



## **I-071 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E SAXITOXINAS DA ÁGUA BRUTA AFLUENTE À ETA PITANGUI DE PONTA GROSSA/PR, UTILIZANDO OS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO PARA O SULFATO DE ALUMÍNIO E PAC**

**Marcelo De Julio**<sup>(1)</sup>

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Especialista em Gestão da Produção pela UFSCar. Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e Professor Colaborador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

**Diego Augusto Fioravante**

Acadêmico do Curso de Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

**Osmar Selhorst Filho**

Acadêmico do Curso de Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

**Fabiano Icker Oroski**

Químico pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Especialista em Gestão Empresarial e Financeira pela Faculdade Iguaçu. Coordenador Industrial da Unidade Regional Ponta Grossa da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, Campus Uvaranas, Bloco E, Ponta Grossa/PR. CEP 84030-900. Fone: (42) 3220-3251, Fax: (42) 3220-3074, e-mail: dejulio@uepg.br.

### **RESUMO**

Com o constante aumento da degradação da qualidade da água nos mananciais empregados no abastecimento humano, os responsáveis pela operação de estações de tratamento de água (ETA) estão encontrando inúmeros problemas na rotina operacional destas estações. Em função disto, eles precisam adequar os processos e operações de tratamento em função da atual realidade, a qual não mais condiz com a qualidade da água para qual a ETA foi originalmente projetada e construída. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de células intactas de cianobactérias por meio da construção dos diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC). A água de estudo foi proveniente de manancial eutrofizado, coletada na calha Parshall da ETA Pitangui que abastece o município de Ponta Grossa/PR. Após a seleção do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação para cada coagulante estudado, foram realizados ensaios de filtração em areia após a decantação, buscando-se simular um tratamento em ciclo completo, para a seleção da dosagem de polímero catiônico e carvão ativado em pó (CAP) mais apropriada para cada coagulante. Obteve-se total remoção de células de cianobactérias, concentração de saxitoxinas abaixo do estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e turbidez abaixo de 0,5 NTU.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cianobactérias, Saxitoxinas, Sulfato de Alumínio, PAC, Diagramas de Coagulação.

### **INTRODUÇÃO**

A qualidade e a quantidade da água bruta de um manancial dependem da forma com que acontece o uso e a ocupação da bacia hidrográfica. As atividades humanas geram impactos nos ecossistemas aquáticos e como consequência aceleram os processos de eutrofização (BOF, 2007).

A eutrofização artificial provoca um enriquecimento dos ecossistemas aquáticos através de um aumento das concentrações de nutrientes, principalmente nitratos e fosfatos, que resulta num incremento dos processos naturais da produção biológica em rios, lagos e reservatórios. Segundo FUNASA (2003) as principais fontes desse enriquecimento têm sido identificadas como sendo as descargas de esgotos domésticos e industriais dos centros urbanos e das regiões agricultáveis.

De acordo com Bittencourt-Oliveira e Molica (2003), um dos eventos ocorrentes nos ecossistemas aquáticos mais comumente associados ao aumento da concentração de nutrientes são as florações ou “blooms”. Estes eventos se caracterizam pelo intenso crescimento algal com predomínio de poucas ou mesmo de apenas uma



espécie, principalmente cianobactérias (Cyanophyceae), na superfície da água, formando uma densa camada de células, com consequências relacionadas ao aumento do custo de tratamento da água de abastecimento e prejuízos à saúde.

O florescimento algal em um manancial usado para abastecimento pode alterar a qualidade da água tratada e causar problemas operacionais em várias etapas de tratamento, como por exemplo, queda de eficiência da operação de decantação, redução na duração das carreiras de filtração e conseqüente aumento no consumo da água de lavagem dos filtros, diminuindo a produção efetiva da estação de tratamento de água (ETA). Todos esses problemas elevam o custo de produção da água e aumentam a necessidade de monitoramento da qualidade da água com maior frequência e em mais pontos do sistema (DI BERNARDO, 1995).

