



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULAÇÃO COM
REAGENTE DE FENTON, FLOCULAÇÃO, DECANTAÇÃO E FILTRAÇÃO
SEGUIDO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

ALUNO: JOSUÉ DA SILVA BURITI

ORIENTADOR: Profº Dr. WILTON SILVA LOPES

CO-ORIENTADOR: Profº Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2012

JOSUÉ DA SILVA BURITI

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULAÇÃO COM
REAGENTE DE FENTON, FLOCULAÇÃO, DECANTAÇÃO E FILTRAÇÃO
SEGUIDO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental da Universidade Estadual da
Paraíba, em cumprimento às exigências
para obtenção do título de mestre.

ORIENTADOR: Profº Dr. WILTON SILVA LOPES

CO-ORIENTADOR: Profº Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2012

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

B958r

Buriti, Josué da Silva.

Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular [manuscrito] / Josué da Silva Buriti. – 2012.

88 f. : il. color.

Digitado

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”

“Co-Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”

1. Tratamento de água. 2. Sistema de abastecimento de água. 3. Microcistina-LR. I. Título.

21. ed. CDD 628.1

JOSUÉ DA SILVA BURITI

REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULAÇÃO COM
REAGENTE DE FENTON, FLOCULAÇÃO, DECANTAÇÃO E FILTRAÇÃO
SEGUIDO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Aprovado em 27/08/2012

BANCA EXAMINADORA



Profº Dr. WILTON SILVA LOPES

Orientador

(Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Profº Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

Co-orientador

(Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Profº Dr. MARCELO DE JULIO

Examinador externo

(Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA)



Profª Dra. BEATRIZ SUZANA OVRUSKI DE CEBALLOS

Examinadora interna

(Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2012

DEDICATÓRIA

Ao grandioso DEUS por possibilitar a minha existência e por estar presente em minha vida me iluminando em todos os momentos. Aos meus pais, GERALDA DA SILVA BURITI e JOSÉ BURITI NETO, pela educação e amor que sempre me dedicaram. Cada meta alcançada será sempre dedicada a vocês.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ser o meu rochedo, meu libertador, minha fortaleza, em quem confio, a força da minha salvação. A Ele, seja a honra e a glória pela demonstração de amor incondicional através de Jesus Cristo, e por toda a proteção sobre a minha vida nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Geralda Buriti e José Buriti, fonte de amor, força e coragem, por depositar toda confiança, acreditando em meus sonhos e objetivos.

Ao professor Wilton, pela sua orientação, incentivo, apoio, amizade e pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo desses quatro anos de orientação (Iniciação Científica e Mestrado).

Aos meus avós, Cícero Eufrásio, Josefa Eufrásio, Bartolomeu Buriti (in memorian) e a minha eterna avó, Antonia Buriti (in memorian), minha segunda mãe, te amo eternamente.

Aos meus irmãos, Jocélio Buriti e Jayra Buriti. Aos meus sobrinhos, Maria Eduarda e André Luís e aos meus cunhados, Ana Amélia e Bertino Neto. Obrigado por tudo, amo muito vocês.

A todos os familiares, tios, tias, primos e primas, aos quais deposito todo amor e confiança. Obrigado pelos conselhos e palavras de incentivo.

A Universidade Estadual da Paraíba, que me proporcionou a oportunidade de cursar a Graduação em Química Industrial e o Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental.

A Silvania, Alaine, Sátiva e Hindria. Agradeço pela disponibilidade em sempre ajudar e por sempre torcer para que tudo desse certo. “Algumas amizades não duram nada, mas um verdadeiro amigo é mais chegado que um irmão.” (Provérbios 18.24).

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental - GpesA/EXTRABES, em especial ao professor Valderi Leite. Como também à professora Beatriz Ceballos pela disponibilidade em ajudar e aceitar em compor a banda de defesa.

Ao Professor Fernando Fernandes pela disponibilidade em me co-orientar, pelo incentivo e apoio.

Ao Professor Marcelo De Julio pela disponibilidade em ajudar, esclarecer dúvidas e aceite em compor a banca de defesa.

A todos os colegas e amigos da turma de mestrado 2011.1: Aline Carlos, Aline Gurjão, Camila, Crislanne, Júlia, Luciana, Mateus e Sara. Como também amigos e colegas de outras turmas do mestrado: Wagner, Juliana, Marcell, Raphaella, Marielle, Edlamara, Aninha, Romênia, Natália, Erivanna, Lílian, Andressa, Catarina, Márcia, Isabelle, Risoneide, e a recém doutoranda Andreza.

Aos voluntários e alunos de Iniciação Científica da EXTRABES pela ajuda e colaboração: Angélica, Tales, Albiery, Railson, Aluízio e Anna Paula.

Aos meus amigos e companheiros da EXTRABES.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, e a secretária Isabel por sempre se dispor a ajudar.

A Janiele Vasconcelos, que durante as análises se prontificou a ajudar sem medir esforços. Obrigado.

Ao meu amigo e irmão coremense Fernando, pela amizade sincera, pelas palavras de apoio e incentivo que nunca faltaram.

Aos meus amigos que moram ou moraram no apartamento 102 e agregados: Giovanni, João Neto, Bárbara, Eduardo, João Carlos, Luiz Eduardo, Kleber, Danilo, Mariela, Leonardo, Marcelinho, Aninha e Lucy Jane. “Amigo é coisa para se guardar no lado esquerdo do peito, mesmo que o tempo e a distância digam não, mesmo esquecendo a canção. O que importa é ouvir a voz que vem do coração.”

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

“Eu acredito que a vida está constantemente nos testando em nosso nível de confiança, e a vida tem grande recompensa reservada àqueles que demonstram uma confiança sem fim para agir até conseguir. Este nível de resolução pode mover montanhas, mas ele tem de ser constante e consistente. Tão simples quanto isso possa soar, ainda é o denominador comum que separa aqueles que vivem seus sonhos dos que vivem simplesmente.”

Anthony Robbins

RESUMO

BURITI, J. S. (2012). Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular. 88p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

Este trabalho teve como objetivo avaliar em escala de bancada a remoção de microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de colunas de carvão ativado granular (CAG). A água de estudo foi preparada pela adição de 20 mL de extrato de microcistina-LR (após congelamento/descongelamento por três vezes consecutivas da cultura pura de *Microcystis aeruginosa*) em 1 L de água bruta do reservatório de Acauã, que correspondeu a concentração de microcistina-LR em torno de $19 \mu\text{g.L}^{-1}$. O experimento foi realizado em três etapas. Na primeira etapa foi definida a melhor condição de coagulação através de diagramas de coagulação para turbidez remanescente e cor aparente remanescente com concentração de reagente de Fenton entre 5 mg.L^{-1} - 100 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $1,83 \text{ mg.L}^{-1}$ - $36,70 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 para pH de coagulação entre 3 e 9 com tempo de sedimentação de 5 min. Na segunda etapa foi definido o melhor tempo de sedimentação conforme as condições de coagulação estabelecidas na etapa I e os parâmetros de controle foram turbidez remanescente, cor aparente remanescente e microcistina-LR remanescente. Na terceira etapa foi avaliada a adsorção da microcistina-LR em colunas de CAG (granulometria entre 1,40 mm e 0,42 mm) utilizando as condições definidas nas etapas I e II. As colunas de CAG foram construídas com tubos de PVC com diâmetro interno de 21 mm e altura útil de CAG de 15 cm e 20 cm, correspondendo a dois tempos de contato distintos. A vazão fixada para cada coluna de CAG foi de 2 L.h^{-1} . A melhor condição de coagulação foi 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 , pH de coagulação de 8,4 e tempo de sedimentação de 15 min. Após a coagulação, floculação e sedimentação a turbidez reduziu de 5,8 uT a 3,0 uT, cor aparente de 115 uH a 81 uH e concentração de microcistina-LR de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, com percentuais de remoção de 48%, 30% e 48%, respectivamente. O transpasse na coluna de CAG de menor tempo de contato (CC1) ocorreu após 2 horas de funcionamento do sistema, refletindo em menor q_e ($1,85 \mu\text{g.g}^{-1}$) e maior taxa de uso ($3,82 \text{ g.L}^{-1}$) quando comparada a coluna de CAG de maior tempo de contato (CC2), que ocorreu o transpasse após 6 horas de funcionamento do sistema, a qual apresentou melhor desempenho tanto em relação ao q_e ($4,15 \mu\text{g.g}^{-1}$) como em relação a taxa de uso ($1,70 \text{ g.L}^{-1}$), garantindo efluente com concentração inferior ao valor máximo permitido de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde por mais tempo e utilizando uma menor quantidade de CAG.

Palavras-chave: tratamento de água; microcistina-LR; reagente de Fenton; carvão ativado granular.

ABSTRACT

BURITI, J. S. (2012). Removal of microcystin-LR from water using Fenton's reagent coagulation, flocculation, sedimentation and filtration followed by granular activated carbon. 88p. Dissertation (MA) – State University of Paraiba, Campina Grande, Paraiba, Brazil.

This study aimed to evaluate at “bench-scale” the removal of microcystin-LR from water for public supply using Fenton's reagent, coagulation, flocculation, sedimentation and filtration by columns of granular activated carbon (GAC). The water used in this study was prepared by adding 20 mL of microcystin-LR extract (obtained from a pure culture of *Microcystis aeruginosa* after three consecutive freeze / thaw cycles), in 1L of untreated water from the Acauã reservoir and which corresponded to a concentration of microcystin-LR of approximately $19 \mu\text{g.L}^{-1}$. The experiments were conducted in three stages. The first step was to determine the best conditions for coagulation obtained via diagrams of coagulation based on remaining turbidity and apparent colour after treatment with Fenton's reagent at concentrations between 5 mg.L^{-1} and 100 mg.L^{-1} of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 1.83 mg.L^{-1} to 36.70 mg.L^{-1} of H_2O_2 and pH varying between 3 and 9 at a settling time of 5 min. In the second stage the fastest sedimentation time was determined after coagulation based on the control parameters of remaining turbidity, apparent colour and microcystin-LR concentration. The third stage evaluated the adsorption of microcystin-LR in columns of GAC (particle size between 1.40 mm and 0.42 mm) after the conditions defined in steps I and II. The GAC columns were constructed from PVC tubing with an internal diameter of 21 mm and a functional height of GAC of 15 cm and 20 cm, corresponding to two different contact times. The fixed flow rate for each GAC column was 2 L.h^{-1} . The optimum conditions for coagulation were 15 mg.L^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 5.5 mg.L^{-1} H_2O_2 , at pH 8.4 and coagulation and sedimentation times of 15 min. After coagulation, flocculation and sedimentation turbidity decreased from 5.8 to 3.0 uT , apparent color of 115 uH to 81 uH and a reduction in microcystin-LR concentration from $18.52 \mu\text{g.L}^{-1}$ to $9.59 \mu\text{g.L}^{-1}$, with percentage removals of 48%, 30% and 48%, respectively. Break-through occurred in the shorter length column of GAC with the shorter contact time (CC1) after 2 hours of operation, resulting in a smaller q_e ($1.85 \mu\text{g.g}^{-1}$) and higher usage rate (3.82 g.L^{-1}) compared to the GAC column with the greater contact time (CC2), with a break-through after 6 hours operation. Thus the longer GAC column (CC2) gave a better performance both in terms of q_e ($4.15 \mu\text{g.g}^{-1}$) and rate of use (1.70 g.L^{-1}), ensuring effluent concentration below the maximum allowable value of $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ required by Ordinance 2914/11, Ministry of Health, with a longer operational life and an economy in GAC usage.

Keywords: water treatment; microcystin-LR; Fenton's reagent; granular activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular geral da microcistina.....	24
Figura 2. Fluxograma das etapas desenvolvidas na pesquisa.....	36
Figura 3. Cultivo da cepa de <i>Microcystis aeruginosa</i> . (a) 1º repique; (b) 2º repique; (c) 3º repique.....	37
Figura 4. Kit de placas ELISA (marca Beacon Analytical Systems Inc).....	39
Figura 5. Mapa de localização do açude de Acauã - Paraíba - Brasil.....	40
Figura 6. Esquema do sistema experimental. (a) equipamento de <i>Jar Test</i> ; (b) reservatório com água decantada; (c) bombas peristálticas; (d) filtros de areia (FA1 + FA2) (e) colunas de carvão ativado granular (CC1 + CC2).....	47
Figura 7. Diagrama de coagulação para turbidez remanescente (uT), com água de estudo contendo aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR, utilizando o reagente de Fenton na coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min. Turbidez inicial: 5,8 uT.....	54
Figura 8. Diagrama de coagulação para cor aparente remanescente (uH), com água de estudo contendo aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR, utilizando o reagente de Fenton na coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min. Cor aparente inicial: 111 uH.....	55
Figura 9. Correlação para turbidez remanescente (uT) e cor aparente remanescente (uH) - Etapa I.....	56

Figura 10. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de turbidez remanescente (uT) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT..... 58

Figura 11. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de cor aparente remanescente (uH) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,4. Cor aparente inicial: 115 uH..... 59

Figura 12. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de microcistina-LR remanescente (µg.L⁻¹) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,4. Concentração de microcistina-LR inicial: 18,52 µg.L⁻¹..... 61

Figura 13. *Box Plot* do pH na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹..... 62

Figura 14. *Box Plot* da turbidez na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹..... 64

Figura 15. *Box Plot* da cor aparente na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹..... 65

Figura 16. *Box Plot* de ferro total na água de estudo (AE), na água afluenta e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹..... 67

Figura 17. *Box Plot* da microcistina-LR na água de estudo (AE), na água afluenta e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹..... 68

Figura 18. Concentração de microcistina-LR (µg.L⁻¹) e remoção (%) do efluente da coluna de menor tempo de contato (CC1) em função do tempo de coleta - Etapa III..... 69

Figura 19. Concentração de microcistina-LR (µg.L⁻¹) e remoção (%) do efluente da coluna de maior tempo de contato (CC2) em função do tempo de coleta - Etapa III..... 70

Figura A. Espectro de Infravermelho (FTIR) do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção..... 87

Figura B. Gráfico do pH_{pcz} do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos principais processos oxidativos avançados (POA).....	26
Tabela 2. Parâmetros analisados na caracterização da água bruta e da água de estudo e métodos utilizados.....	41
Tabela 3. Parâmetros de controle utilizados nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação - Etapa I.....	43
Tabela 4. Dosagens do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 para a construção dos diagramas de coagulação.....	44
Tabela 5. Parâmetros de controle utilizados nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação - Etapa II.....	45
Tabela 6. Características do carvão ativado granular (CAG).....	48
Tabela 7. Características do CAG e das colunas utilizados no sistema experimental - Etapa III.....	49
Tabela 8. Caracterização da água bruta (n=5) e água de estudo (n=9) durante as etapas I, II e III.....	51
Tabela 9. Dosagem do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 e pH verificado após adicionar o reagente de Fenton - Etapa I.....	53
Tabela 10. Valores de turbidez remanescente (uT) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT.....	57

Tabela 11. Valores de cor aparente remanescente (uH) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,4. Cor aparente inicial: 115 uH..... 59

Tabela 12. Valores de microcistina-LR remanescente (µg.L⁻¹) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,4. Concentração de microcistina-LR inicial: 18,52 µg.L⁻¹ 60

Tabela 13. Parâmetros e resultados obtidos na determinação da razão entre concentração de microcistina-LR e massa do CAG [qe (µg.g⁻¹)] para as colunas utilizadas..... 71

Tabela A. Caracterização do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção..... 87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB - Água Bruta
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE - Água de Estudo
AFA - Afluente ao Filtro de Areia
AFA1 - Afluente ao Filtro de Areia 1
AFA2 - Afluente ao Filtro de Areia 2
ASTM - American Society for Testing and Materials
CAG - Carvão Ativado Granular
CAP - Carvão Ativado em Pó
CC1 - Coluna de Carvão 1
CC2 - Coluna de Carvão 2
 E_o - Potencial de oxidação
EFA - Efluente do Filtro de Areia
EFA1 - Efluente do Filtro de Areia 1
EFA2 - Efluente do Filtro de Areia 2
ELISA - Enzyme Linked Immunosorbent Assay
ETA - Estação de Tratamento de Água
EXTRABES - Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
FA1 - Filtro de Areia 1
FA2 - Filtro de Areia 2
 G_{mf} - Gradiente médio de floculação
 G_{mr} - Gradiente médio de mistura rápida
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Precisão
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
POA - Processos Oxidativos Avançados
PVC - Policoreto de Vinila
 q_e - Razão entre a concentração de microcistina-LR e massa de CAG
THM - Trihalometanos
UEPB - Universidade Estadual da Paraíba
UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)
 T_f - Tempo de floculação
 T_{mr} - Tempo de mistura rápida
TU - Taxa de Uso
VMP - Valor Máximo Permitido
 V_s - Velocidade de sedimentação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 EUTROFIZAÇÃO.....	21
3.2 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS.....	22
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
3.4 UTILIZAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON COMO COAGULANTE.....	26
3.5 FILTRAÇÃO EM AREIA.....	30
3.6 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO.....	31
4. METODOLOGIA.....	36
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	36
4.2 PREPARO, MANUTENÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE <i>Microcystis aeruginosa</i>	37
4.3 EXTRAÇÃO DA MICROCISTINA-LR.....	38
4.3.1 Congelamento/Descongelação.....	38
4.3.2 Quantificação de microcistina-LR com Kit ELISA.....	39
4.4 COLETA DA ÁGUA BRUTA.....	40
4.5 ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA (AB).....	41
4.6 PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO.....	42
4.7 ETAPA I – DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	42
4.8 ETAPA II – DEFINIÇÃO DO MELHOR TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO.....	45
4.9 ETAPA III – ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA E USO DE COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	46
4.9.1 Descrição geral do sistema experimental.....	46
4.9.2 Descrição da filtração em areia.....	47
4.9.3 Caracterização do Carvão Ativado Granular.....	48

4.9.4 Descrição das colunas de Carvão Ativado Granular.....	49
4.9.5 Tratamento estatístico dos dados.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E ÁGUA DE ESTUDO.....	51
5.2 ETAPA I – DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	52
5.3 ETAPA II – DETERMINAÇÃO DO MELHOR TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO.....	57
5.4 ETAPA III – ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA E USO DE COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	62
5.4.1 Parâmetros físicos e químicos.....	62
5.4.1.1 pH.....	62
5.4.1.2 Turbidez	63
5.4.1.3 Cor aparente.....	65
5.4.1.4 Ferro total.....	66
5.4.2 Remoção de microcistina-LR.....	68
6. CONCLUSÕES.....	73
7. REFERÊNCIAS.....	75
APÊNDICES.....	86
APÊNDICE A: Caracterização do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.....	87
APÊNDICE B: Espectro de Infravermelho (FTIR) do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.....	87
APÊNDICE C: Gráfico do pH_{pcz} do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.....	88

1 INTRODUÇÃO

A falta de qualidade das águas naturais representa hoje um dos mais graves problemas mundiais. Enquanto a população cresce a oferta de água se reduz e sofre com os processos atuais de desenvolvimento industrial e econômico que acarretam alterações em regimes hidrológicos, deterioração de mananciais, impactos ao meio ambiente e por consequência afeta a qualidade de vida das populações.

Um dos problemas relacionados com a água destinada ao abastecimento público é o processo de eutrofização, que se caracteriza pelas elevadas concentrações de nutrientes e a ocorrência de florações de algas e cianobactérias. Na região do semiárido nordestino é favorecida pela elevada temperatura e a forma dentrítica dos reservatórios que quando destinados ao abastecimento público pode apresentar uma série de riscos a saúde, pela eventual produção de cianotoxinas, as quais podem ocasionar problemas neurotóxicos, dermatotóxicos e hepatotóxicos, como a microcistina-LR. A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece como Valor Máximo Permitido (VMP) de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para microcistina-LR em águas destinadas ao abastecimento público (BRASIL, 2011).

