balneário Camboriu, Santa Catarina, **ABES**, Anais, 1983.

MELO FILHO, L. C. Efeito da Pré-ozonização na Geração de Lodo em Processos de Coagulação/Floculação no Tratamento de Efluentes Têxteis. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Florianópolis.

MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de água, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, jan/mar. 1994.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. **J. Water SRT**, Aqua., 47: 125-141. 1998.

NUSCH, E. A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. **Arch. Hydrobiol. Beih.** Stuttgart, 14: 14-36, 1980.

ORTH, P.; NETO, M. A.; JUNIOR, R. F. **Desinfecção de Efluentes de Estação de tratamento por Ozonização**. Anais do 14º Congresso de Engenharia Sanitária Ambiental. São Paulo, 1987. p.553-563.

PALMER, M. **Algae in Water Supplies** – Manual for Water Works Operators and Others Concerned with Algae in Relation to Water Quality Department of Health, Education and Welfare – Robert, A. Taft Sanitary Engineering Center, 1958, Cincinnati, USA.

PATTERSON, K. S. *et al.* Mutagenicity of drinking water following disinfection. **J. Water SRT** – Aqua, v. 44, n. 1, pp. 1-9, 1995

POMES, M. L.; LARIVE, E. M.; THURMAN, E. M. *et al.* **Sources and haloacetic Acid/trihalomethane formation potentials of aquatic humic substances in the Wakarusa River and Cliton Lake near Lawrence, Kansas**. Disponível em: <<http://ks.water.usgs.gov/Kansas/pubs/abstracts/etm.est.v3420.html>>. Acesso: em 23 mai. 2002.

RANDALL, A. A.; ESCOBAR, I. C. Case Study: Ozonation and distribution system biotability. **Journal AWWA**, oct. 2001, p.77-89.

RICE *et al.* Use of ozone in drinking water treatment. **Journal AWWA**, p. 44-47, Jan. 1981.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment and Examination**, v.23, part.2, p.234, 1974.

ROSET, J.; AGUAYO, S.; MUÑOZ, M. J. Detección de Cianobacterias y sus Toxinas. Una revisión, **Rev. Toxicol.** 2001, 18:65-71.

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. C.; BURCH, M. D. Destruction of Cyanobacterial Peptide hepatotoxins by chlorine and chloramines. **Water Research**, 28(8): 1297-300, 1994.

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. C.; PIERONNE, P. Destruction of cyanobacteria toxins by ozone. **Ozone Sci. Eng.** 20, 223-238. 1998.

SAMAE. <www.samaesbs.com.br>. Acesso em: jun. 2002.

SENS, M. L. *et al.* Effects of anionic mineral species on decomposition of ozone in water. **Revue Des Sciences De L'Eau**, 3, 325-341, 1990.

SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; MELO FILHO, L.C.; MONDARDO, R. I.; SIMIONI, D.; BÖEL, H. e EMMENDOERFTER, M. **Relatório de Atividades – PROSAB: Edital 3 – Tema I**, 2002.p.22.

SILVA, C. R. **Estudo da Frequência de Hemócitos Micronucleados, induzidos pelo Ácido Oxadáico, em mexilhões Perna perna (Mollusca; Bivalvia)**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Santa Catarina, Florianópolis.

TARDIFF, R. G.; HUBNER, R. P.; GALIK, S. A.; McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Disinfection byproducts (DBP) and their developmental hazards and/or risks to human health**. Virgínia: The Chlorine Chemistry Council. 36p., July 1999.

TARDIFF, R. G.; HUBNER, R. P.; GALIK, S. A.; McGRORY, N.; LOWENSTEIN, J. **Estimation of health risks and safety form exposures to chlorine and chloroform for swimmers in pools**. Maryland: National Association of Gas Chlorinators, Chlorine Chemistry Council, California International Chemical Company. 62p., November 2000.

TERRONES, M. G. H.; MELO, G. S.; MELO, L. O.; FUCHS, C. R. **Análises de defensivos agrícolas no leite**. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Viçosa, ANAIS, Viçosa-MG, 1996, 200p., p.73.

TEXEIRA, M. G. L.C.; COSTA, M.C. N.; CARVALHO, V. L. P.; PEREIRA, M. S.; HAGRE, E. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica, Bahia, Brazil. **Bulletin of PAHO**, 27(3): 244-253. 1993.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v.33, n.4, p.413-421, agosto/1999.

TUHKANEN, T.A. *et al.* The Effect of Preozonation, Ozone/Hidrogen Peroxide Treatment, and Nanofiltration on the Removal of Organic Matter from Drinking Water. **Ozone Science & Engineering**, v. 16, pp. 367-383, 1994.

USEPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manuel**. EPA 815R99014, 1999.

USPIRG. **Chlorine byproducts in tap water put 137,000 U.S. pregnancies at risk of miscarriage, birth defects**. Disponível em: <<http://uspirg.org/newsroom/enviro/020108toxic.htm>>. Acesso em: 14 jan. 2001.

VARESCHE, M. B.A. **Estudos sobre as Interferências de Algas no Sistema de Filtração Lenta**. 1989. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. Brasil.

VERNIER, P. Detection of micronuclei in gill cells and haemocytes of mussels exposed to benzopirene. **Mutation Research**, v.390, p.33-44, 1997.

VIANNA, M. D. B.; BRANCO, W. C. **Efeito do cloro residual em Algas *Chlorella vulgaris***. 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, 1975.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. G. Svehla: São Paulo, 1981.

WESTERHOFF P.; AIKEN G; AMY, G.; DEBROUX, J. Relationships between the structure of NOM and its reactivity molecular ozone hydroxyl radicals. **Water Res.** 33(10), 2265-2276. 1999.

YUNES, J. S.; CUNHA, N. T.; CONTE, S. M.; RABELLO, I. M.; GIORDANI, T.; BENDATTI, M. M.; MAIZONAVE, C. M.; GRANADA, G. L. e HEIN, R. P. Programa AGUAAN: Agilização do Gerenciamento e Utilização de Águas com Algas Tóxicas. In: **Anais do XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2000; Porto Alegre, Brasil.

ZAGATTO, P. A; LAGOS, N.; ONODERA, H.; ANDRINOLO, D.; AZEVEDO, S. M. F.; OSHIMA, Y. The First evidence of paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacteria *Cylindrospermopsis raciborskii* isolated from Brasil. **Toxicon**, 37: 1359-1373. 1997.