Além disso, alguns gêneros de cianobactérias possuem espécies ou cepas potencialmente produtoras de toxinas, sendo *Anabaena*, *Microcystis*, *Cylindrospermopsis*, *Synechocystis*, *Aphanizomenum*, *Lingbya*, *Oscillatoria*, *Phormidium* e *Schizothrix*, as principais (FUNASA, 2003). As intoxicações humanas por toxinas de cianobactérias podem ocasionar problemas hepáticos (hepatotoxinas), neurológicos (neurotoxinas), dermatites (dermatotoxinas), reações citotóxicas (citotoxinas) e irritações ao contato (endotoxinas) (CHORUS & BARTRAM, 1999).

As neurotoxinas (anatoxina-a, homoanatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxina e neosaxitoxina) atuam no sistema nervoso central, funcionando como bloqueadores musculares, provocando dessa forma, a morte por parada respiratória; já as hepatotoxinas, que incluem as microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsinas, produzem sintomas como fraqueza, palidez, extremidades frias, respiração ofegante, vômito e diarreia; podem também, ocasionar morte por parada respiratória, hemorragia hepática, além de promover, em alguns casos, o aparecimento de tumores (CARMICHAEL, 1994; WATANABE et al., 1996; AZEVEDO, 1998; PORFÍRIO et al., 1999; CODD, 2000; SILVA, 2005).

Na água de estudo do presente trabalho, a toxina produzida pela cianobactéria predominante (*cylindrospermopsis*, ordem Nostocales) é a saxitoxina (STX), de acordo com análises prévias realizadas pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR). Esta constatação vai de encontro com o relatório por Bittencourt-Oliveira e Molica (2003), que mencionam que as cepas brasileiras de *cylindrospermopsis* isoladas de diferentes regiões do país demonstraram produzir saxitoxinas.

A maior rota de exposição do homem às cianotoxinas é a ingestão de água (WHO, 1993). Com isso, o tratamento da água com elevada concentração de cianobactérias, quando realizado sem critérios, pode não ser eficiente na remoção dessas toxinas ou até mesmo promover a lise das cianobactérias propiciando a liberação das toxinas na água. De acordo com Lambert et al., (1994) há evidências que populações abastecidas por mananciais que apresentam extensas florações podem estar expostas a baixos níveis de toxinas por longo período.

Assim, o tratamento de água para consumo humano contendo cianobactérias requer cuidados especiais. O uso de agentes oxidantes, ao mesmo tempo em que melhora o tratamento facilitando a remoção de células de cianobactérias, promove a lise celular a qual pode causar a liberação de toxinas na água. Diante disto, a remoção de células intactas de cianobactérias é uma importante técnica que precisa ser sempre considerada.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de células intactas de cianobactérias da água usando os diagramas de coagulação como uma ferramenta para a seleção do par de valores 'dosagem de coagulante versus pH de coagulação' para dois coagulantes que se encontram entre os mais empregados no tratamento de águas de abastecimento: sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC). Também foram estudadas diferentes dosagens de polímero sintético catiônico e carvão ativado em pó (CAP).

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram realizados no equipamento Jartest (Nova Ética, modelo LDB), que consiste numa unidade em escala de laboratório que trabalha em batelada, no qual são realizados os processos e operações de mistura rápida, floculação, decantação e filtração, sendo a metodologia para a execução dos ensaios descrita em Di Bernardo et al., (2002). A água utilizada nos ensaios foi proveniente do Rio Pitangui (a captação da SANEPAR situa-se à jusante da Represa dos Alagados, a qual se encontra eutrofizada), coletada nas dependências da ETA da SANEPAR no município de Ponta Grossa/PR, antes da calha Parshall e antes da



adição de qualquer produto químico. A água de estudo foi coletada em julho/2008 e armazenada em uma caixa de água com tampa numa dependência fechada e ventilada da estação, não sendo exposta ao sol e em temperatura ambiente (13°C a 20°C).

Todos os ensaios foram realizados com a temperatura da água de 20±1°C. A análise qualitativa das populações de cianobactérias (identificação) foi realizada em microscópio óptico binocular (NIKON, eclipse TS100). A análise quantitativa foi feita pelo método de Utermöhl e a densidade foi calculada em número de células (cel/mL). A análise de saxitoxinas foi feita por HPLC (Cromatografia líquida de alta eficiência), com precisão de 1 µg/L. As demais análises e determinações, assim como a caracterização da água de estudo, foram feitas nos laboratórios da SANEPAR de acordo com o 'Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater' (1995).