A presença de algas e cianobactérias no manancial pode trazer uma série de problemas nas estações de tratamento convencionais como dificuldades na coagulação e floculação, ocasionando redução na eficiência de sedimentação, problemas na filtração e consequente aumento na dosagem de produtos químicos para o tratamento da água, porém se o sistema de tratamento convencional for otimizado poderá ser eficiente na remoção de células de cianobactérias, entretanto, ineficiente na remoção de cianotoxinas dissolvidas, liberadas durante a lise celular.

Assim, o reconhecimento dessas limitações promoveu o desenvolvimento de tecnologias específicas, como a utilização do reagente de Fenton que se caracteriza pela reação entre o ferro e o peróxido de hidrogênio, podendo ser solução alternativa ao tratamento de água contendo cianotoxinas dissolvidas (DE JULIO et al., 2012).

Como alternativa também ao tratamento de água, o uso de carvão ativado tem sido considerado efetivo na remoção de cianotoxinas pela sua elevada

capacidade de adsorção, podendo ser usado tanto em pó como granular (ORR et al., 2004; HUANG et al., 2007).

Nesta perspectiva, o presente trabalho avaliou em escala de bancada a eficiência de remoção de microcistina-LR na água do reservatório de Acauã, destinada ao abastecimento público utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de coluna de carvão ativado granular.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar em escala de bancada a remoção de microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de colunas de carvão ativado granular com distintos tempos de contato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir a melhor dosagem do reagente de Fenton e melhor pH de coagulação, por meio de diagramas de coagulação para a remoção de turbidez e de cor aparente;
- Determinar o melhor tempo de sedimentação na remoção de turbidez, cor aparente e microcistina-LR;
- Avaliar a eficiência de colunas de carvão ativado granular com distintos tempos de contato na remoção de microcistina-LR.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EUTROFIZAÇÃO

O frequente uso dos ambientes aquáticos como receptores de rejeitos das atividades humanas sejam domésticas ou industriais, tem levado à introdução de nutrientes na água, causando a transformação de ambientes oligotróficos em eutróficos. Esse processo chamado de eutrofização resulta no aumento da atividade primária dos corpos de água e se expressa principalmente através do crescimento excessivo de componentes fitoplanctônicos, tais como microalgas e cianobactérias, sendo comumente denominados de florações ou “blooms” (WU e WANG, 2012).

A eutrofização é um dos principais problemas mundiais relacionados com a poluição dos ecossistemas aquáticos e é um fenômeno de efeitos complexos, caracterizado pela aceleração da produção biológica em rios, lagos e represas, devido ao aumento do nível de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (FANG et al., 2011). As florações de algas e cianobactérias provocam alterações de cor, gosto e odor na água, e se foram produtoras de toxinas, causam toxicidade na biota aquática, podendo levar à morte componentes diversos da cadeia alimentar, além de estimular e acelerar o desenvolvimento de tumores cancerígenos em humanos.

As cianotoxinas podem se bioacumular nos tecidos de peixes destinados ao consumo humano, afetando o homem e causando graves problemas de saúde pública (MATTHIENSEN et al., 1999; HITZFELD et al., 2000; FREITAS et al., 2008).

As florações de algas e cianobactérias se manifestam como densas massas verdes nas camadas subsuperficiais do espelho de água e causa sombreamento nas camadas inferiores. Em consequência, a falta de oxigenação na coluna de água causa a substituição e predominância dos organismos anaeróbios sobre os aeróbios passando, predominando neste caso os processos de fermentação e putrefação, com desprendimento de gases que causam mau cheiro e formação de substâncias tóxicas (KOTTA et al., 2009; Haijun WANG, Hongzhu WANG, 2009; GOLUBIC et al., 2010; FERREIRA et al., 2011).

As florações de algas e cianobactérias podem causar diversos efeitos negativos na água destinada a abastecimento público, podendo comprometer a qualidade da água a ser tratada e comprometendo o tratamento ao ocasionar problemas operacionais nas várias etapas do processo de tratamento, dentre eles se destacam: redução da eficiência da operação de decantação; redução da duração das carreiras de filtração e consequente aumento no consumo da água na lavagem dos filtros, elevação da demanda de cloro na desinfecção com maior possibilidade de formação de trihalometanos (THM), ocasionando maiores riscos à saúde humana e diminuindo assim a produção efetiva da estação de tratamento. Esses problemas elevam o custo de produção da água e aumentam a necessidade do monitoramento da qualidade da água com maior frequência e maior número de pontos do sistema (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; MÜLLER et al., 2010; VIANA-VERONEZI et al., 2009).

3.2 CIANOACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

As cianobactérias são organismos procariontes, fotossintetizantes, com formas unicelulares de elevada tolerância e capacidade de sobreviver em situações adversas para a maioria dos outros organismos vivos. Flexíveis a adaptações, bioquímicas, fisiológicas e genéticas, caracterizando assim a sua permanência na superfície do planeta.

No Brasil os principais gêneros formadores de florações são *Microcystis*, *Anabaena*, *Cylindrospermopsis*, *Synechocystis*, *Aphanizomenum*, *Lingbya*, *Oscillatoria*, *Phormidium* e *Schizothrix* (CEBALLOS et al., 2006). Alguns gêneros de cianobactérias possuem espécies potencialmente produtoras de toxinas. Segundo Chorus e Bartram (1999) as intoxicações humanas por toxinas de cianobactérias podem ocasionar problemas hepáticos (hepatotoxinas), neurológicos (neurotoxinas), dermatites (dermatotoxinas) e reações citotóxicas (citotoxinas).

Dentre essas toxinas destacam-se as hepatotoxinas, responsáveis pela maioria das intoxicações conhecidas até hoje, causadas por cianobactérias. As

toxinas já caracterizadas desse grupo são as microcistinas, nodularinas e a cilindrospermopsina (CHORUS e BARTRAM, 1999). As hepatotoxinas apresentam ação mais lenta que as neurotoxinas, porém podem causar morte dependendo das condições da intoxicação. Dentre os efeitos nocivos à saúde estão gastroenterite, hepato-enterite, outras doenças do fígado, câncer, irritações na pele, problemas de visão, problemas respiratórios, convulsões e até a morte dependendo do tipo da toxina, da concentração e da via de contato (OSSWALD et al., 2007; WU et al., 2011). Devido a isso, países como Nova Zelândia, Reino Unido, China e Brasil estão traçando critérios e tem desenvolvido tecnologias para a eliminação desses poluentes em águas para abastecimento público (ZHONG et al., 2009).

Os sinais clínicos de intoxicação por hepatotoxinas em animais de laboratório são fraqueza, anorexia, vômito, extremidades do corpo frias, palidez e diarreia. As microcistinas e as nodularinas são reconhecidas como potentes promotoras de tumores hepáticos (CARMICHAEL, 2001). Estudos de Falconer (1991) demonstraram a aparição de tumores em camundongos após doses orais de microcistina.

A Organização Mundial de Saúde recomenda VMP de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina na água de consumo humano. Esse valor limite é adotado no Brasil através da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde que determina ainda que os mananciais destinados a abastecimento público devem ser monitorados mensalmente quando o número de células de cianobactérias por mL for menor ou igual a $10.000 \text{ cel.mL}^{-1}$ ou semanalmente quando for maior que $10.000 \text{ cel.mL}^{-1}$. A supracitada portaria recomenda ainda que sejam realizadas análises de saxitoxinas (STX) e cilindrospermopsinas cujos valores limites são de $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $15,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ de equivalentes de STX.L⁻¹ na água tratada, respectivamente (BRASIL, 2011). Ainda, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta a classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais e os tipos de usos, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, levando em consideração o número de células de cianobactérias como um parâmetro a ser avaliado (CONAMA, 2005).

A avaliação da toxicidade pode ser feita através de métodos químicos e de bioensaios. Para se quantificar as toxinas, em particular, quando estão presentes

em concentrações baixas são utilizados métodos químicos como a Cromatografia Líquida de Alta Precisão - HPLC (HUDDER et al., 2007, KURODA et al., 2007). Um método mais acessível para a detecção de toxinas é o Método de Imunoensaio Competitivo ELISA (ANTONIOU et al., 2005; MCELHINEY e LAWTON, 2005) no qual se pode usar tanto para determinação qualitativa como quantitativa.

No Brasil se observou forte associação entre a ocorrência de florações de cianobactérias no reservatório de Itaparica-BA, com a morte de 88 pessoas entre 200 intoxicadas devido ao consumo de água contaminada desse reservatório nos meses de março a abril de 1988 (TEIXEIRA et al., 1993). Em 1996, 126 pacientes renais crônicos, em uma unidade de hemodiálise, depois de submetidos a sessões de hemodiálise em Caruaru-PE, apresentaram sintomas de neurotoxicidade e hepatotoxicidade subaguda após de receber água com cianotoxinas. Dos 126 pacientes, 60 vieram a falecer. Segundo Secretaria da Saúde do Estado, a clínica recebia água sem tratamento completo e usualmente era feita a cloração no próprio caminhão tanque utilizado para transportar a água, em períodos de falha no abastecimento (POURIA et al., 1998).

A microcistina é produzida por cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nostoc* e *Planktothrix*. Caracteriza-se como um heptapeptídeo cíclico de massa molar entre 800-1100 g.mol⁻¹ e apresenta a seguinte estrutura molecular, mostrada na Figura 1: ciclo – (D-alanina¹ – X² – D-MeAsp³ – Z⁴ – Adda⁵ – D-glutamato⁶ – Mdha⁷); em que X e Z são os dois L-aminoácidos variáveis, D-MeAsp³ é D-eritro-ácido metilaspártico, o aminoácido Adda⁵ é ácido-3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico e Mdha⁷ é Nmetildeidroalanina (SIVONEN e JONES, 1999).

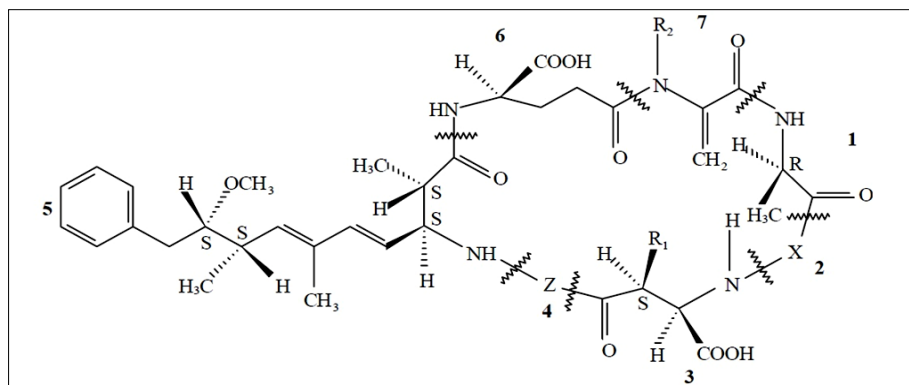


Figura 1. Estrutura molecular geral da microcistina. Fonte: MÜLLER, 2008.

A nomenclatura das microcistinas foi proposta por Carmichael et al. (1988) e inicialmente apenas as variações qualitativas observadas em seus dois L-aminoácidos foram usadas para designar as diferentes microcistinas, por exemplo, microcistina-LR (leucina-arginina); microcistina-RR (arginina-arginina); microcistina YA (tirosina-alanina). Atualmente é relatado que existam mais de 50 tipos de microcistinas nos diferentes graus de metilação dos aminoácidos bem como variáveis isoméricas no aminoácido Adda (RINEHART et al., 1994; FUNASA, 2003).

As microcistinas são estruturas muito estáveis em condições naturais e na ausência de luz podem ser lentamente degradadas em ambientes com alta temperatura e pH extremos. De acordo com Harada et al. (1996) em água com microcistinas, durante 10 semanas com pH 1, houve degradação de aproximadamente 90%, em 12 semanas, com pH 9, houve degradação semelhante. É importante lembrar que a elevadas temperaturas (fervura, por exemplo) de água contendo microcistinas não inativa sua toxicidade.

O tratamento convencional, realizado na maioria das ETA no Brasil e no mundo, não é eficiente para remover essas toxinas presentes na água, segundo relatado por diversos estudos (HIMBERG et al., 1989; CHOW et al., 1999; TEIXEIRA e ROSA, 2005; MÜLLER, 2008; WU et al., 2011). Por esse motivo é pertinente à procura por alternativas para o tratamento de águas destinadas a abastecimento público que se orientem à eliminação de microcontaminantes.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Tendo em vista a baixa eficiência dos processos convencionais utilizados, o uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) é cada vez maior em função da sua elevada eficiência na degradação de inúmeros poluentes orgânicos (MALATO et al., 2009).

Por definição, os POA são diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. O radical hidroxila é uma espécie de elevado poder oxidativo ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) que permite à completa

mineralização de inúmeras espécies químicas de grande impacto ambiental, podendo reagir através de três mecanismos distintos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição radicalar (SIMONSEN et al., 2010; RIZZO, 2011; PONTES e PINTO, 2011).

Nos POA o radical hidroxila pode ser gerado a temperatura ambiente, recorrendo-se a processos homogêneos ou heterogêneos, com ou sem radiação. Os sistemas heterogêneos são caracterizados por envolver o uso de catalisadores sólidos, como é o caso da fotocatalise heterogênea que utiliza o dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador (LEARY e WESTWOOD 2011; PELAEZ et al., 2011); enquanto os sistemas homogêneos envolvem o uso de oxidantes como ozônio, ferro e peróxido de hidrogênio (ABDESSALEM et al., 2010; KLAMERTH et al., 2011; NAVARRO et al., 2010; PONTES e PINTO, 2011). Pode-se verificar na Tabela 1 a classificação dos principais POA, quanto à fase (homogêneos ou heterogêneos) e à radiação (não irradiados ou irradiados).

Tabela 1. Classificação dos principais processos oxidativos avançados (POA).

PROCESSOS	NÃO IRRADIADOS	IRRADIADOS
Homogêneos	- Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) - Ozônio/ H_2O_2	- UV/ H_2O_2 - foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) - Ozônio/UV - Ozônio/UV/ H_2O_2
Heterogêneos	- Processos eletro-Fenton	- Fotocatalise heterogênea - Processos fotoeletroquímicos

3.4 UTILIZAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON COMO COAGULANTE

A reação de Fenton foi descoberta há cerca de 100 anos, porém a sua aplicação como um processo oxidativo para mineralização de compostos orgânicos tóxicos não foi utilizada até os anos de 1960. Largamente usado como agente

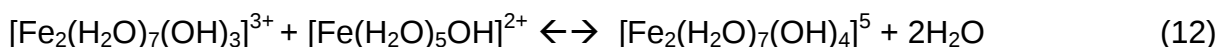
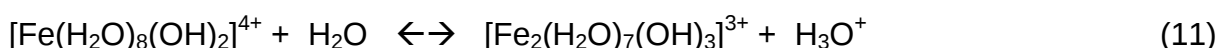
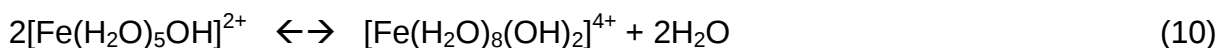
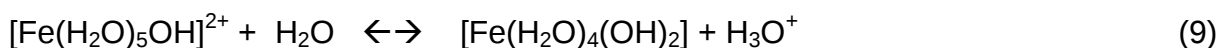
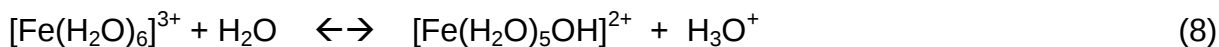
oxidante, pois durante a oxidação do ferro (Fe^{+2}) pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorre formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) de elevado poder oxidativo sobre numerosas substâncias orgânicas, gerando subprodutos simples como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (HUANG et al., 1993; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000; WU et al., 2011).

Nas equações de 1 a 7 estão apresentadas as reações que são envolvidas no processo (WALLING e KATO, 1971). A geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) envolve uma complexa sequência de reações e o processo pode ser resumido como a geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), conforme Equação 1.

A Equação 2 refere-se à oxidação dos poluentes orgânicos presentes na água ou efluente a partir do radical hidroxila formado. Os radicais hidroxila reagem tanto com o íon Fe^{2+} como com a matéria orgânica a ser oxidada e para manter o ciclo da reação, é requerido que o Fe^{3+} seja convertido novamente a íon Fe^{2+} , favorecendo assim o caminho da oxidação. O íon Fe^{3+} decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) seguindo um mecanismo radicalar que envolve os radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$).



Continuamente, efetiva-se o processo de coagulação, na qual é fundamentada pela formação de espécies hidrolisadas, conforme as equações de 8 a 12. (WALLING e KATO 1971; LIN e LO, 1997; WU et al., 2011).



Assim o íon Fe^{3+} formado na reação da Equação 1 reage com íons OH^- oriundos da redução do peróxido de hidrogênio e da dissociação da água e formam as espécies hidrolisadas de ferro (III), as quais encontram-se em equilíbrio com o precipitado de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), efetivando a coagulação. A coagulação, nesse caso, só é efetivada devido à geração dos complexos de hidróxido de ferro, como também à formação de oxi-hidróxidos após o ajuste de pH caso seja necessário, formando ou aumentando o tamanho dos flocos e facilitando a precipitação das partículas. Nesse caso, com a utilização de reagente de Fenton, as substâncias orgânicas refratárias são removidas em duas fases, tanto na oxidação como na coagulação conforme as reações mostradas nas Equações de 1 a 12 (WU et al., 2011).

Uma ampla variedade de aplicações do processo Fenton é relatada na literatura, como na remediação de diversos tipos de poluentes presentes em água e efluentes: remoção de microcistina-LR, microcistina-RR e ácidos húmicos da água (GAJDEK et al., 2001; BANDALA et al., 2004; ZHONG et al., 2009; WU et al., 2011), na minerização de microcistina-LR de águas residuais (FANG et al., 2011), no tratamento de águas residuais (LAU et al., 2001; KANG et al., 2002; MA e XIA, 2009), na diminuição da ecotoxicidade de efluentes industriais contaminados

(PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010), de lixiviados de aterros sanitários (DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; HERMOSILLA et al., 2009; GUO et al., 2010; GALEANO et al., 2011), de geosmina e 2-metilisoborneol (FREITAS, et al., 2008), na oxidação de corantes (MALIK e SAHA, 2003), na remoção de substâncias húmicas do chorume (WU et al., 2010), no tratamento de efluentes têxteis (KANG et al., 2002; KATSUMATA et al., 2010) e efluentes fenólicos (KAVITHA e PALANIVELU, 2004), e na remoção de intermediários farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (LI et al., 2012a).

Murray e Parsons (2004a, 2004b) trataram água de abastecimento rica em matéria orgânica natural (MON) proveniente da estação de tratamento de água de Albert, Yorkshire, no Reino Unido, utilizando reagente de Fenton (sulfato ferroso hepta-hidratado e peróxido de hidrogênio). Trabalho de De Julio et al. (2006) utilizando o reagente de Fenton com a finalidade de remoção de substâncias húmicas, obtiveram efluente de excelente qualidade, com cor aparente, turbidez e absorvância a 253,7 nm remanescentes menores ou iguais a 2 uH, 0,40 uT e 0,009 cm^{-1} , respectivamente, e ferro total residual $< 0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ e COD $< 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, realizando tratamento em ciclo completo, com ensaios de filtração em areia após flotação, confirmando que o reagente de Fenton pode ser usado tanto como agente oxidante como coagulante.

É importante considerar que a substituição do sulfato de alumínio (coagulante mais utilizado nas ETA do Brasil) pelo sulfato ferroso pode trazer benefícios quando se leva em consideração o residual de alumínio, pois o mesmo pode causar sérios problemas sérios para a saúde humana, pela bioacumulação no organismo podendo provocar fraturas por osteoporose, doença de Alzheimer, Parkinson, hiperatividade e dificuldade de aprendizado em crianças. O sulfato ferroso por sua vez além de não estar associado a qualquer problema de saúde em seres humanos tem sido empregado no combate à anemia. Outro ponto positivo é que o sulfato ferroso é um dos sais de ferro mais barato existente no mercado (DE JULIO, 2005).

De Julio (2005) enfatiza que o emprego do reagente de Fenton pode ser extremamente benéfico, pois não há possibilidade da formação dos subprodutos halogenados (trihalometanos) oriundos da pré-oxidação com o cloro, prejudiciais à saúde, pois são subprodutos carcinogênicos. Além disso, com o reagente de Fenton

é possível realizar a pré-oxidação e a coagulação (DE JULIO et al., 2006; LIANG e SINGER, 2003).

São escassos os trabalhos, principalmente no Brasil, onde o reagente de Fenton foi empregado na coagulação de água rica em matéria orgânica destinada ao abastecimento público. Alternativas como essa pode ser uma solução aos diversos problemas de tratabilidade da água, oferecendo simplicidade operacional e fazendo do processo Fenton uma boa alternativa ao tratamento de água destinada ao abastecimento público.

3.5 FILTRAÇÃO EM AREIA

A filtração consiste na remoção de partículas em suspensão e coloidais e de microrganismos presentes na água que escoam através de um meio poroso. É a combinação de processos físicos, químicos e, em alguns casos biológicos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Em decorrência da importância da filtração no processo de tratamento de água e na produção de água isenta de microrganismos patogênicos, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, estabelece que toda água para consumo humano, suprida por manancial superficial e distribuída por meio de canalização deve incluir tratamento por filtração (BRASIL, 2011).

A filtração é um processo imprescindível para a produção contínua e segura de água potável, e pode ser rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração. Durante a filtração é necessário levar em consideração além da taxa de filtração, as características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, e sua forma de operação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Segundo a NBR 12216/1992 (ABNT, 1992) a taxa de filtração para filtros rápidos deve ser determinada por meio de ensaios com filtro piloto com camada filtrante igual à dos filtros a serem construídos. Não sendo possível proceder a estes ensaios, a taxa de filtração máxima para filtro de camada simples é de $180 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e para filtro de camada dupla $360 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Em relação à filtração lenta, a filtração rápida exige maior controle operacional e pessoal mais qualificado para sua operação, por outro lado, permite tratar águas superficiais com maior quantidade de material dissolvido e em suspensão, muitas vezes encontrados mais próximos do centro de consumo (HELLER e PÁDUA, 2006).

Vale salientar que a filtração resulta da ação dos mecanismos de transporte, aderência e desprendimento e o mecanismo de transporte é caracterizado pela condução das partículas à superfície do material granular e posterior adesão por ação das forças superficiais. Quando essas forças de adesão são superadas, as partículas são desprendidas e seguem para outras camadas do filtro, aumentando sua concentração no efluente e assim comprometem a capacidade do meio filtrante em reter as impurezas, ocorrendo o transpasse (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.6 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

O processo de adsorção já era conhecido em torno de 2.000 a.C. segundo alguns manuscritos sânscritos e Hipócrates alertava sobre a importância da fervura e da filtração da água por carvão antes do seu consumo (WEBER, 1984). O primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratabilidade da água foi por volta de 1910 na Inglaterra, com a instalação de um filtro de carvão ativado a base de lignita visando remoção de subprodutos do cloro na água. Por volta do ano de 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos utilizaram a filtração em carvão ativado em suas instalações de tratamento de água (MASSCHELEIN, 1992).

A adsorção em carvão ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

O carvão ativado pode ser preparado e utilizado de duas formas: em pó ou granular. O Carvão Ativado em Pó (CAP) é aplicado em suspensão na ETA,

antecedendo as unidades de filtração. Consiste de partículas com diâmetro máximo de 0,5 mm, e normalmente, sua aplicação é efetuada diretamente na água bruta ou na própria mistura rápida juntamente com o coagulante e demais produtos químicos (JAGUARIBE et al., 2005; MENDES, 2010). Nas ETA convencionais brasileiras o CAP é o mais utilizado, contudo no tratamento de água por filtração direta seu emprego é mais restrito, pois o excesso de material em suspensão que é causado pela sua adição do carvão ativado pode causar sobrecarga de sólidos nos filtros diminuindo as carreiras de filtração (SNOEYINK, 1990). O CAP pode ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETA já existentes sem a necessidade de adaptação e/ou construção de novas instalações, diferentemente do uso do Carvão Ativado Granular (CAG) que necessita adaptação da ETA e novas instalações (DONATI et al, 1994).

O CAG é utilizado em colunas, através das quais escoar a água filtrada, não havendo diferença em relação ao seu emprego quando comparada filtração direta às demais tecnologias de tratamento (SNOEYINK, 1990). O CAG possui tipicamente partículas com diâmetro na ordem de 0,5 mm a 2,00 mm, e podem ser utilizado em sistemas pós-filtros ou filtros adsorvedores (MENDES, 2010).

O tamanho efetivo das partículas do carvão é um fator muito importante para determinar a duração das carreiras de filtração e a sua escolha é feita com base na exigência de qualidade da água a ser tratada. Tendo em vista isso, é necessário conhecer com propriedade as características físicas e químicas do carvão que será usado, que estão diretamente relacionadas com a forma de processamento.

As principais características do carvão dependem da origem do material empregado, o qual pode ser vegetal, animal ou mineral. Predominantemente, empregam-se madeira, casca de coco, carvão betuminoso, osso, turfa e lignita. Uma vez definida a granulometria desejada à produção envolve basicamente a carbonização e ativação ou oxidação do material escolhido para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500 °C e 800 °C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 °C a 900°C (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Conforme Viana (2006), durante a ativação os agentes oxidantes

transformam as partes reativas da estrutura de carvão em CO e CO₂, criando novos poros.

Para fins de tratabilidade da água o processo mais utilizado é a ativação térmica, na qual o material bruto é carbonizado e obtendo-se um produto com aumento do volume dos poros em temperaturas entre 900 e 1100°C.

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados em função de seu diâmetro em macroporos (maiores que 50 nm), mesoporos (entre 2 a 50 nm) e microporos (menores que 2 nm). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsorviva de um determinado tipo de carvão são: o número de iodo, que expressa a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão sob condições específicas, expresso em mg.g⁻¹ (iodo/carvão ativado); o índice de azul de metileno, que é o parâmetro que fornece a mesoporosidade do carvão, expresso em mg.g⁻¹ (azul de metileno/carvão ativado) e a distribuição do tamanho e área superficial dos poros, geralmente expressa em m².g⁻¹ (poros/carvão). Acredita-se que as propriedades adsorventes do carvão sejam devidas à sua grande superfície específica, assim como à distribuição dos poros e à natureza dos óxidos de superfície.

A eficiência do carvão ativado também está relacionada com os grupos funcionais envolvidos e da característica da água a ser tratada, como a condutividade, pH, temperatura, carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos e clorofila-a. O pH muitas vezes tem um efeito significativo nas características da adsorção, pois para muitos poluentes da água, a capacidade adsorviva aumenta com o decréscimo do pH (SNOEYINK, 1990; MASSCHELEIN, 1992). Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas, portanto a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura, porém para períodos curtos de tempo, há maior probabilidade de adsorção dos compostos numa temperatura maior (SNOEYINK, 1990).

Os adsorvatos são retidos na superfície do adsorvente por várias forças químicas como ligações de hidrogênio e interação dipolo-dipolo. Como a reação é reversível as moléculas se acumulam na superfície do carvão até que a taxa de reação direta (adsorção) seja igual à taxa de reação reversa (dessorção). No

momento em que se estabelecem essas condições o equilíbrio é alcançado e não ocorrerá adsorção futura sendo necessária a substituição do carvão ativado por uma porção nova (SNOEYINK, 1990; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O processo de adsorção é iniciado quando o adsorvato é transportado até a camada limite de água que circunda a partícula adsorvente. O transporte ocorre por difusão, mistura turbulenta ou sedimentação. O adsorvato, em seguida, é transportado até a camada estacionária de água em volta da partícula adsorvente, passa através dos poros e finalmente é adsorvido (SNOEYINK, 1990).

O tamanho molecular e o tamanho da partícula adsorvente são características importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente determina o tempo requerido para o transporte pelos locais em que ocorre a adsorção. É importante atentar também para o tamanho dos poros que desempenha papel importante, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser equivalente ao tamanho dos poros, caso contrário, a molécula não consegue alcançar os sítios de adsorção, permanecendo livre em solução (SNOEYINK, 1990; DONATI et al., 1994; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Assim, para a adsorção da microcistina-LR por carvão ativado é importante considerar que é uma molécula de alta massa molar, agregada de aminoácidos complexos com características hidrofóbicas e propriedades em solução aquosa, consequentemente, a correta seleção do carvão ativado para remoção dessa toxina da água, antes de qualquer medida de adsorção, requer uma avaliação dessas duas propriedades, combinadas a um conhecimento detalhado das propriedades físicas do adsorvente e da sua superfície química (PENDLETON et al., 2001; HUANG et al., 2007).

Estudos de Donati et al. (1994) e Pendleton et al. (2001) relatam que o volume inicial e a superfície química dos microporos não influenciaram na quantidade de microcistina-LR adsorvida de uma solução aquosa, entretanto, para alcançar a remoção efetiva de microcistina-LR dessa solução aquosa, a combinação dos volumes de microporos secundários e dos mesoporos é o principal critério para a seleção do adsorvente.

Uma ampla variedade de aplicações do carvão ativado vem sendo relatadas na literatura, como na remoção de saxitoxina e microcistina de águas destinadas ao

abastecimento público (PENDLETON et al., 2001; ORR et al., 2004; HUANG et al., 2007; HO et al., 2011), na remoção de herbicidas de água com vários graus de dureza e alcalinidade (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2010; FONTECHA-CÁMARA et al., 2011), na remoção de fármacos e micropoluentes orgânicos (HERNÁNDEZ-LEAL et al., 2011; LI et al., 2012b), na recuperação de águas residuais para fins de reutilização, associada à filtração por membrana (KIM et al., 2009), na mineralização do arsênio e azul de metileno de água (SANDOVAL et al., 2011), na remediação do tricloroetileno associado à oxidação com peróxido de hidrogênio (OKAWA et al., 2007) e no tratamento de lixiviado de aterro sanitário associado ao processo Fenton (BU et al., 2010).

4 METODOLOGIA

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O sistema experimental foi montado e monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba localizada na cidade de Campina Grande, no estado da Paraíba.

O Fluxograma da Figura 2 apresenta as etapas desenvolvidas na pesquisa.

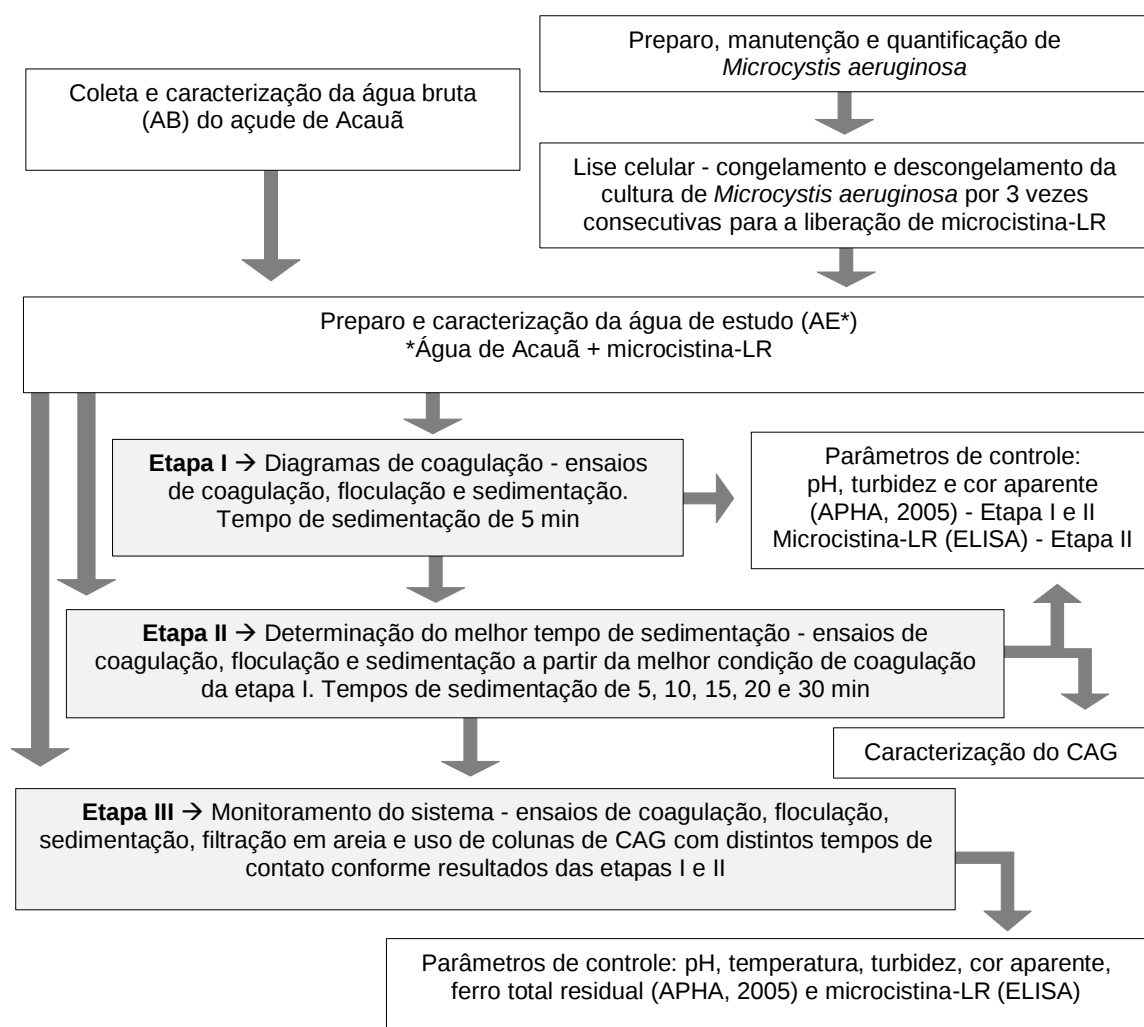


Figura 2. Fluxograma das etapas desenvolvidas na pesquisa.

4.2 PREPARO, MANUTENÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE *Microcystis aeruginosa*

O inóculo para a cultura em laboratório de *Microcystis aeruginosa* foi fornecido pelo Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira, da Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Botânica, a partir do isolamento de células coletadas no Reservatório do Rio Tietê/SP.

A cultura foi produzida nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) na sala de cultivo de algas (Figura 3).

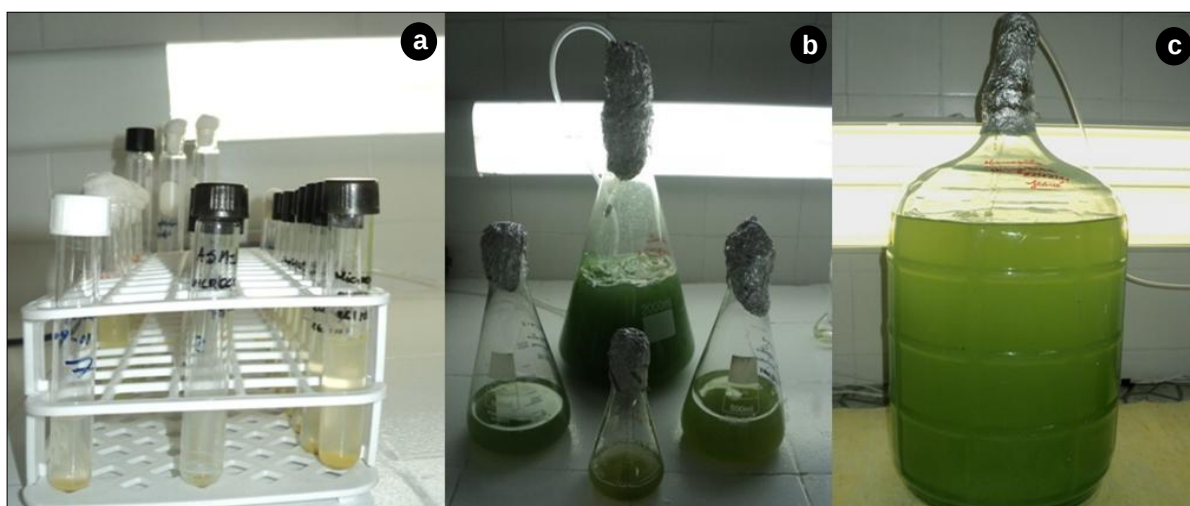


Figura 3. Cultivo da cepa de *Microcystis aeruginosa*.
(a) 1º repique; (b) 2º repique; (c) 3º e último repique.

As condições de cultivo incluíram uso do meio de cultura ASM-1 estéril, preparado com 13 sais orgânicos e inorgânicos que forneceram os nutrientes necessários para o crescimento microbiano a temperatura ambiente com fotoperíodo de 12 horas e intensidade luminosa fornecida por lâmpadas tubulares de 40 W e pH $8,0 \pm 0,1$.

O cultivo de *Microcystis aeruginosa* foi realizado inicialmente em tubos de ensaio de 20 mL (Figura 3a) sob agitação manual diária, incubado entre 15 e 18 dias após alcançar fase exponencial (10^6 cel.mL⁻¹) seguindo a proporção de 1:10 (1 mL da cultura e 10 mL do meio). Quando alcançada a fase exponencial, certa quantidade das células eram transferidas (repique) para volumes maiores em

erlenmeyers de 2 L (Figura 3b) e sequencialmente, após o período de incubação, para recipientes de vidro com capacidade de 16 L (Figura 3c). Todo o material antes de cada repique era esterilizado por radiação ultravioleta.

Para verificar o crescimento da *Microcystis aeruginosa* foram realizadas contagens de células em microscópio invertido (marca coleman NIB-100) com uso de amostras fixadas com lugol 1% (UTHERMÖHL, 1958). O tempo de sedimentação foi de três horas para cada centímetro de altura da câmara. Usando-se transectos horizontais e verticais, foram contados no mínimo 100 indivíduos das espécies dominantes.

4.3 EXTRAÇÃO DA MICROCISTINA-LR

4.3.1 Congelamento/Descongelo

Após a cultura atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de 10^6 cel.mL⁻¹, conforme descrito no item 4.2, a microcistina-LR foi extraída pelo método de congelamento/descongelo do cultivo por três vezes consecutivas, de modo que ocorresse a lise celular e subsequente a liberação das toxinas intracelulares para o meio de cultura (BROOKE et al., 2006; WANG et al., 2007).

Para cada lote (0,01; 002; 003; ...; n) e antes do procedimento de congelamento/descongelo foi realizada a contagem de *Microcystis aeruginosa*.

É importante verificar a densidade celular, pois o número de células está diretamente relacionado à concentração de microcistina intracelular. Braun e Bachofen (2004) relatam que a liberação das microcistinas de *Microcystis aeruginosa* obedece a um ritmo circadiano (período de aproximadamente 24 horas) e que as concentrações intracelulares das microcistinas por quota celular aumentam progressivamente em relação ao aumento da densidade populacional.

4.3.2 Quantificação de microcistina-LR com Kit ELISA

As análises de quantificação da microcistina-LR foram realizadas no Centro de Ciências Biológicas e da Saúde (CCBS) no Complexo Integrado de Pesquisa Três Marias da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) pelo método ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) com o Kit de placas (Figura 4) da marca Beacon Analytical Systems Inc, e os testes foram realizados em duplicatas.