Para se variar o pH de coagulação foi empregado agente alcalinizante (hidróxido de sódio 0,1 N) ou acidificante (ácido clorídrico 0,1 N). Os coagulantes empregados foram o sulfato de alumínio e o PAC (ambos líquidos e os mesmos utilizados pela SANEPAR). Estes dois coagulantes foram escolhidos, pois além de serem os mais empregados no tratamento de águas de abastecimento, a ETA da SANEPAR em Ponta Grossa, dependendo da época do ano, alterna a aplicação dos mesmos.

Os parâmetros da mistura rápida, floculação e decantação empregados nos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação foram fixados conforme a Tabela 1.

**Tabela 1. Parâmetros físicos adotados para a construção dos diagramas de coagulação.**

Parâmetro	Valor
Tempo de mistura rápida ( $T_{mr}$ )	10 s
Gradiente médio de mistura rápida ( $G_{mr}$ )	600 s <sup>-1</sup>
Tempo de floculação ( $T_f$ )	20 min
Gradiente médio de floculação ( $G_f$ )	20 s <sup>-1</sup>
Velocidades de sedimentação ( $V_s$ )	$V_{s1} = 3,0$ cm/min $V_{s2} = 1,5$ cm/min $V_{s3} = 0,5$ cm/min

Durante a realização dos ensaios foram medidos os parâmetros pH de coagulação e turbidez remanescente. Para a leitura da turbidez e do pH foram utilizados, respectivamente, os equipamentos 2100P Turbidimeter (Hach) e pHmetro modelo APA-200 (Meter). Todas as leituras de pH foram realizadas com agitação, para isso foi utilizado o equipamento Agitador Magnético Mini (Quimis).

Os diagramas de coagulação foram construídos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005) para as três velocidades de sedimentação apresentadas na Tabela 1 e para os dois coagulantes em estudo. As curvas nos diagramas foram construídas como conjuntos, onde as linhas delimitam a região dos pares de dosagem de coagulante x pH de coagulação que possuem turbidez menor ou igual a indicada pela curva. De posse dos diagramas de coagulação, foram selecionados dois pontos nos diagramas do sulfato de alumínio e dois nos do PAC, correspondendo cada um, a uma dosagem do respectivo coagulante e seu pH de coagulação.

Os diagramas foram construídos apenas para a turbidez por ser este um parâmetro de rápida medição, em contraste com as análises quantitativas de cianobactérias (contagem de células). A turbidez é uma característica da água devida à presença de partículas sólidas em suspensão (silte, argila, sílica, colóides), matéria orgânica e inorgânica finamente divididas, organismos microscópicos e algas, sendo a remoção desta última o principal objetivo deste trabalho. A turbidez é uma medida indireta destas impurezas (AWWA, 1999).

Nos diagramas de coagulação a notação PS significa ponto selecionado.

Após isso foram realizados ensaios para a escolha da dosagem de polímero sintético catiônico em emulsão (Magnafloc LT225, Gross 25, 10 KGS, polyacrylamide, mesmo empregado na ETA da SANEPAR em Ponta Grossa) em função da remoção de turbidez e cianobactérias. Na sequência, realizaram-se ensaios para a



escolha da dosagem de CAP (Brascarbo, tipo K-800 Umectado, também o mesmo empregado na ETA) em função da remoção de turbidez e cianobactérias.