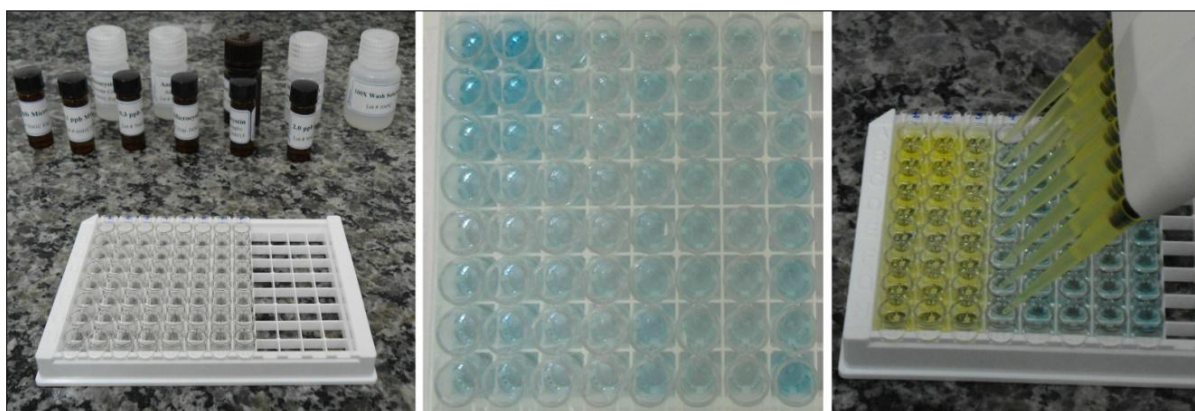


Figura 4. Kit de placas - ELISA (marca Beacon Analytical Systems Inc).

O método tem início com a incubação de uma amostra contendo o antígeno e conjugado composto do antígeno ligado a uma enzima. O antígeno ligado à enzima e a amostra (antígeno não ligado) competem pela ligação com os anticorpos. Ao fim da reação, a placa é lavada com uma solução de lavagem e somente a microcistina-LR que se ligou aos anticorpos permanece. A quantificação é feita através do desenvolvimento de cor após reação com um substrato específico e leitura sucessiva. O Kit ELISA de placa é quantitativo, com limite de detecção estimado pelo fabricante de $0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$ e tempo de execução de aproximadamente 90 min. A leitura da absorbância foi efetuada em leitora de placa TP-Reader (Thermo Plate).

As análises de microcistina-LR foram realizadas nas águas de estudo (AE), na água afluenta e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2), e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

4.4 COLETA DA ÁGUA BRUTA

A água bruta (AB) utilizada para constituição da água de estudo (AE) com a qual se realizaram os experimentos foi proveniente do Reservatório de Acauã (Açude Argemiro de Figueiredo) coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) de Itatuba/PB antes da pré-cloração. O ponto de captação da água para a ETA é localizada no rio Paraibinha a 3 m de profundidade e a escolha desse reservatório para estudo foi devido às condições eutróficas e os registros frequentes de florações de cianobactérias produtoras de microcistina-LR (MACEDO, 2009; LINS, 2011).

O açude de Acauã é localizado na bacia hidrográfica do médio rio Paraíba entre as latitudes 7°27,5'3"S e 7°28'31,4"S e as longitudes 35°35'52,6"W e 35°35'3,4"W. Formado a partir do barramento dos rios Paraíba e Paraibinha (Figura 5).



Figura 5. Mapa de localização do açude de Acauã - Paraíba - Brasil.

O reservatório de Acauã está localizado no curso médio do Rio Paraíba e possui área de 2.300 ha, 253.143.000 m³ de capacidade de acumulação e 40 m de profundidade no ponto mais profundo (IBGE, 2006). Segundo a Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESA) é o quarto maior reservatório do estado da Paraíba, cuja área abrange as zonas rurais dos municípios de Aroeiras, Natuba e Itatuba.

4.5 ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA (AB)

Após coleta a água bruta (AB) foi transportada em bombonas de plástico para EXTRABES e armazenada em caixa de fibra de vidro com capacidade de 500 L, não exposta à luz solar, em temperatura ambiente. Realizou-se caracterização da água bruta para os parâmetros pH, temperatura, alcalinidade total, dureza total, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, clorofila-a e condutividade, conforme métodos preconizados por APHA (2005), exceto clorofila-a que seguiu o método de Jones (1979), mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros analisados na caracterização da água bruta e da água de estudo e métodos utilizados.

PARÂMETROS ANALISADOS	MÉTODOS
pH	4500 - B
Temperatura (°C)	2550 - A
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2320 - B
Dureza total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2340 - C
Turbidez (uT)	2130 - B
Cor aparente (uH)	2120 - C
Cor verdadeira (uH)	2120 - C
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	2510 - B
Clorofila-a	Metanol

As medições de pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, clorofila-a e condutividade foram realizadas com os seguintes equipamentos: pHmetro (Tecnal Tec 3MP), turbidímetro (DLT-WV), espectrofotômetro (Femto 700 Plus) e condutivímetro (mCA 150P), respectivamente.

4.6 PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO

Para a preparação da água de estudo (AE) foi necessário quantificar a microcistina-LR na suspensão de células lisadas utilizando-se Kit ELISA da marca Beacon, conforme descrito no item 4.3.2. Com base nos resultados dessa quantificação verificou-se que a média dos lotes de extrato de microcistina-LR após a lise foi de $1050 \mu\text{g.L}^{-1}$. Com isto, determinou-se que 20 mL.L^{-1} (20 mL de extrato de microcistina-LR + 1 L de água bruta) corresponderiam à concentração de aproximadamente de $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR. A concentração na ordem de $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi escolhida por representar uma situação extrema de águas naturais contaminadas por cianotoxinas (CHOW et al., 1999; JURCZAK et al., 2005; BROOKE et al., 2006).

Realizou-se caracterização da água de estudo para os parâmetros pH, temperatura, alcalinidade total, dureza total, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, clorofila-a e condutividade, conforme métodos preconizados por APHA (2005), exceto clorofila-a que seguiu o método de Jones (1979). A Tabela 2 é observada no item 4.5.

4.7 ETAPA I - DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Nessa etapa foram realizados ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para definição da melhor condição de coagulação através da construção de diagramas de coagulação.

Os experimentos foram realizados com um equipamento de *Jar Test*, da marca PoliControl®, apto para fornecer gradientes de velocidade máximos de 1000 s^{-1} . Os parâmetros de controle utilizados nos ensaios desta etapa são descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de controle utilizados nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação - Etapa I.

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de Mistura rápida (T_{mr})	10 s
Gradiente médio de mistura rápida (G_{mr})	1000 s^{-1}
Tempo de floculação (T_f)	20 min
Gradiente médio de floculação (G_{mf})	30 s^{-1}
Velocidade de sedimentação (V_s)	$1,40 \text{ cm.min}^{-1}$

Para o emprego do reagente de Fenton foi seguida a metodologia definida por De Julio et al. (2009): para cada jarro do *Jar Test*, dosa-se o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 e coleta-se uma amostra para a leitura do pH. Esperou-se o tempo de 1 min e 30 s (tempo contado a partir da adição do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2). O gradiente de velocidade médio após a adição do reagente de Fenton foi o mesmo usado na mistura rápida e igual a 1000 s^{-1} . Imediatamente e antes de se adicionar o agente alcalinizante ou acidificante, contou-se o tempo de mistura rápida (10 s). Por fim, após a adição do alcalinizante ou acidificante foi coletada outra amostra para a leitura do pH de coagulação. Esperou-se o tempo de floculação (20 min) e o tempo de sedimentação (5 min) e foi coletada uma amostra para leitura de pH, turbidez e cor aparente remanescentes da água decantada.

Para a construção dos diagramas de coagulação, os ensaios foram realizados com pH de coagulação de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. Vale salientar que a dosagem de H_2O_2 usada foi três vezes (3X) o requerido na estequiometria (3E) da reação do reagente de Fenton (Equação 13), para que sempre houvesse H_2O_2 em excesso e aumentar a eficiência no processo.



Exemplificando, sabe-se que 1 mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possui massa de 278,02 g, correspondendo a uma massa de Fe^{+2} de 55,85 g. De acordo com a Equação (13), tem-se que 1 mol de Fe^{+2} reage com 1 mol de H_2O_2 (sendo a relação de 34,01/55,85). Sendo assim, uma dosagem de 5 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ corresponde a 1 mg.L^{-1} Fe^{+2} ($5 \text{ mg.L}^{-1} \times 55,85 \text{ g.mol}^{-1} / 278,02 \text{ g.mol}^{-1}$), cuja estequiometria estabelece uma dosagem de $0,609 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 ($1 \text{ mg.L}^{-1} \times 34,01 \text{ g.mol}^{-1} / 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$). Para a dosagem com a estequiometria (3E), tem-se $1,83 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 ($3 \times 0,609 \text{ mg.L}^{-1}$). Seguiu-se o mesmo raciocínio para as outras dosagens do reagente de Fenton. Após a adição do reagente de Fenton, optou-se utilizar o pH o mais próximo possível do pH natural da água.

Os diagramas de coagulação foram construídos para as variáveis turbidez remanescente e cor aparente remanescente em função da dosagem do reagente de Fenton e pH de coagulação, utilizando o software Minitab 14 para a construção gráfica. As dosagens do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 utilizadas para a construção dos diagramas de coagulação são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Dosagens do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 para a construção dos diagramas de coagulação.

DOSAGEM DO SULFATO FERROSO (mg.L^{-1})	DOSAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (mg.L^{-1})
5	1,83
10	3,76
15	5,50
20	7,34
30	11,0
40	14,70
50	18,35
60	22,00
70	25,70
80	29,36
90	33,00
100	36,70

A solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (sulfato ferroso P.A., VETEC) foi preparada com concentração de 1% (que corresponde a 10.000 mg.L^{-1}) e a de H_2O_2 (peróxido de

hidrogênio P.A., VETEC) com concentração de 2000 mg.L⁻¹. Para ajustar o pH de coagulação foram usadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N e ácido clorídrico (HCl) 0,1 N.

4.8 ETAPA II - DEFINIÇÃO DO MELHOR TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

A finalidade dessa etapa foi determinar o melhor tempo de sedimentação a partir dos melhores resultados obtidos na etapa I (melhor dosagem do reagente de Fenton e melhor pH de coagulação). Utilizaram-se para isto tempos de sedimentação de 5, 10, 15, 20 e 30 min e os parâmetros analisados foram os mesmos da etapa I, com exceção da análise de microcistina-LR.

Os parâmetros de controle do *Jar Test* foram os mesmos da etapa I, porém os ensaios foram realizados com cinco velocidades de sedimentação diferentes, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de controle utilizados nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação - Etapa II.

PARÂMETROS	VALOR
Tempo de Mistura rápida (T_{mr})	10 s
Gradiente médio de mistura rápida (G_{mr})	1000 s ⁻¹
Tempo de floculação (T_f)	20 min
Gradiente médio de floculação (G_{mf})	30 s ⁻¹
Velocidades de sedimentação (V_s)	1,40 cm.min ⁻¹
	0,70 cm.min ⁻¹
	0,47 cm.min ⁻¹
	0,35 cm.min ⁻¹
	0,23 cm.min ⁻¹

Com o objetivo de obter reprodutibilidade dos resultados, os experimentos foram realizados com 6 repetições para cada velocidade de sedimentação. Utilizou-se comparação múltipla das médias através da análise de variância (ANOVA - fator

único) e aplicação do método GT2, procedimento gráfico para a comparação simultânea das médias (SOKAL e ROHLF, 1981). Com relação à ANOVA, a hipótese nula (H_0) foi a não existência de diferenças significativas entre as médias, ou seja, se o valor da probabilidade calculada (p) for menor que 0,05 (p_0) rejeita-se H_0 ; caso contrário se aceita H_0 .

4.9 ETAPA III - ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA E USO DE COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

A finalidade dessa etapa foi avaliar a eficiência da adsorção em colunas de carvão ativado granular para dois tempos de contato na remoção de microcistina-LR. Para isto, foi montado um sistema experimental de bancada, monitorado durante 4 dias (96 horas).

A coagulação, floculação e sedimentação foram realizadas de acordo com os resultados obtidos nas etapas I e II. Os parâmetros analisados foram os mesmos, com exceção do monitoramento de Ferro total residual (mgFe.L^{-1}) [APHA, 2005 (método 3111 - B)] que foi monitorado na água de estudo, na água afluente e efluente dos filtros de areia e na água efluente das colunas de CAG.

4.9.1 Descrição geral do sistema experimental

O sistema experimental (Figura 6) foi composto pelo equipamento de *Jar Test* (coagulação, floculação e sedimentação), um balde de 20 L (reservatório para a água decantada proveniente do *Jar Test*), duas bombas peristálticas (para controle da vazão do sistema), dois filtros de areia (FA1 e FA2), e duas colunas de carvão ativado granular com tempos de contato distintos (CC1 e CC2).

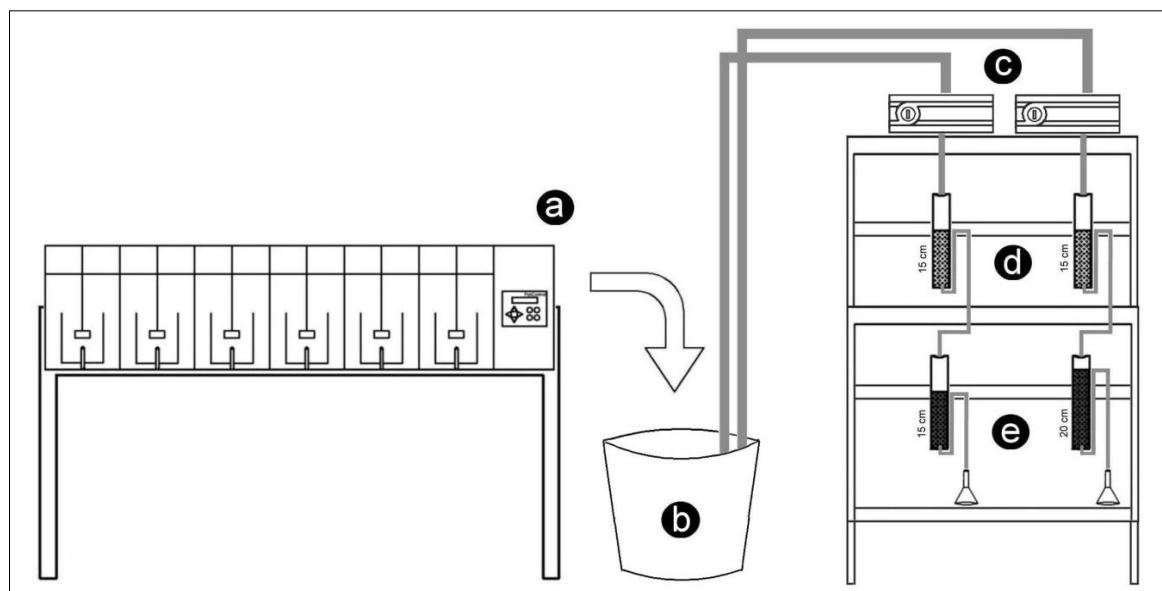


Figura 6. Esquema do sistema experimental.

(a) equipamento de *Jar Test*; (b) reservatório com água decantada; (c) bombas peristálticas; (d) filtros de areia (FA1 + FA2); (e) colunas de carvão ativado granular (CC1 + CC2).

4.9.2 Descrição dos filtros e filtração em areia

Os filtros de areia (Figura 6d) foram montados em tubos de PVC com altura de 25 cm, diâmetro interno de 21 mm e altura útil de meio filtrante de 15 cm. Na parte inferior de cada filtro foi fixado um *cap* acoplado a um tubo com diâmetro interno de 5 mm e uma tela de latão de acordo com a granulometria da areia. A granulometria da areia utilizada foi de 0,42 a 0,6 mm. Com auxílio de bombas peristálticas (Figura 6c), fixou-se a vazão para cada filtro de areia em 2 L.h^{-1} , correspondendo à taxa de filtração de $138,6 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Vale salientar que o uso das bombas peristálticas para recalque da água decantada para os filtros de areia pode romper os flocos formados e prejudicar o processo, porém foram utilizadas para manter um controle maior da vazão.

Os filtros de areia foram operados submersos com o objetivo de manter a pressão necessária para produzir melhores resultados em termos da qualidade da água filtrada, não mantendo pressão negativa e as coletas foram realizadas na altura de 15 cm dos filtros. As retrolavagens dos filtros foram realizadas quando havia perda de carga equivalente a 20%, utilizando água da torneira e os efluentes dos

filtros de areia (EFA1 e EFA2) só voltavam a alimentar as colunas de CAG (CC1 e CC2) quando o residual de cloro livre era eliminado após lavagem com água destilada, para evitar problemas no processo adsortivo.

4.9.3 Caracterização do Carvão Ativado Granular

O CAG usado foi produzido a partir da casca de coco do dendê, processado pela Carbonmar Com. e Ind. de carvão ativado Ltda, empresa localizada na Bahia. As especificações do CAG estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Características do carvão ativado granular (CAG).

CARACTERÍSTICAS	VALOR
Número de iodo	Min. 900 mg.g ⁻¹
Densidade Aparente	Min. 0,45 - 0,55 ± 0,05 g.cm ⁻³
Dureza	Min. 95%
Abrasão	Min. 85%
Cinzas	Max. 10%
Granulometria	12x40 mesh (1,40 - 0,42 mm)
Umidade ao embalar	Max. 3%

O CAG foi caracterizado no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), através das técnicas PCZ e BET. Os resultados da caracterização de pH_{pcz}, densidade (g.cm⁻³), superfície específica BET (m².g⁻¹), volume de microporos (cm³.g⁻¹), área de microporos (m².g⁻¹), tamanho médio dos microporos (Å), volume total de poros (cm³.g⁻¹), diâmetro máximo dos poros (Å) e diâmetro médio dos poros (Å) são mostrados no Apêndice A (Tabela A). O Espectro de Infravermelho (FTIR) para verificar os grupos funcionais e o gráfico de pH_{pcz} do carvão ativado granular são mostrados nos Apêndices B e C (Figuras A e B).

4.9.4 Descrição das colunas de Carvão Ativado Granular

As colunas de CAG (Figura 6e) foram construídas da mesma forma que os filtros de areia. Foram utilizados tubos de PVC com diâmetro interno de 21 mm e altura útil de CAG de 15 cm e 20 cm. A vazão fixada para cada coluna de CAG foi de 2 L.h⁻¹ e as coletas foram realizadas na altura de 20 cm. Todos os procedimentos efetuados para a construção e preparação das colunas de carvão ativado granular seguiram as normas da ASTM D.6586-03 e D.3922-89. As características do CAG e das colunas de CAG utilizados no sistema experimental estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Características do CAG e das colunas utilizados no sistema experimental - Etapa III.

CARACTERÍSTICAS	COLUNA 1 (CC1)	COLUNA 2 (CC2)
Granulometria (mm)	1,40 - 0,42	1,40 - 0,42
Volume da coluna (mL)	52,0	69,0
Massa (g)	30,5	40,9
Altura (cm)	15,0	20,0
Volume de vazio da coluna (mL)	23,0	29,0
Tempo de contato teórico (s)	41,0	52,0

Com o objetivo de verificar a concentração de microcistina-LR por massa de carvão ativado granular (q_e), realizou-se a relação expressa na Equação 14.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} Q \times t \quad (14)$$

Onde:

q_e : concentração de microcistina-LR por massa de carvão ativado granular ($\mu\text{g.g}^{-1}$);
 C_i : concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g.L}^{-1}$); C_f : valor máximo permitido (VMP) pela portaria 2914/2011 ($\mu\text{g.L}^{-1}$); Q : vazão (L.h^{-1}); t : tempo referente à concentração maior que o VMP; m : massa do carvão ativado granular (g).

Com base nos valores de adsorção, calculou-se a taxa de uso (TU) do CAG conforme Equação 15:

$$TU = \frac{(C_i - C_f)}{q_e} \quad (15)$$

Onde:

TU: taxa de uso do CAG; C_i : concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g.L}^{-1}$); C_f : valor máximo permitido (VMP) pela portaria 2914/2011 ($\mu\text{g.L}^{-1}$); q_e : concentração de microcistina-LR por massa de carvão ativado granular ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

4.9.5 Tratamento estatístico dos dados

Os dados obtidos durante o monitoramento do sistema experimental foram tratados com ferramentas estatísticas, tais como a estatística descritiva, com o auxílio do software Minitab 14 através de gráficos *Box Plot*. Para os parâmetros físicos e químicos, realizou-se comparação múltipla das médias através de análise de variância (ANOVA), uma vez que os dados apresentaram distribuição normal. A hipótese nula (H_0) foi a não existência de diferenças significativas entre as médias, ou seja, se o valor da probabilidade calculada (p) for menor que 0,05 (p_0) rejeita-se H_0 ; caso contrário se aceita H_0 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E DA ÁGUA DE ESTUDO

A Tabela 8 mostra os resultados dos parâmetros analisados na água bruta (AB) e da água de Estudo (AE). Para a realização dos ensaios foram realizadas 5 coletas durante os meses de maio e junho de 2012 e foram produzidas 9 águas de estudo durante as três etapas do trabalho.

Tabela 8. Caracterização da água bruta (n=5) e água de estudo (n=9) durante as etapas I, II e III.

CARACTERIZAÇÃO		PARÂMETROS									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ÁGUA BRUTA (AB)	21/05	7,9	26,0	4,9	75	11	95,4	230,0	7,8	940	ND
	31/05	7,9	25,6	4,5	77	12	94,5	230,0	6,3	945	ND
	18/06	8,0	25,8	4,4	75	11	93,5	235,0	5,0	979	ND
	20/06	8,1	26,0	4,0	75	12	94,3	232,5	5,4	979	ND
	22/06	8,1	25,6	4,5	80	12	95,4	235,0	7,9	979	ND
ÁGUA DE ESTUDO (AE)	21/05	7,9	25,7	6,0	109	26	96,3	230,0	18,4	1045	18,76
	23/05	7,9	26,0	5,7	109	26	95,3	235,0	19,2	1056	19,32
	31/05	8,0	26,2	5,9	115	26	96,8	230,0	19,3	1001	17,06
	01/06	8,2	25,8	5,8	115	26	95,0	235,0	15,2	989	18,92
	18/06	8,1	25,4	6,0	111	26	96,8	232,5	15,1	984	20,09
	19/05	8,0	26,0	5,3	107	22	93,5	235,0	15,3	1004	18,41
	20/05	8,2	25,3	5,8	111	22	91,0	230,0	19,4	987	18,67
	21/06	8,1	26,4	5,7	107	26	96,8	230,0	15,4	990	18,66
	22/06	8,3	25,6	5,7	111	26	93,5	235,0	17,5	999	19,01
MÉDIA	AB	8,0	25,8	4,5	76	12	94,6	232,5	6,5	965	-
	AE	8,1	25,8	5,8	111	25	95,0	232,5	17,2	1006	18,77
DESVIO-PADRÃO	AB	0,09	0,20	0,31	2,19	0,54	0,80	2,50	1,32	20,16	-
	AE	0,13	0,36	0,19	2,96	1,76	2,00	2,50	1,96	26,19	0,80
CV_p (%)	AB	1,12	0,77	6,89	2,88	4,50	0,84	1,07	20,30	2,09	-
	AE	1,60	1,40	3,27	2,66	7,04	2,10	1,07	11,40	2,60	4,26

(1) pH; (2) temperatura (°C); (3) turbidez (uT); (4) cor aparente (uH); (5) cor verdadeira (uH); (6) alcalinidade total (mgCaCO₃.L⁻¹); (7) dureza total (mgCaCO₃.L⁻¹); (8) clorofila-a (µg.L⁻¹); (9) condutividade (µS.cm⁻¹); (10) concentração de microcistina-LR (µg.L⁻¹), (ND) não detectado pelo método.

Observando os dados da Tabela 8, para a água bruta (AB) é notória a flutuação dos valores para clorofila-a e cor verdadeira, apresentando coeficientes de variação de Pearson (CV_p) mais pronunciados que os outros parâmetros analisados; 20,30% e 4,50%; respectivamente. Os valores do CV_p para os outros parâmetros foram inferiores, apresentando menor grau de dispersão, ou seja, um conjunto de dados mais homogêneo. O CV_p (razão entre o desvio-padrão e a média) é uma medida de dispersão relativa, ao contrário do desvio-padrão, que é uma medida de dispersão absoluta, além disso, o desvio-padrão é expresso na mesma unidade dos dados, não sendo possível aplicá-lo na comparação de duas ou mais séries de valores expressas em unidades diferentes.

Para a água de estudo (AE) é notória a flutuação dos valores para clorofila-a (11,40%) e cor verdadeira (7,04%), a qual houve maiores flutuações quando comparados ao coeficiente de variação dos outros parâmetros analisados.

Verifica-se que tanto para a água bruta (AB) como para a água de estudo (AE) os valores para alcalinidade total foram elevados e próximos a $95 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ o que era esperado, tendo em vista que as águas da região apresentarem tal característica associada à geologia da região, conforme relatado em trabalhos de Macedo (2009) e Amorim (2010).

Observa-se que para a água bruta (AB), nas coletas realizadas entre as datas de 21/05 e 22/06 a concentração de microcistina-LR foi abaixo do limite de detecção do método. Para a água de estudo (AE) a média de concentração de microcistina-LR foi de $18,77 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, com coeficiente de variação de Pearson (CV_p) de 4,26%.

5.2 ETAPA I - DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

As dosagens testadas do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 e o pH verificado após adicionar o reagente de Fenton são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Dosagem do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 e pH verificado após adicionar o reagente de Fenton - Etapa I.

DOSAGEM DO SULFATO FERROSO (mg.L^{-1})	DOSAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (mg.L^{-1})	pH*
5	1,83	7,9
10	3,76	7,9
15	5,50	7,8
20	7,34	7,7
30	11,0	7,6
40	14,70	7,5
50	18,35	7,3
60	22,00	7,3
70	25,70	7,2
80	29,36	7,1
90	33,00	7,1
100	36,70	7,0

*pH verificado após adicionar o reagente de Fenton.

Foi importante verificar o pH após a adição do reagente de Fenton, pois com o aumento da concentração do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 houve uma diminuição considerável do pH da água de estudo, sendo necessário o monitoramento para se ter o controle do pH de coagulação requerido na construção dos diagramas de coagulação.

O diagrama de coagulação representativo para turbidez remanescente é apresentado na Figura 7. O mesmo foi realizado com água do açude de Acauã com adição de aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de extrato bruto de microcistina-LR. A média do valor de turbidez (antes de qualquer tratamento) foi de 5,8 uT.

Para esta etapa foram realizados 84 ensaios de *Jar Test* utilizando o reagente de Fenton no processo de coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min ($V_s = 1,4 \text{ cm.min}^{-1}$).

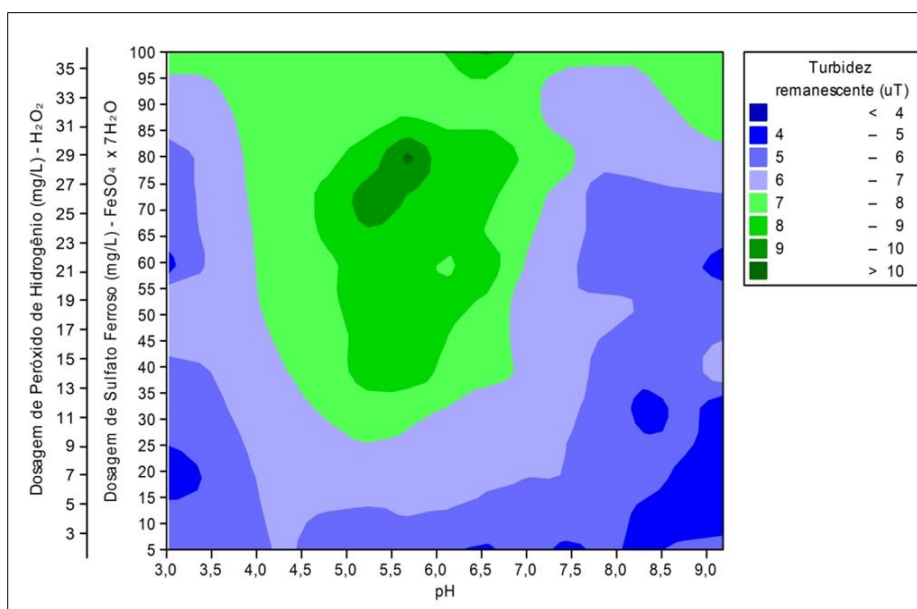


Figura 7. Diagrama de coagulação para turbidez remanescente (uT), com água de estudo contendo aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR, utilizando o reagente de Fenton na coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min. Turbidez inicial: 5,8 uT.

Observa-se na Figura 7 que as melhores remoções de turbidez foram na ordem de 30% e ocorreram de forma mais expressiva na faixa de pH de coagulação entre 8,0 e 9,0, apresentando como melhores dosagens valores entre 5 mg.L^{-1} e 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Outras remoções relativamente expressivas ocorreram para as dosagens de 30 a 35 mg.L^{-1} e 15 a 25 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com faixa de pH de coagulação entre 8,2 e 8,6 e 3,0 a 3,4; as quais apresentam percentuais de remoção de 28% e 25%, respectivamente. Observa-se que houve remoções pontuais como para a dosagem de 60 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e pH de coagulação de 9,0; 60 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 3,0; $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH de coagulação de 6,5 e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH de coagulação de 7,5; as quais apresentaram percentuais de remoção em torno de 28%.

Vale salientar que houve aumento de turbidez para algumas regiões do diagrama de coagulação, principalmente quando se utilizou altas concentrações do reagente de Fenton, como por exemplo, para as dosagens de 70 a 80 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na faixa de pH de coagulação de 5,0 a 6,0, as quais apresentaram aumento no valor da turbidez em torno de 38%. Observa-se um aumento de turbidez entre as dosagens de 25 a 100 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na faixa de pH de coagulação entre 4,0 a 7,0, as quais apresentaram aumento de turbidez em torno de 42%. Conforme trabalho de Heller e Pádua (2006), nem sempre o aumento do coagulante

garante melhoria no processo de coagulação. Além de representar desperdício e gastos a sobredosagem pode reduzir a reversão de carga superficial das impurezas levando à reestabilização e comprometimento da eficiência do processo.

O diagrama de coagulação representativo para cor aparente remanescente é apresentado na Figura 8. O diagrama de coagulação foi realizado com água do açude de Acauã com adição de aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de extrato bruto de microcistina-LR. A média do valor de cor aparente (antes de qualquer tratamento) foi de 111 uH.

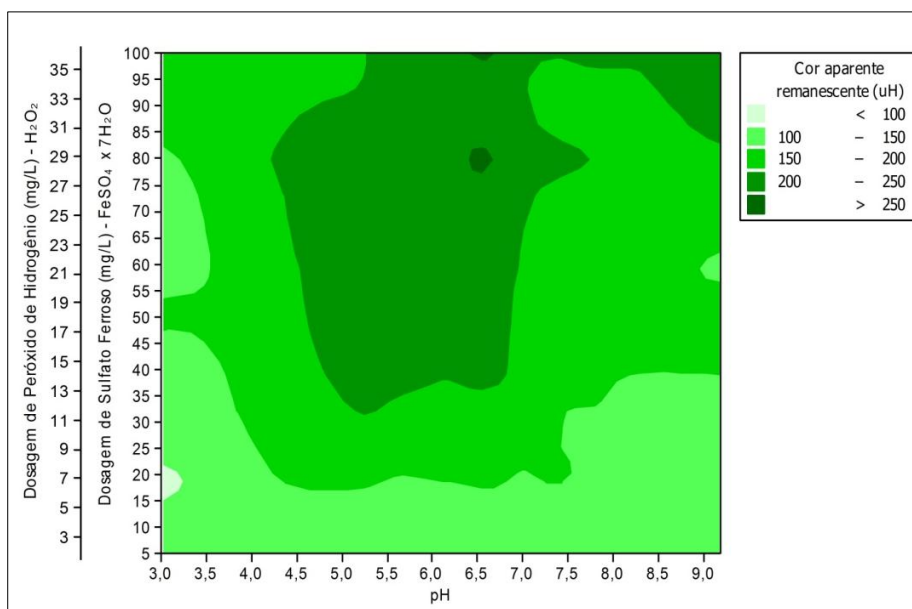


Figura 8. Diagrama de coagulação para cor aparente remanescente (uH), com água de estudo contendo aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR, utilizando o reagente de Fenton na coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min. Cor aparente inicial: 111 uH.

Com base no diagrama de coagulação para cor aparente (Figura 8) e no gráfico de correlação em função de turbidez remanescente e cor aparente remanescente (Figura 9), observa-se que houve correlação entre os parâmetros analisados, tanto observando as regiões dos diagramas de coagulação como pelo coeficiente de correlação linear (R^2), igual a 0,83. Nesse sentido, as remoções de turbidez e cor aparente foram consideradas equivalentes, considerando percentuais iguais.

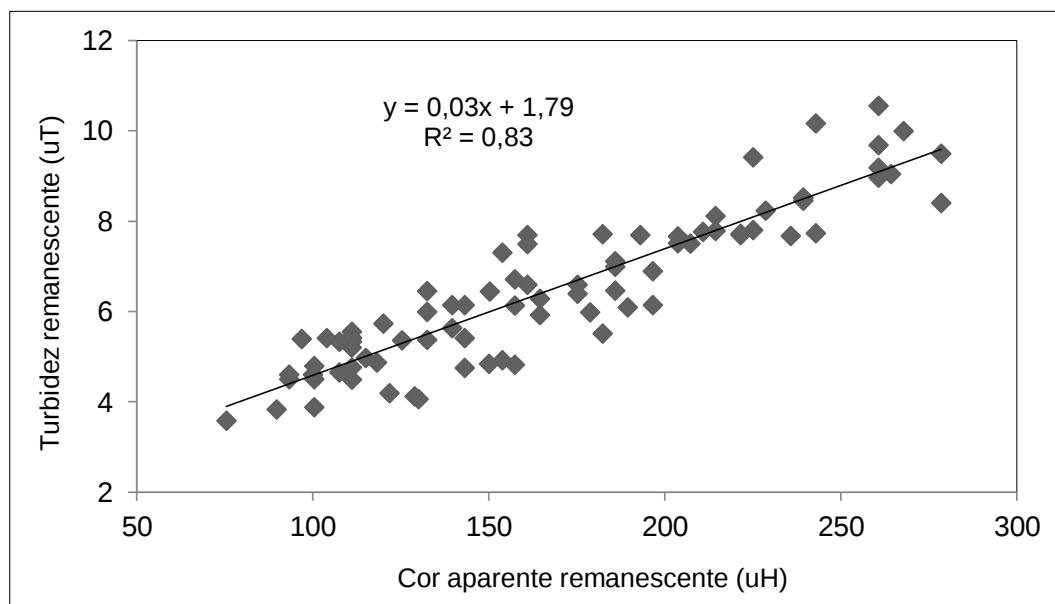


Figura 9. Correlação para turbidez remanescente (uT) e cor aparente remanescente (uH) - Etapa I.

Observa-se nas Figuras 7 e 8 que foram várias as regiões de melhor eficiência de remoção, tanto para remoção de turbidez como para remoção de cor aparente. Assim foi necessário repetir os ensaios para os melhores resultados, nas mesmas condições que foram realizados anteriormente, os quais corroboraram com o previsto, porém a eficiência de remoção para a dosagem de 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e pH de coagulação de 8,4 foi a mais expressiva, sendo o ponto selecionado (PS) para utilizar durante as etapas deste trabalho. Vale salientar que o PS foi escolhido também em função da questão econômica, ou seja, procurou-se selecionar a concentração mínima necessária de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 e pH de coagulação próximo ao pH da água de estudo.

De acordo com De Julio et al. (2006) o uso do reagente de Fenton na coagulação de água sintética com substâncias húmicas, não favoreceu a formação de flocos para valores de pH de coagulação acima de 7,0; porém a dosagem de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 correspondeu com a definida nesse trabalho, ou seja, 15 mg.L^{-1} e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. De Julio et al. (2009) também relatam que o uso de reagente de Fenton para remoção de cianobactérias e saxitoxinas foram satisfatórios em faixa maior de pH de coagulação, sendo a faixa entre 4,5 e 9,15. Também foram obtidos alguns pontos com dosagem de reagente de Fenton e valores de pH de coagulação baixos que conduziram a resultados satisfatórios de

turbidez remanescente caracterizando assim o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas.

5.3 ETAPA II - DETERMINAÇÃO DO MELHOR TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

A finalidade dessa etapa foi determinar o melhor tempo de sedimentação a partir da melhor dosagem do reagente de Fenton e melhor pH de coagulação definidos na etapa I. Os tempos de sedimentação verificados foram 5 min, 10 min, 15 min, 20 min e 30 min, correspondendo a velocidades de sedimentação de $1,40 \text{ cm.min}^{-1}$; $0,70 \text{ cm.min}^{-1}$; $0,47 \text{ cm.min}^{-1}$; $0,35 \text{ cm.min}^{-1}$ e $0,23 \text{ cm.min}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 10 mostra os resultados de turbidez remanescente. O valor médio de turbidez inicial na água de estudo foi de 5,8 uT.

Tabela 10. Valores de turbidez remanescente (uT) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT.

TEMPOS DE SEDIMENTAÇÃO	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min
TURBIDEZ REMANESCENTE (uT)	4,4	4,1	3,0	2,7	2,3
	5,2	3,6	3,0	2,6	2,2
	4,9	3,6	3,0	2,7	2,3
	5,9	3,8	3,0	2,8	2,4
	4,6	3,8	2,9	2,6	2,3
	4,6	3,5	3,0	2,7	2,5
MÉDIA	4,9	3,7	3,0	2,7	2,3

Utilizando comparação múltipla das médias através de análise de variância (ANOVA) foi verificado que houve diferença significativa ($F = 85,7$; $F_{\text{crítico}} = 2,8$ e $p = 3,18 \times 10^{-14}$), sendo necessário aplicar o método gráfico GT2 para comparação simultânea das médias conforme Sokal e Rohlf (1981) para demonstrar onde

ocorreram as diferenças significativas. Na Figura 10, apresenta-se o gráfico GT2 para os resultados de turbidez remanescente.