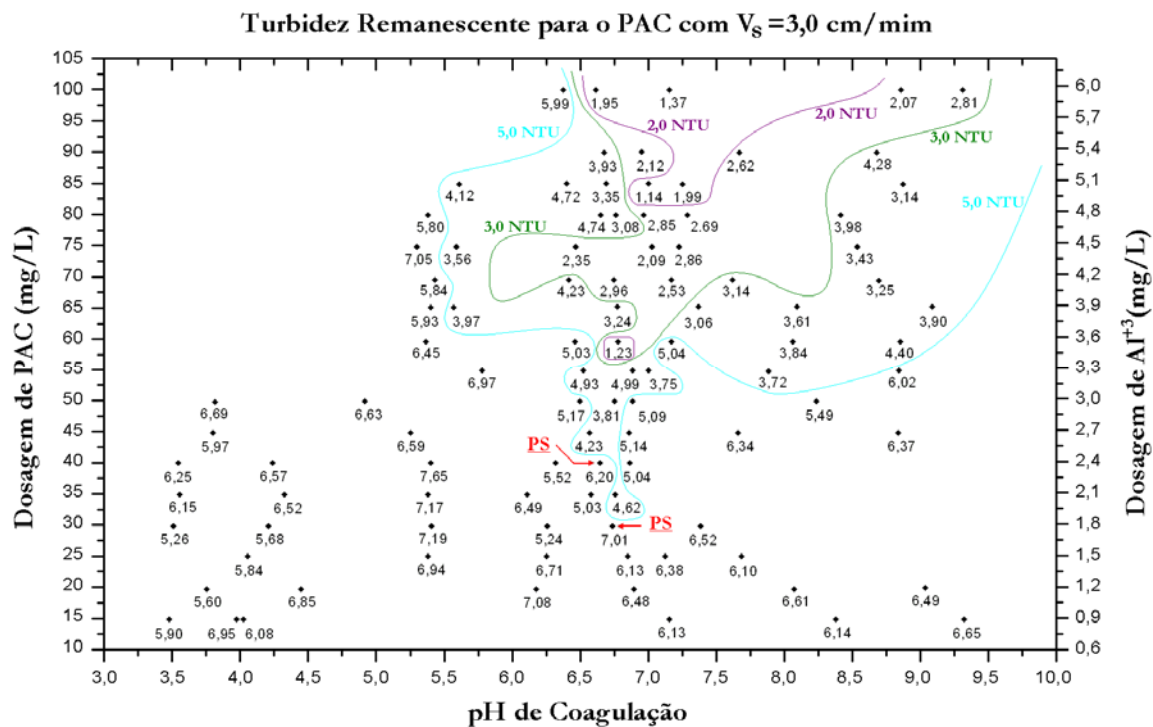
Foram preparadas soluções de polímero e CAP com concentração de 0,5 g/L e 5 g/L, respectivamente. O polímero foi dosado logo após ter decorrido metade do tempo da floculação (da mesma forma que é feito na ETA da SANEPAR) e o CAP 15 min antes da adição do coagulante, em uma rotação de 100 rpm ( $G = 125 \text{ s}^{-1}$ ).

Então, por fim, com o par de valores 'dosagem de coagulante x pH de coagulação' e as dosagens de polímero e CAP selecionadas, foi realizado um ensaio para a determinação de turbidez, pH, cor aparente (espectrofotômetro DR 910 da Hach), concentração de alumínio (método espectrofotométrico com kit da Hach) contagem de algas e a determinação de saxitoxinas na água filtrada para cada coagulante estudado. Para a filtração empregou-se um kit de FLA (Filtro de Laboratório de Areia) que possui diâmetro interno de 19 mm e meio filtrante constituído de areia, com 15 cm de espessura. O tamanho efetivo da areia foi de 0,45 mm, tamanho mínimo e máximo de, respectivamente, 0,33 e 1,37 mm e coeficiente de desuniformidade de 1,60; a vazão média de filtração foi de 16 mL/min (correspondente a uma taxa de filtração de aproximadamente  $80 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ ) e a coleta se deu para o tempo médio de filtração de 20 min depois do tempo de decantação correspondente à velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min. A filtração durante 20 min se faz necessária para que ocorra a renovação da água dentro dos filtros, pois a água de lavagem (retrolavagem) se faz com água de torneira. As análises de STX foram realizadas apenas nos ensaios finais em função de seu custo.