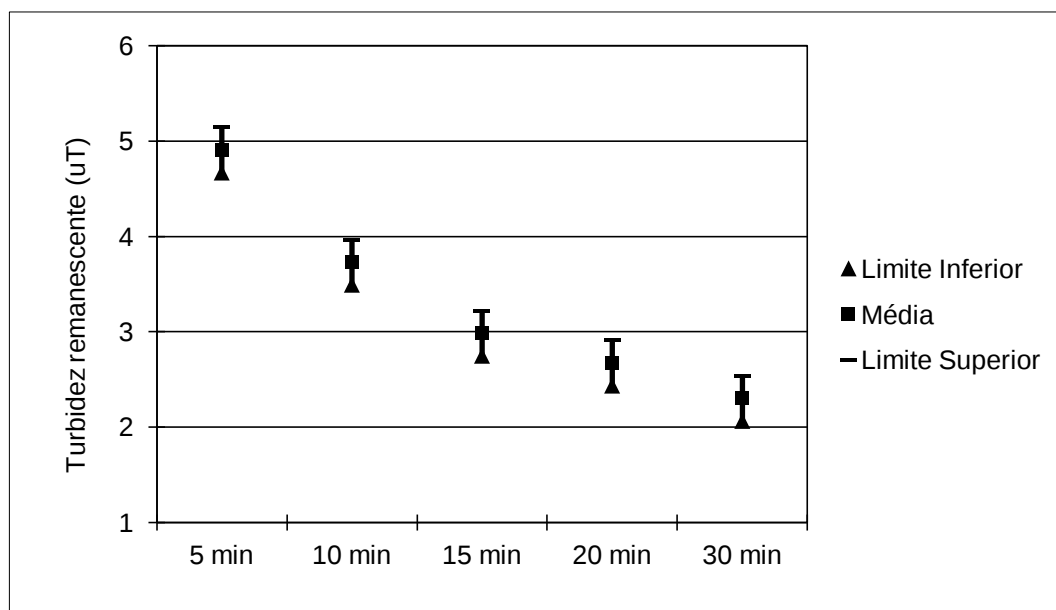


Figura 10. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de turbidez remanescente (uT) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT.

Verifica-se na Figura 9 que entre os tempos de 5 min e 10 min e de 10 min e 15 min apresentaram diferenças significativas, porém entre os tempos de 15 min e 20 min e 20 min e 30 min não apresentaram diferenças significativas.

Na Tabela 11 são mostrados os resultados de cor aparente remanescente. O valor médio de cor aparente inicial na água de estudo foi de 115 uH.

Tabela 11. Valores de cor aparente remanescente (uH) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Cor aparente inicial: 115 uH.

TEMPOS DE SEDIMENTAÇÃO	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min
COR APARENTE REMANESCENTE (uH)	100	93	79	75	72
	102	90	79	75	72
	108	90	79	78	70
	102	100	90	75	72
	110	90	79	78	73
	105	90	83	78	70
MÉDIA	105	92	81	77	71

Aplicou-se comparação múltipla das médias através de análise de variância (ANOVA) e foi verificado que houve diferença significativa ($F = 92,9$; $F_{\text{crítico}} = 2,8$ e $p = 1,26 \times 10^{-14}$), sendo necessário aplicar o método gráfico GT2 para demonstrar onde ocorreram as diferenças significativas. Observa-se na Figura 11 o gráfico GT2 para os resultados de cor aparente remanescente.

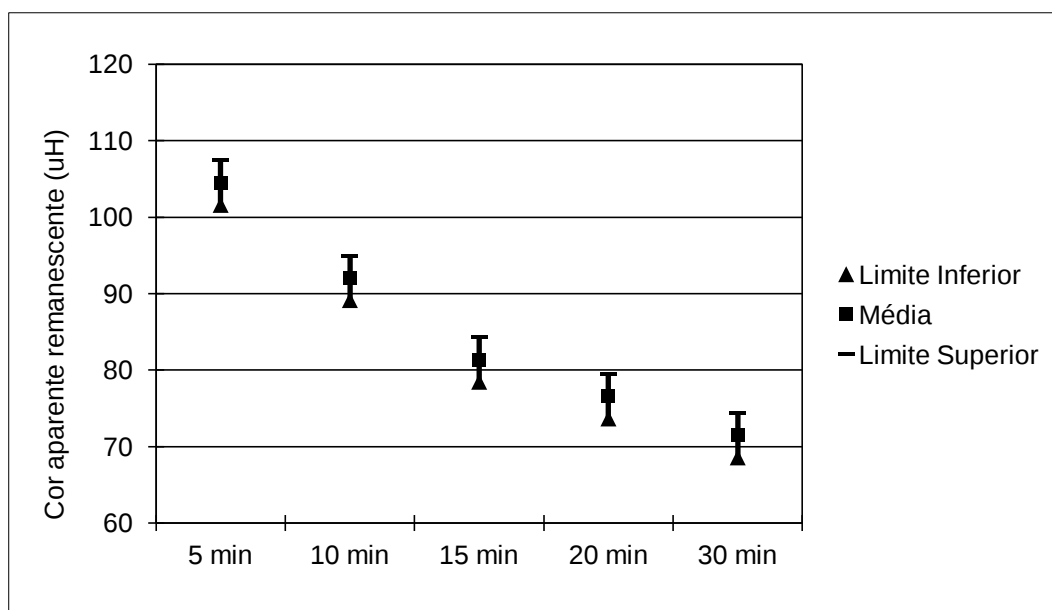


Figura 11. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de cor aparente remanescente (uH) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Cor aparente inicial: 115 uH.

Como esperado, houve corroboração dos valores de turbidez remanescente com os valores de cor aparente remanescente. Pode-se verificar na Figura 10 que entre os tempos de 5 min e 10 min e 10 min e 15 min houve diferenças significativas, porém entre os tempos de 15 min e 20 min e 20 min e 30 min não houve diferenças significativas.

Mostra-se na Tabela 12 os resultados da concentração de microcistina-LR remanescente. O valor médio de microcistina-LR inicial na água de estudo foi de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 12. Valores de microcistina-LR remanescente ($\mu\text{g.L}^{-1}$) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4.
Concentração de microcistina-LR inicial: $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$.

TEMPOS DE SEDIMENTAÇÃO	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min
MICROCISTINA-LR REMANESCENTE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	11,80	9,94	9,64	10,80	9,98
	11,00	13,30	8,92	10,58	12,54
	12,12	8,46	11,34	8,96	9,00
	12,10	10,38	9,94	8,40	9,92
	13,82	10,34	8,04	10,10	8,82
	11,30	11,34	9,64	8,60	11,14
MÉDIA	12,02	10,63	9,59	9,57	10,23

Foi verificado diferença significativa ($F = 3,88$; $F_{\text{crítico}} = 2,8$ e $p = 1,38 \times 10^{-2}$), e aplicou-se o método gráfico GT2 para evidenciar onde ocorreram as diferenças significativas, conforme Figura 12.

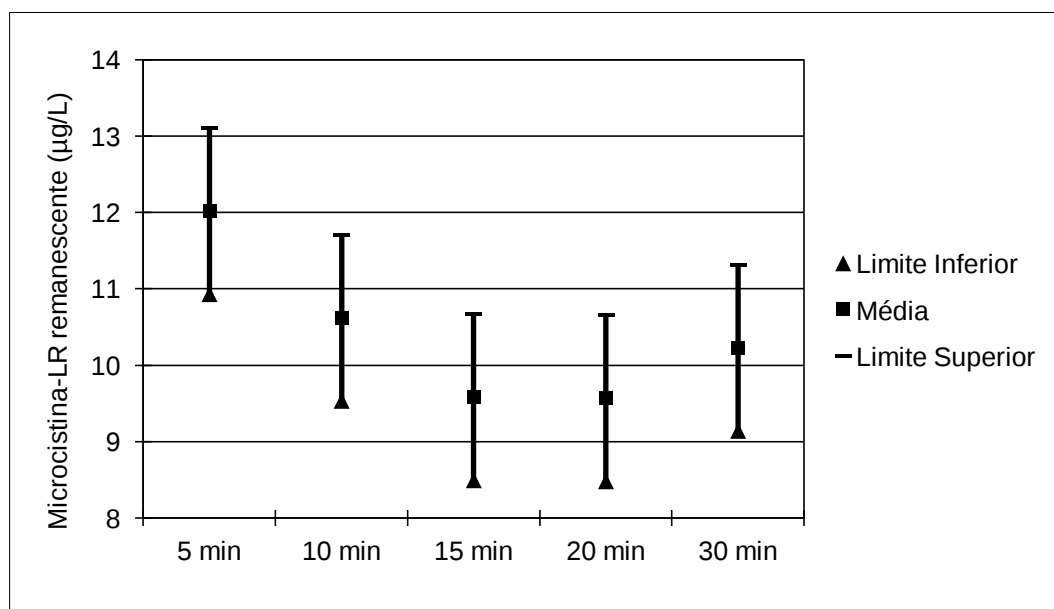


Figura 12. Método gráfico GT2 aplicado aos valores de microcistina-LR remanescente ($\mu\text{g.L}^{-1}$) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Concentração de microcistina-LR inicial: $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pode-se verificar na Figura 12 que as diferenças significativas foram entre os tempos 5 min e 15 min e 5 min e 20 min. O aumento da concentração observada no tempo de 30 min de sedimentação pode ser atribuído ao desprendimento da microcistina-LR dos flocos formados durante a coagulação/floculação, ou seja, provavelmente a toxina se aderiu aos flocos e depois ocorreu o processo inverso, uma vez que se utilizou o extrato bruto da toxina. Também, o aumento da concentração pode ser atribuído à limitação do teste ELISA.

Foi escolhido o tempo de 15 min ($V_s = 0,47 \text{ cm.min}^{-1}$) como o tempo de sedimentação a ser usado durante as etapas de tratamento devido ser o menor tempo de sedimentação entre os que não apresentaram diferenças significativas, tanto para turbidez remanescente, cor aparente remanescente como para a concentração de microcistina-LR remanescente. A turbidez após a coagulação, floculação e sedimentação foi reduzida de 5,8 uT para 3,0 uT, cor aparente de 115 uH para 81 uH e a concentração de microcistina-LR de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, apresentando percentuais de remoção de 48%, 30% e 48%, respectivamente.

Guerra (2012) avaliou a remoção de microcistina-LR dissolvida na água de Acauã e após a coagulação com sulfato de alumínio, floculação e sedimentação, a concentração de microcistina-LR foi reduzida de $22,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $19,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, com percentual de remoção apenas de 14%, ficando evidente que o uso de reagente de

Fenton pode ter sido efetivo na oxidação e na coagulação da microcistina-LR dissolvida na água.

5.4 ETAPA III - ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA E USO DE COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

5.4.1 Parâmetros físicos e químicos

5.4.1.1 pH

Observa-se na Figura 13 o gráfico *Box Plot* para pH na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2) e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

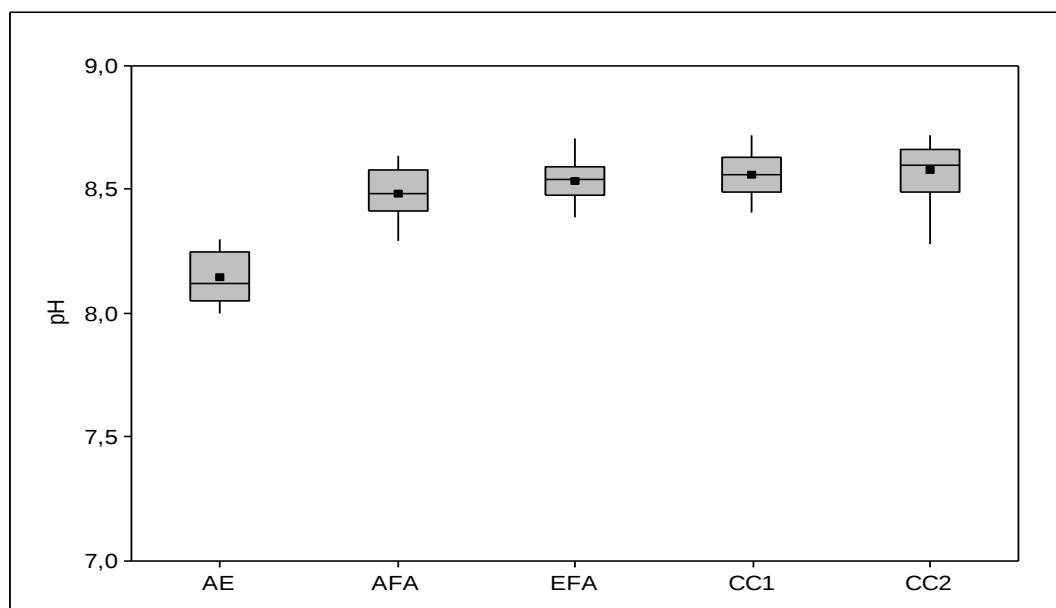


Figura 13. *Box Plot* do pH na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de CAG (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: $0,47 \text{ cm.min}^{-1}$.

Observa-se na Figura 13 aumentos significativos de pH entre a água de estudo (AE) e água afluyente aos filtros de areia (AFA) ($p = 8,45 \times 10^{-7}$) ocorrido devido aos ajustes correspondentes ao pH de coagulação requerido e definido na etapa I. O pH se manteve estável durante todo o processo com valor médio igual a 8,6; não apresentado diferença significativa entre a água afluyente e efluente dos filtros de areia como também entre a água efluente das colunas de carvão ativado ($p \geq 0,05$).

Outro ponto importante referente ao pH é quanto ao comportamento da microcistina-LR no processo de adsorção. De acordo com Ho et al. (2011) na faixa de pH entre 6,0 e 8,5 as moléculas da microcistina-LR tendem a apresentar carga negativa (-) e nesse caso a superfície do carvão ativado positiva (+), já que o pH da solução é inferior ao pH_{pcz} do carvão ativado (9,58) (Apêndice B). Trabalho de Huang et al. (2007) mostraram que quando usado carvão ativado com pH_{pcz} maior que o pH da água a capacidade de adsorção da microcistina-LR aumenta.

Vale salientar que os valores de pH se enquadram na faixa preconizada pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde (pH entre 6,0 e 9,5) no sistema de distribuição, como também se mostraram favoráveis ao processo de adsorção.

5.4.1.2 Turbidez

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) a turbidez das águas é causada pela presença de partículas em suspensão e em estado coloidal, as quais podem apresentar vários tamanhos e grande variedade de materiais, incluindo partículas de areia fina, silte, argila e microrganismos.

Observa-se na Figura 14 o gráfico *Box Plot* para turbidez na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2) e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

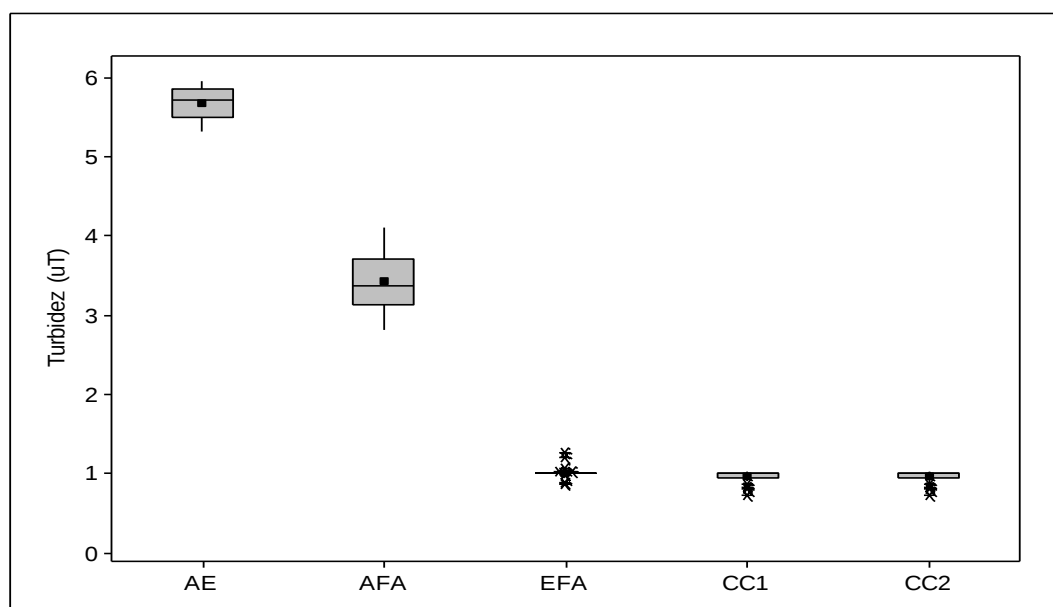


Figura 14. Box Plot da turbidez na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de CAG (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: $0,47 \text{ cm.min}^{-1}$.

O valor médio da turbidez na água de estudo (AE) foi de 5,69 uT (valor próximo do observado nas etapas I e II) e se reduziu significativamente a uma média de 3,43 uT (AE $\rightarrow$ AFA: $p = 8,77 \times 10^{-13}$) após a coagulação, floculação e sedimentação, equivalendo a um percentual de remoção de 40%.

Após a filtração (EFA) a turbidez foi reduzida significativamente para um valor médio de 1,01 uT (AFA $\rightarrow$ EFA: $p = 7,48 \times 10^{-40}$), apresentando percentual de remoção de 71 %. Observa-se também que houve remoção de turbidez pouco considerável após as colunas de carvão ativado granular como era de se esperar, apresentado valores médios de 0,96 uT tanto para coluna de carvão com menor tempo de contato (CC1) como para a de maior tempo de contato (CC2) com percentual de remoção de 5% (EFA $\rightarrow$ CC1: $p = 0,007$; EFA $\rightarrow$ CC2: $p = 0,005$).

É importante ressaltar que os valores obtidos para turbidez na água efluente dos filtros de areia e das colunas de carvão ativado foram maiores que o valor exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde que estabelece valor de turbidez $\leq 0,5 \text{ uT}$.

Verificam-se valores extremos de turbidez para a água efluente dos filtros de areia e das colunas de carvão ativado, no qual pode ser atribuído a erros cometidos durante a análise, manuseio da amostra ou erro de calibração do equipamento.

5.4.1.3 Cor aparente

A cor aparente é determinada por espectrofotometria e corresponde à medida sem a remoção de partículas suspensas da água, na qual a determinação é realizada por comparação das soluções de cloroplatinato de potássio em água destilada, que constituem a denominada escala de platino-cobalto, e medida em unidade Hanzen (mgPt-Co.L^{-1}). A utilização mais frequente do parâmetro é a caracterização de águas de abastecimento brutas e tratadas (DI BERNARDO et al., 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Observa-se na Figura 15 o gráfico *Box Plot* para cor aparente na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2) e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

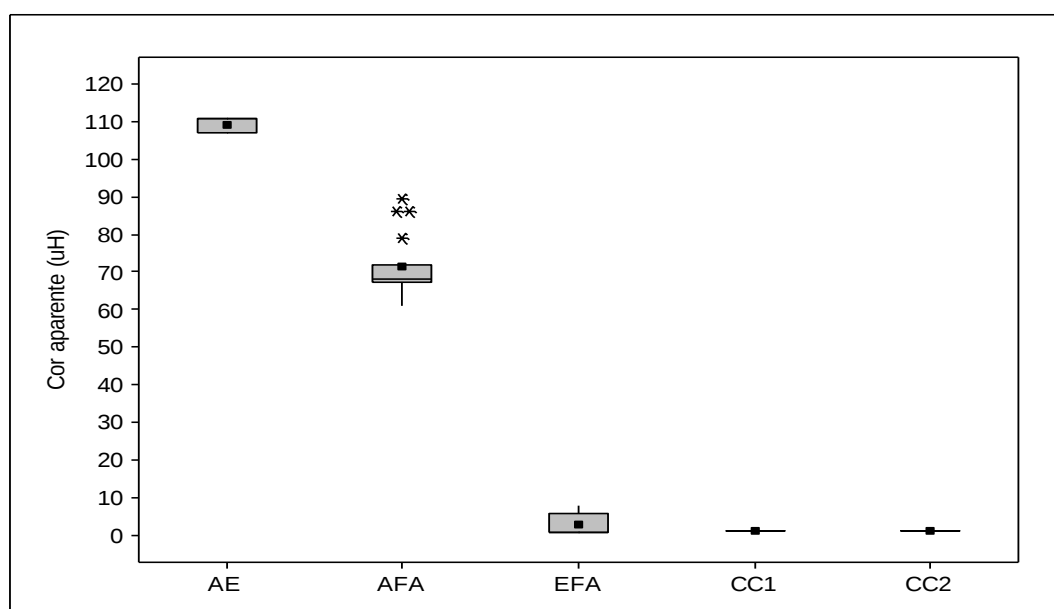


Figura 15. *Box Plot* da cor aparente na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: $0,47 \text{ cm.min}^{-1}$.

O valor médio da cor aparente na água de estudo (AE) foi de 109 uH (valor próximo ao observado nas etapas I e II) e se reduziu significativamente até um valor médio de 71 uH (AE $\rightarrow$ AFA: $p = 3,72 \times 10^{-11}$) após a coagulação, floculação e

sedimentação equivalendo a um percentual de remoção de 35%. Após a filtração (EFA) a cor aparente foi reduzida significativamente para um valor médio de 3 uH (AFA → EFA: $p = 5,70 \times 10^{-45}$) com percentual de remoção de 96%. Observa-se remoção de cor aparente após as colunas de carvão ativado granular, apresentando valores médios de 1 uH tanto para coluna de carvão com menor tempo de contato (CC1), como para a de maior tempo de contato (CC2), apresentando percentual de remoção de 67% (EFA → CC1: $p = 0,0014$; EFA → CC2: $p = 0,0014$). Vale salientar que a valor de cor aparente poderia ser menor que 1 uH ou até mesmo ter obtido remoção total, não sendo descartada a possibilidade de erros associados ao método utilizado (espectrofotométrico).

Observa-se que os valores obtidos para cor aparente do efluente dos filtros de areia e das colunas de carvão ativado corresponderam ao valor exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que estabelece padrão organoléptico de potabilidade o VMP de 15 uH (BRASIL, 2011).

Verificam-se valores extremos de cor aparente para a água afluyente dos filtros de areia, o qual pode ser atribuído a erros durante a análise, manuseio da amostra ou erro de calibração do equipamento.

Também, pode-se observar que houve correlação positiva no percentual de remoção da turbidez e cor aparente, principalmente para o percentual de remoção durante a clarificação e na água efluente dos filtros de areia. Tal situação é explicada pelo fato da cor aparente poder incluir partículas coloidais e suspensas, além de microrganismos, que motivam a turbidez, ou seja, a cor aparente é um parâmetro intimamente relacionado com a turbidez (DI BERNARDO et al., 2002).

5.4.1.4 Ferro total

Observa-se na Figura 16 o gráfico *Box Plot* para Ferro total na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2) e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

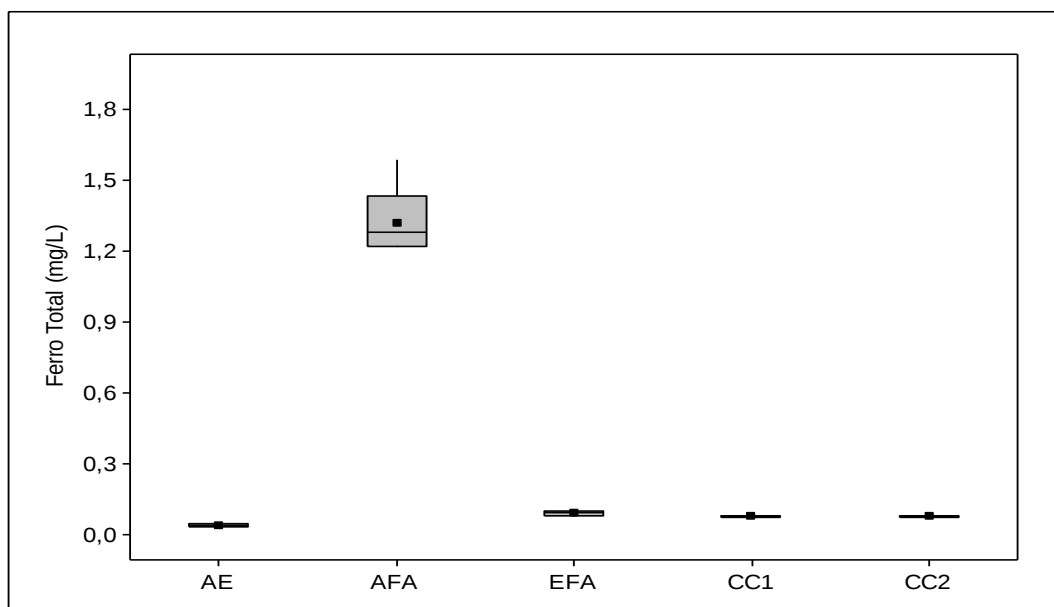


Figura 16. Box Plot de ferro total na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: $0,47 \text{ cm.min}^{-1}$.

O valor médio de ferro total da água de estudo (AE) foi de $0,040 \text{ mg.L}^{-1}$. Observa-se que houve aumento significativo ($p = 7,79 \times 10^{-08}$) do ferro total residual na água afluyente aos filtros de areia. O valor médio de ferro residual observado na água afluyente aos filtros de areia (após a coagulação, floculação e sedimentação) foi de $1,31 \text{ mg.L}^{-1}$, com aumento percentual de 97% (AE $\rightarrow$ AFA), o que era esperado, devido à utilização de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Sequencialmente, o ferro total residual foi reduzido significativamente ($p = 7,79 \times 10^{-07}$) para um valor médio de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando percentual de remoção de 93% (AFA $\rightarrow$ EFA). Observou-se que após as colunas de carvão ativado granular, houve remoção de ferro total, porém pouco considerável apresentado valores médios de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ tanto para coluna de carvão com menor tempo de contato (CC1), como para a de maior tempo de contato (CC2) com percentual de remoção de 11% (EFA $\rightarrow$ CC1: $p = 0,025$; EFA $\rightarrow$ CC2: $p = 0,025$).

Apesar do ferro apresentar toxicidade baixa e benefícios citados no item 3.4, traz diversos problemas para o abastecimento público de água caso não corresponda ao valor exigido pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que estabelece VMP de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Em excesso confere cor e gosto à água e problemas como desenvolvimento de depósitos em canalizações e crescimento de ferro-

bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição (BRASIL, 2011). Observa-se que os valores obtidos para ferro total residual corresponderam ao valor exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde.

5.4.2 Remoção de microcistina-LR

Observa-se na Figura 17 o gráfico *Box Plot* para concentração de microcistina-LR na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA = AFA1 + AFA2; EFA = EFA1 + EFA2) e nos efluentes das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2).

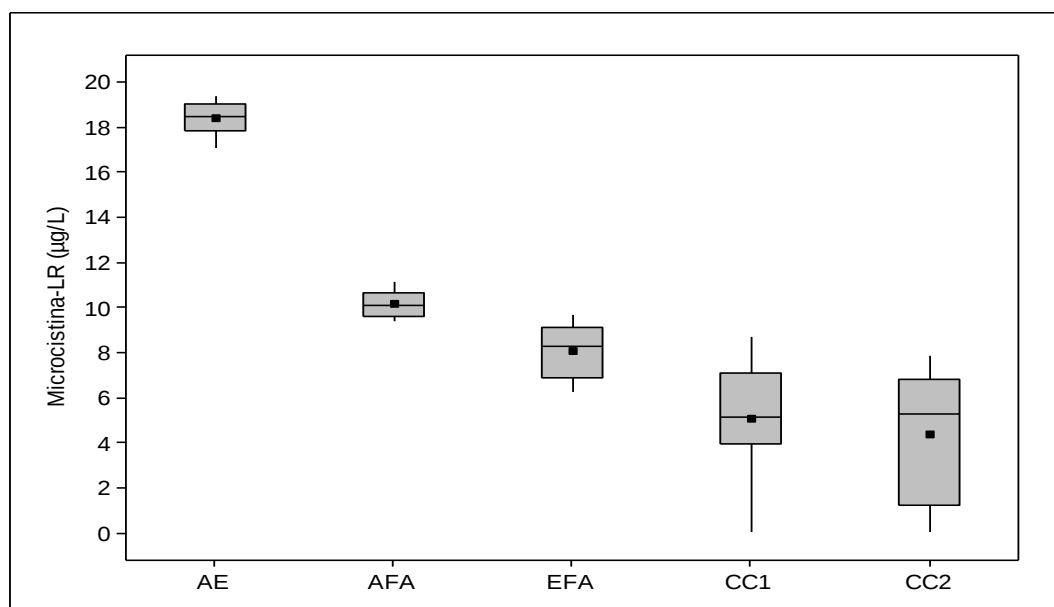


Figura 17. *Box Plot* da concentração de microcistina-LR na água de estudo (AE), na água afluyente e efluente dos filtros de areia (AFA e EFA) e na água efluente das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 96 horas de monitoramento. Dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L⁻¹ (FeSO₄.7H₂O) e 5,5 mg.L⁻¹ (H₂O₂); pH de coagulação: 8,6 e velocidade de sedimentação: 0,47 cm.min⁻¹.

O valor médio da concentração de microcistina-LR na água de estudo (AE) foi de 18,4 µg.L⁻¹ (valor próximo do observado nas etapas I e II) e se reduziu a uma

média de $10,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ após a coagulação, floculação e sedimentação, com percentual de remoção de 45% (AE $\rightarrow$ AFA).

Após a filtração a concentração de microcistina-LR foi reduzida para um valor médio de $8,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalendo a percentual de remoção de 20% (AFA $\rightarrow$ EFA), ficando claro as limitações da filtração em areia na remoção de microcistina-LR.

Observa-se na Figura 18 que na coluna com tempo de contato menor (CC1) o transpasse (aumento contínuo da concentração da toxina no efluente da coluna de carvão ativado) ocorreu após 2 horas de funcionamento do sistema. Após 4 horas a água efluente da coluna de CAG já apresentava concentração de microcistina-LR de $1,57 \mu\text{g.L}^{-1}$, superior ao VMP de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

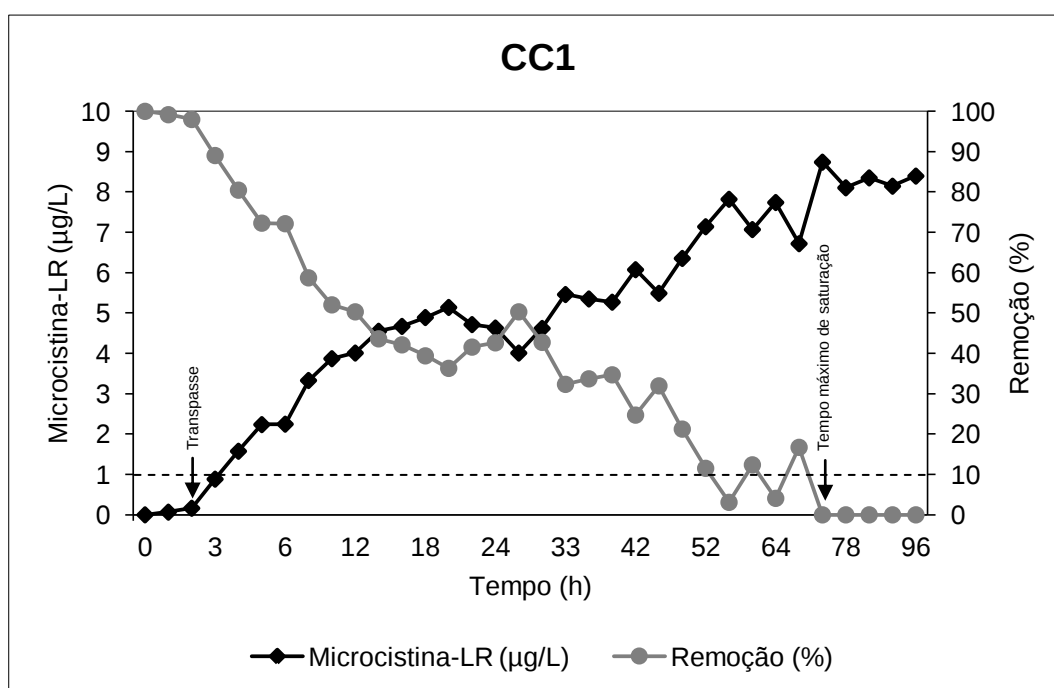


Figura 18. Concentração de microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e remoção (%) do efluente da coluna de menor tempo de contato (CC1) em função do tempo de coleta - Etapa III.

As maiores remoções ocorreram nas 2 primeiras horas de funcionamento do sistema com percentuais de remoção entre 98% e 100%. Algumas diminuições na concentração da microcistina-LR, como por exemplo, entre os tempos de 20 e 27 horas (diminuição de $5,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $4,01 \mu\text{g.L}^{-1}$) e aumento posteriormente de 27 a 33 horas (aumento de $4,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $5,46 \mu\text{g.L}^{-1}$) podem ser atribuídos a possíveis

erros de análise e limitações do teste ELISA. Após 72 horas de monitoramento não ocorreu remoção de microcistina-LR, ou seja, a concentração da microcistina-LR na água afluyente à coluna de CAG foi igual à concentração da água efluente. Das 72 horas às 96 horas não houve adsorção da microcistina-LR pelo carvão ativado granular.

Verifica-se na Figura 19 que na coluna com tempo de contato maior (CC2), o transpasse ocorreu após 6 horas de funcionamento do sistema. Após 12 horas a água efluente da coluna de CAG já apresentava concentração de microcistina-LR de $1,62 \mu\text{g.L}^{-1}$, superior ao VMP de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

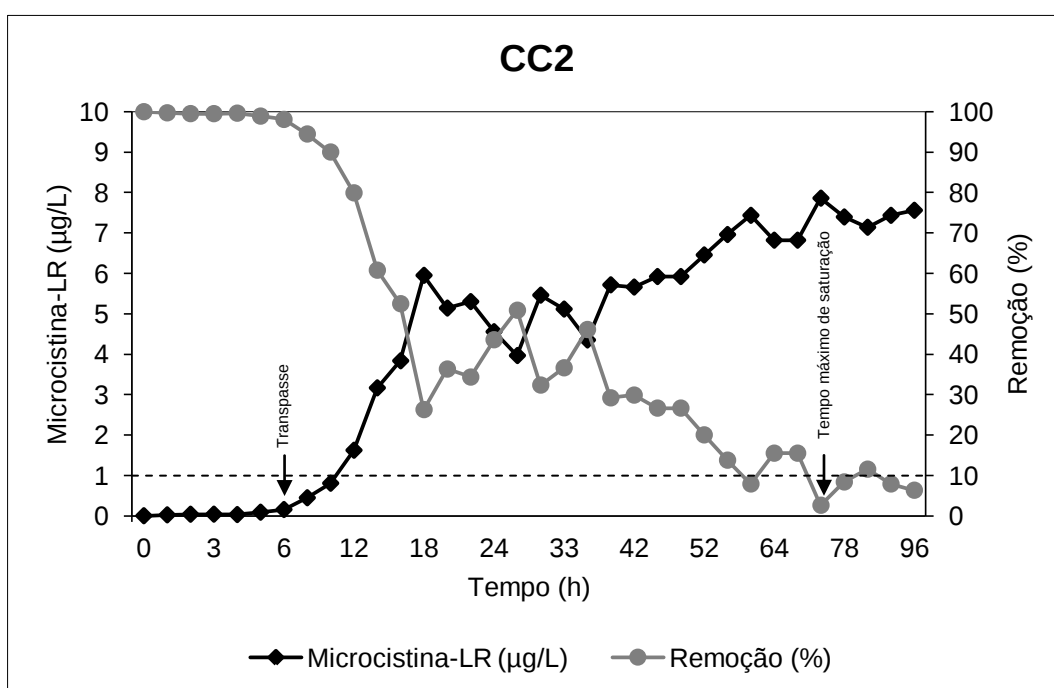


Figura 19. Concentração de microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e remoção (%) do efluente da coluna de maior tempo de contato (CC2) em função do tempo de coleta - Etapa III.

As maiores remoções ocorreram nas 6 primeiras horas de funcionamento do sistema com percentuais de remoção entre 98% e 100%. Algumas diminuições na concentração da microcistina-LR, como por exemplo, entre os tempos de 18 e 27 horas (diminuição de $5,95 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $3,96 \mu\text{g.L}^{-1}$) e aumento posteriormente de 27 a 30 horas (aumento de $3,96 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $5,46 \mu\text{g.L}^{-1}$) podem ser atribuídos a possíveis

erros de análise e a limitação do teste ELISA. Verifica-se percentuais de remoção de 2,6% para o tempo de 72 horas de monitoramento, ou seja, a concentração da microcistina-LR na água afluenta à coluna de carvão foi próxima a concentração na água efluente. Das 72 horas até às 96 horas houve leves diminuições e aumentos nos valores de concentração de microcistina-LR após passar pela coluna de carvão ativado granular, com tendência a não remoção para tempos superiores.

A razão entre a concentração de microcistina-LR e a massa do CAG (q_e) para as colunas de CAG pode ser obtida conforme Equação 14 e dados da Tabela 13. Para o CC1 cada grama de carvão ativado adsorve 1,85 μg e para o CC2 cada grama de carvão ativado adsorve 4,15 μg de microcistina-LR.

Tabela 13. Parâmetros e resultados obtidos na determinação da razão entre concentração de microcistina-LR e massa do CAG [q_e ($\mu\text{g.g}^{-1}$)] para as colunas utilizadas.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES	
	CC1	CC2
Altura da coluna de CAG (cm)	15,0	20,0
Massa do CAG (g)	30,5	40,9
Concentração média inicial de microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	8,07	8,07
VMP* ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,0	1,0
Tempo referente à concentração maior que o VMP* (h)	4,0	12,0
Vazão (L.h^{-1})	2,0	2,0
Tempo de contato teórico (s)	41,0	52,0

* Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Conforme Equação 14, tem-se:

➤ Para CC1: $q_{e1} = \frac{(8,07 - 1,0)\mu\text{g/L}}{30,5\text{g}} 2 \text{ L/h} \times 4 \text{ h} \rightarrow q_{e1} = 1,85 \mu\text{g.g}^{-1}$

➤ Para CC2: $q_{e2} = \frac{(8,07 - 1,0)\mu\text{g/L}}{40,9\text{g}} 2 \text{ L/h} \times 12 \text{ h} \rightarrow q_{e2} = 4,15 \mu\text{g.g}^{-1}$

A taxa de uso (TU) do carvão ativado granular para adsorver $8,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR (concentração média afluyente a CC1 e CC2) na água com vazão de 2 L.h^{-1} pode ser obtida conforme Equação 15.

➤ Para CC1:
$$\text{TU}_1 = \frac{(8,07 - 1,0)\mu\text{g/L}}{1,85 \mu\text{g/g}} \rightarrow \text{TU}_1 = 3,82 \text{ g.L}^{-1}$$

➤ Para CC1:
$$\text{TU}_2 = \frac{(8,07 - 1,0)\mu\text{g/L}}{4,15 \mu\text{g/g}} \rightarrow \text{TU}_2 = 1,70 \text{ g.L}^{-1}$$

Com relação ao tempo de contato teórico verifica-se que a taxa de uso (TU) diminui quando se utiliza coluna de CAG com tempo de contato teórico maior. Verificou-se que para um tempo de contato teórico de 41 s a TU foi de $3,82 \text{ g.L}^{-1}$ e para um tempo de contato teórico de 52 s a TU foi de $1,70 \text{ g.L}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES

- Para a água de estudo com turbidez de 5,8 uT, cor aparente de 115 uH e concentração de microcistina-LR de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ a melhor condição de coagulação foi 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 , pH de coagulação de 8,4 e tempo de sedimentação de 15 min. Após a coagulação, floculação e sedimentação, a turbidez remanescente foi 3,0 uT, cor aparente remanescente 81 uH e concentração de microcistina-LR $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, apresentando percentuais de remoção de 48%, 30% e 48%, respectivamente.
- No monitoramento do sistema durante as 96 horas, verificou-se que na água efluente dos filtros de areia e das colunas de CAG o pH se manteve estável com valor médio de 8,6; a turbidez foi reduzida para 1,01 uT e 0,96 uT, cor aparente para 3 uH e 1 uH e ferro total para $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$; respectivamente.
- Foi de fundamental importância o uso das colunas de CAG para a adsorção da microcistina-LR remanescente ($8,07 \mu\text{g.L}^{-1}$) a fim de atender ao VMP estabelecido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.
- O transpasse na coluna de CAG de menor tempo de contato (CC1) ocorreu após 2 horas de funcionamento do sistema o que acabou refletindo em menor q_e ($1,85 \mu\text{g.g}^{-1}$) e maior TU ($3,82 \text{ g.L}^{-1}$) quando comparada a coluna de CAG de maior tempo de contato (CC2), que ocorreu o transpasse após 6 horas de funcionamento do sistema, a qual apresentou melhor desempenho tanto em relação ao q_e ($4,15 \mu\text{g.g}^{-1}$) como em relação a TU ($1,70 \text{ g.L}^{-1}$), garantindo efluente com concentração inferior ao valor exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde por mais tempo e utilizando menor quantidade de CAG.

- Com relação ao tempo de saturação das colunas, foi observado que a coluna de menor tempo de contato (CC1) no tempo de 72 horas de monitoramento a concentração da microcistina-LR na água afluenta foi igual a efluente, enquanto para a coluna de maior tempo de contato (CC2) no tempo de 72 horas foi verificado percentual de remoção de 2,6%, ou seja, a concentração da microcistina-LR na água afluenta foi próxima a efluente, com tendência a não remover microcistina-LR para tempos superiores.

7 REFERÊNCIAS

- ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; Mehmet A. OTURAN, M. A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo-and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, p. 450-455, 2010.
- ABNT - **Projeto de Estações de Tratamento de Água para Abastecimento Público**. NBR12216. Rio de Janeiro: 1992.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. APHA, 2005.
- AMORIM, H. R. F. **Avaliação do comportamento de quatro pequenos corpos lênticos em cascata em épocas de seca e chuva no semiárido**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária, Universidade Federal de Campina Grande/PB, 130 p. 2010.
- ANTONIOU, M.G.; CRUZ, A. A. de la; DIONYSIOU D. D.; Cyanotoxins: New Generation of Water Contaminants. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 1239-1243, 2005.
- BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D. D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. **Toxicon**, v. 43, p. 829-832, 2004.
- BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União; Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção 1, p.39-46, 2011.
- BRAUN, E.; BACHOFEN, R. Homoserine-lactones and microcystin in cyanobacterial assemblages in Swiss lakes. **Hydrobiologia, Hague**, v. 522, p. 271-280, 2004.
- BROOKE, S.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; KLASS, G. Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation. **Toxicon**, v. 48, p. 1054-1059, 2006.
- BU, L.; WANG, K.; ZHAO, Q. L.; WEI, L. L.; ZHANG J.; YANG, J. C. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 1096-1105, 2010.

CARMICHAEL, W.W. **The toxins of Cyanobacteria.** *Scientific American*, v. 271, p. 78-86, 1994.

CARMICHAEL, W. W. **Toxins of freshwater algae**, p. 12 1-147. In A. T. Tu [ed.], *Handbook of natural toxins*, v. 3. Dekker, 1988.

CEBALLOS, B. S. O.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BENDATE, M. M. A. Fundamentos Biológicos e Ecológicos Relacionados as Cianobactérias. In: **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** ABES, Rio de Janeiro, p. 23-81, 2006.

CHORUS, I.; BARTRAM, J (Ed). **Toxic Cyanobacteria in Water.** a guide to their public health consequences, monitoring and management. New York: E & FN Spon, 1999.

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

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, n. 53, p. 58-63, 2005.

DE JULIO, M.; DE JULIO, T. S.; DI BERNARDO, L. Efeito sinérgico do Fe^{+2} e H_2O_2 na reação de fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas. **Engenharia Ambiental**, v. 6, p. 718-737, 2009.

DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; DE JULIO, T. S.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Removal of humic substances with different apparent molecular sizes using Fenton's reagent. **Desalination and Water Treatment**, v. 46, p. 139-148, 2012.

DE JULIO, M. **Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com o reagente de fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira.** Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 276 p. 2005.

DE JULIO, M., FIORAVANTE, D. A.; FILHO, O., S., DE JULIO, T., S., OROSKI, F., I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluenta à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **HOLOS Environment**, v. 9, p. 254-273, 2009.

DE JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. **Eng Sanit e Ambient**, v, 11, p 260-268, 2006.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos. Ed. Rima, 1565 p, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: Ed. RIMA, 2002.

DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R.; NEWCOMBE, G. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, p. 1735-1742, 1994.

DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAN, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. **Water Research**, v. 43, p. 5151-5159, 2009.

FALCONER, I.R. Tumor promotion and liver injury caused by oral consumption of cyanobacteria environmental toxicology and water quality. **Environmental Toxicology**, New York, v. 6, p. 177-184, 1991.

FANG Y.F.; CHEN, D. X.; HUANG, Y. P.; YANG, J.; CHEN, G. W. Heterogeneous Fenton Photodegradation of Microcystin-LR with Visible Light Irradiation. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 540-543, 2011.

FERREIRA, J. G.; ANDERSEN, J. H.; BORJA, A.; BRICKER, S. B.; CAMP, J.; SILVA, M. C.; GARCÉS, E.; HEISKANEN, A. S.; HUMBORG, C.; IGNATIADES, L.; LANCELOT, C.; MENESGUEN, A.; TETT, P.; HOEPFFNER, N.; CLAUSSEN, U. Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 93, p. 117-131, 2011.

FONTECHA-CÁMARA, M. A.; ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; CARRASCO-MARÍN, F.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; MORENO-CASTILLA, C. Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 425-430, 2011.

FREITAS, A. M. de; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação do potencial de Processos Oxidativos Avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE/MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano. Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano.** FUNASA/MS, Brasília, Brasil, 56 p. 2003.

GAJDEK, P.; LECHOWSKI, Z.; BOCHNIA, T.; KEPCZYNSKI, M. Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation. **Toxicon**, v. 39, p. 1575-1578, 2001.

GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A.; GIL, A. Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 146-153, 2011.

GOLUBIC, S.; ABED, R. M. M.; PALINSKA, K.; PAUILLAC, S.; CHINAIN, M.; LAURENT, D. Marine toxic cyanobacteria: Diversity, environmental responses and hazards. **Toxicon**, v. 56, p. 836-841, 2010.

GUERRA, A. B. **Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino.** Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 97 p. 2012.

GUO, J. S.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y. P.; LIU, Z. P.; FANG, F.; CHEN, P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 699-705, 2010.

HARADA, K.I.; TSUJI, K.; WATANABE, M. F. Stability of microcystins from cyanobacteria. III. Effect of pH and temperature. **Phycologia**, v. 35, p. 83-8, 1996.

HELLER, L; PÁDUA, V.L. **Abastecimento de água para consumo humano.** Ed:UFMG, Belo Horizonte, 2006.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

HERNÁNDEZ-LEAL, L.; TEMMINK, H.; ZEEMAN, G.; BUISMAN, C. J. M. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. **Water Research**, v. 45, p. 2887-2896, 2011.

HIMBERG, K.; KEIJOLA, A. M.; HIISVIRTA, L.; PYYSAALO, H.; SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study. **Water Research**, v. 23, p. 979-84, 1989.

HITZFELD, B. C.; HOGGER, S. J.; DIETRICH, D. R. Cyanobacterial Toxins: Removal during Drinking Water Treatment, and Human Risk Assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, p. 113-122, 2000.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, p. 2954-2964, 2011.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v.13, p. 361-377, 1993.

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

HUDDER, A.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; WALSH, P. J. Toxicogenomic evaluation of microcystin-LR treated with ultrasonic irradiation. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 220, p. 357-364, 2007.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> acesso em: 10 de junho de 2011.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 41-47, 2005.

JONES, G. J. A guide to methods for estimating microbial numbers and biomass in fresh water. **Amble side: Freshwater Biological Association – Scientific Publication**, v. 39. 1979.

JURCZAK, T.; TARCZYNSKAA, M.; IZYDORCZYKB, K.; MANKIEWICZB, J.; ZALEWSKIA, M.; MERILUOTOC J. Elimination of microcystins by water treatment processes-examples from Sulejow Reservoir, Poland. **Water Research**, v. 39, p. 2394-2406, 2005.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; CHEN, M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 46, p. 923-928, 2002.

KATSUMATA H., OKADA T., KANECO S., SUZUKI T. e OHTA K. Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 200-206, 2010.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243, 2004.

KIM, K. Y.; KIM, H. S.; KIM, J.; NAM, J. W.; KIM, J. M.; SON, S. A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse. **Desalination**, v. 243, p. 132-144, 2009.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 241-246, 2011.

KOTTA, J.; KOTTA, I.; SIMM, M.; PÖLLUPÜÜ, M. Separate and interactive effects of eutrophication and climate variables on the ecosystem elements of the Gulf of Riga. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 84, p. 509-518, 2009.

KURODA, E. K.; MINILLO, A.; ROCHA, O.; FILHO, E. R.; BERNARDO, L. D. Avaliação datoxicidade aguda de uma cepa de Microcystis spp. por meio de testes com camundongos. **Eng Sanit e Ambient**, v. 12, n. 1, p. 24-31, 2007.

LAU, I. W. C.; WANG, P.; FANG, H. H. P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, p. 666-669, 2001.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, p. 741-772, 2011.

LIANG, L.; SINGER, P. C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 2920-2928, 2003.

LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, p. 2050-2056, 1997.

LINS, R. P. **Estrutura dinâmica da comunidade fitoplanctônica em um reservatório eutrófico do trópico semiárido brasileiro**. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). CTRN. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 113p, 2011.

LIU, Yongmei; CHEN, W.; LI, D.; HUANG, Z.; SHEN, Y.; LIU, Yongding. Cyanobacteria/cyanotoxin-contaminations and eutrophication status before Wuxi Drinking Water Crisis in Lake Taihu, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 575-581, 2011.

LI, Z.; DVORAK, B.; LI X. Removing 17 β -estradiol from drinking water in a biologically active carbon (BAC) reactor modified from a granular activated carbon (GAC) reactor. **Water Research**, Available online, 24 March 2012^b.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G. V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 46, p. 403-412, 2012^a.

MACEDO, D. R. G. **Microcistina na água e biomagnificação em peixes de reservatórios de abastecimento público do estado da Paraíba**. Dissertação (Mestrado) Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba e Universidade Estadual da Paraíba, PRODEMA, Campina Grande/PB, 82 p. 2009.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption." In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. p. 321-363, 1992.

MATTHIENSEN, A.; YUNES, J. S.; CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de Cianobactérias no Estuário da Lagoa dos Patos, RS. **Rev. Brasil. Biol.**, v. 59, p. 361-376, 1999.

MA, X. J.; XIA, H.L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 386-390, 2009.

MENDES, R. L. **Controle de compostos orgânicos precursores e subprodutos da desinfecção em mananciais eutrofizados mediante combinação de interozonização e sistemas pós-filtros adsorvedores**. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 228 p. 2010.

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

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, p. 29-38, 2009.

MÜLLER, C. C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre, 121 p. 2008.

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. **Chemosphere**, v. 54, p.1017-1023, 2004^a.

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4, p.113-119, 2004^b.

NAVARRO, R. R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v. 80, p. 404-409, 2010.

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, p. 895-901, 2000.

OKAWA, K.; SUZUKI, K.; TAKESHITA, T.; NAKANO, K. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. **Water Research**, v. 41, p. 1045-1051, 2007.

ORR, P. T.; JONES, G. J.; HAMILTON, G. R. Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide – implications for compliance with the Australian drinking water guidelines. **Water Research**, v. 38, p. 4455-4461, 2004.

OSSWALD, J.; RELLÁN, S.; GAGO, A.; VASCONCELOS, V. Toxicology and detection methods of the alkaloid neurotoxin produced by cyanobacteria, anatoxin-a. **Environment International**, v. 33, p. 1070-1089, 2007.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; FONTECHA-CÁMARA, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity. **Water Research**, v. 44, p. 879-885, 2010.

PELAEZ, M.; CRUZ, A. A. de la; O'SHEA, K.; FALARAS, P.; DIONYSIOU, D. D. Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst. **Water research**, v. 45, p. 3787-3796, 2011.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 1-8, 2001.

PERDIGON-MELON, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCIA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127-132, 2010.

PONTES, R. F. F.; PINTO, J. M. Optimal synthesis of Fenton reactor networks for phenol degradation. **Chemical Engineering Research and design**, v. 89, p. 706-721, 2011.

POURIA, S.; ANDRADE, A. de; BARBOSA J.; CAVALCANTI, R. L.; BARRETO, V. T. S.; WARD, C. J.; PREISER, W.; POON, G. K.; NEILD, G. H.; CODD, G. A. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **The Lancet**, v. 352, p. 21-26, 1998.

RINEHART, K. L.; NAMIKOSHI, M.; CHOI, B.W. Structure and biosynthesis of toxins from blue-green algae (cyanobacteria). **J Appl Phycol.**, v. 6, p.159-176, 1994.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

SANDOVAL, R.; COOPER, A. M.; AYMAR, K.; JAIN, A.; HRISTOVSKI, K. Removal of arsenic and methylene blue from water by granular activated carbon media impregnated with zirconium dioxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 296-303, 2011.

SIMONSEN, M. E.; MUFF, J.; BENNEDSEN, L. R.; KOWALSKI, K. P.; SØGAARD, E. G. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 244-249, 2010.

SIVONEN K.; JONES G. Cyanobacterial toxins. In: **Toxic Cyanobacteria in Water: a Guide to Public Health Significance, Monitoring and Management**. I Chorus and J Bertram (Edn) The World Health Organization. ISBN 0-419-23930-8. E and FN Spon, London, UK, pp 41-111, 1999.

SNOEYINK, V. **Adsorption of organic compounds**. In: **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, p. 781-867, 1990.

SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. **Biometry - The principles and practise of stastistics in biological research**. 2nd edition. San Fancisco: W.H.Freeman and Company, 1981.

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

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Microcystins removal by nanofiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 46, p. 192-201, 2005.

UTERMÖHL, H. **Zur Vervollkommung der quantitativen Phytoplankton Metodik**. Mitt. Int. Ver. Theor. Argew. Limnol., v. 9, p. 1-38, 1958.

VIANA, M. **Avaliação de técnicas de tratamento na remoção de saxitoxinas em águas de consumo humano**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 111 p. 2006.

VIANA-VERONEZI, M.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, p. 193-204, 2009.

WALLING, C.; KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, p. 4275-4281, 1971.

WANG, Haijun; WANG, Hongzhu. Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement. **Progress in Natural Science**, v. 19, p. 1445-1451, 2009.

WANG, H., HO, L., LEWIS, D. M., BROOKES, J. D., NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, v. 18, p. 4262-4270, 2007.

WEBER, Jr.; W.J. Evolution of a technology. **Journal of Environmental Engineering-ASCE**, v. 110, p. 899-917, 1984.

WU, F.F.; XANG, X. Eutrophication Evaluation Based on Set Pair Analysis of Baiyangdian Lake, North China. **Procedia Environmental Sciences**, v. 13, p. 1030-1036, 2012.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, p. 276-284, 2010.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHEN, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 379, p. 151-156, 2011.

ZHONG, Y.; JIN, X.; QIAO, R.; QI, X.; ZHUANG, Y. Destruction of microcystin-RR by Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1114-1118, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Caracterização do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.

Tabela A. Caracterização do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.

CARACTERÍSTICAS	CAG (1,40 - 0,42 mm)
pH_{pcz}	9,58
Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,607
Superfície específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	374,036
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,209
Área de microporos ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	587,930
Tamanho médio dos microporos (Å)	14,202
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,225
Diâmetro máximo dos poros (Å)	754,0
Diâmetro médio dos poros (Å)	18,22

APÊNDICE B: Espectro de Infravermelho (FTIR) do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.

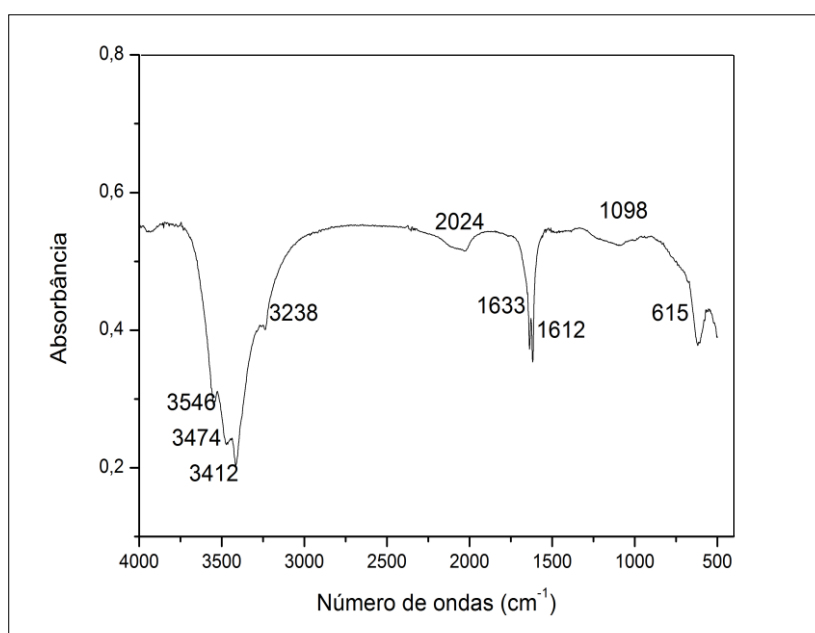


Figura A. Espectro de Infravermelho (FTIR) do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.

APÊNDICE C: Gráfico do pH_{pcz} do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.

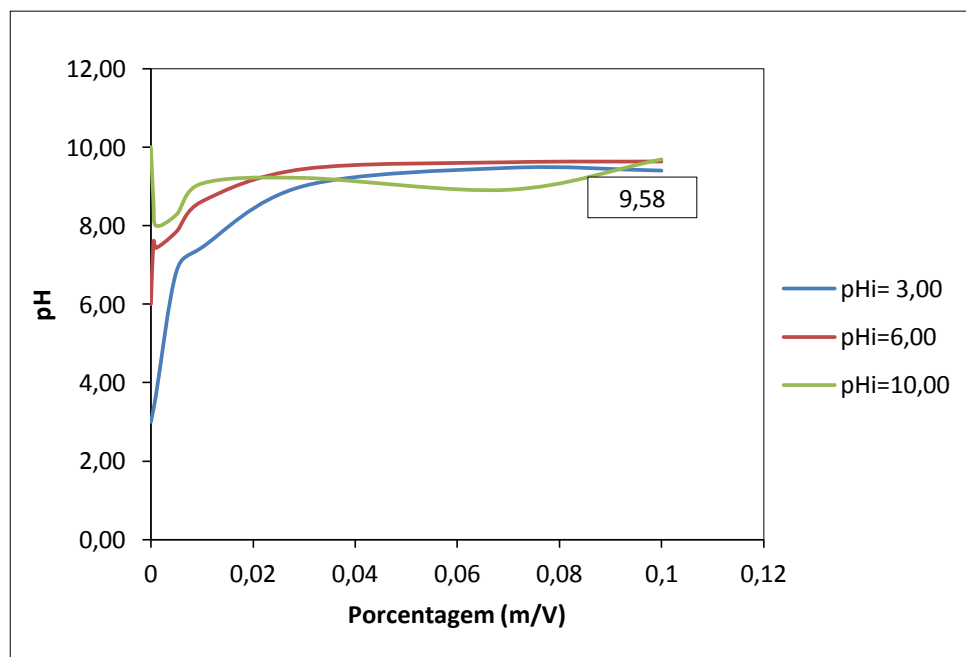


FIGURA B. Gráfico do pH_{pcz} do carvão ativado granular usado nas colunas de adsorção.