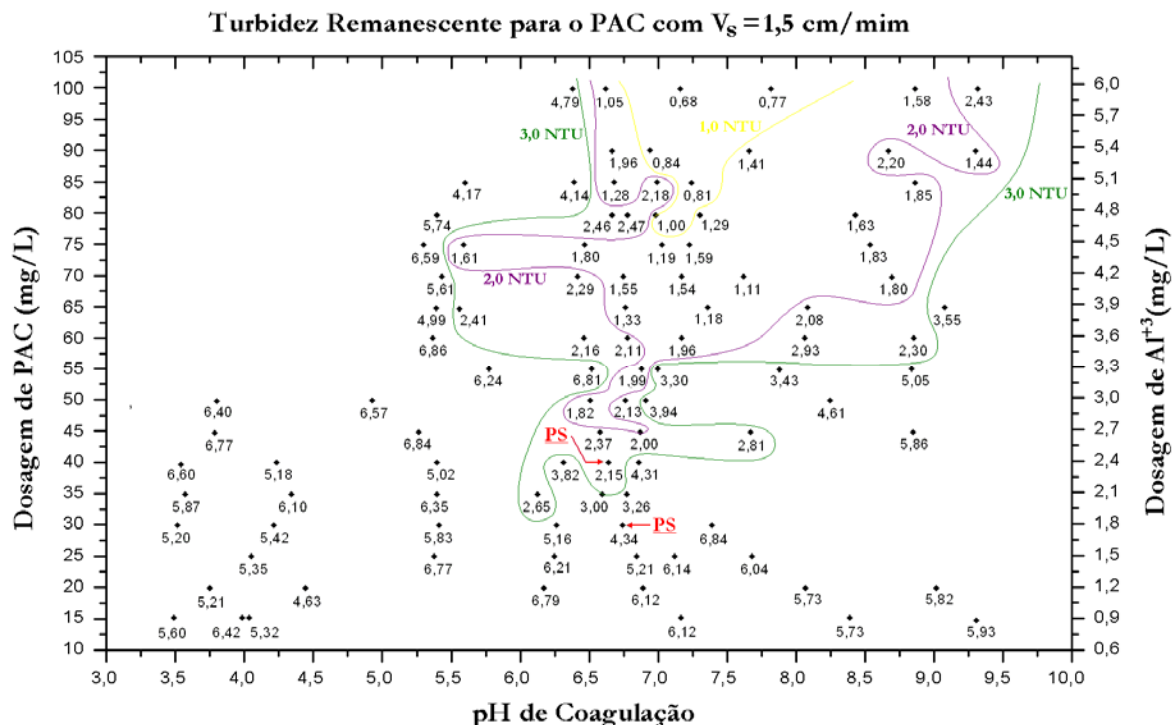
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a realização dos ensaios, a água de estudo apresentou as seguintes características:  $\text{pH} = 7,02 \pm 0,21$ ; cor aparente =  $103 \pm 23 \text{ uH}$ ; turbidez =  $5,27 \pm 0,86 \text{ NTU}$ . A temperatura da água foi mantida em  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  em todos os ensaios. A água de estudo também foi caracterizada logo após sua coleta pelos laboratórios da SANEPAR em Curitiba, sendo obtidos: 0,163 mg/L de alumínio, 55 mg/L de sólidos dissolvidos totais, não foi encontrado sólidos suspensos totais na amostra, correspondendo a 55 mg/L de sólidos totais, 106 cels/mL de Aphanizomenon e 7.709 cels/mL de cianobactérias da ordem Nostocales (sendo destas 261 cels/mL de Cylindrospermopsis), proporcionando um total de 7.815 cels/mL de Cianobactérias. A concentração de STX equivalentes na água bruta foi menor que o limite de detecção do método.

Analizando as Figuras 1, 2 e 3 observa-se que para o PAC os melhores resultados foram obtidos a partir de uma dosagem de 25 mg/L (ver Figura 3) e para dosagens de coagulante mais altas que esta, a turbidez remanescente diminuiu progressivamente. Os melhores resultados se encontraram em uma faixa de valores de pH entre 5,5 até 9,5, caracterizando o mecanismo de coagulação da varredura, indicado para o tratamento em ciclo completo. Uma outra região nestes diagramas com dosagens de PAC e valores do pH de coagulação mais baixos também conduziu a resultados satisfatórios, correspondendo ao mecanismo de coagulação de adsorção e neutralização de cargas, indicado para as tecnologias de filtração direta. Conforme esperado, a medida que se diminuiu a velocidade de sedimentação, a turbidez remanescente também diminuiu e a área delimitada pelas curvas de mesma eficiência aumentou.

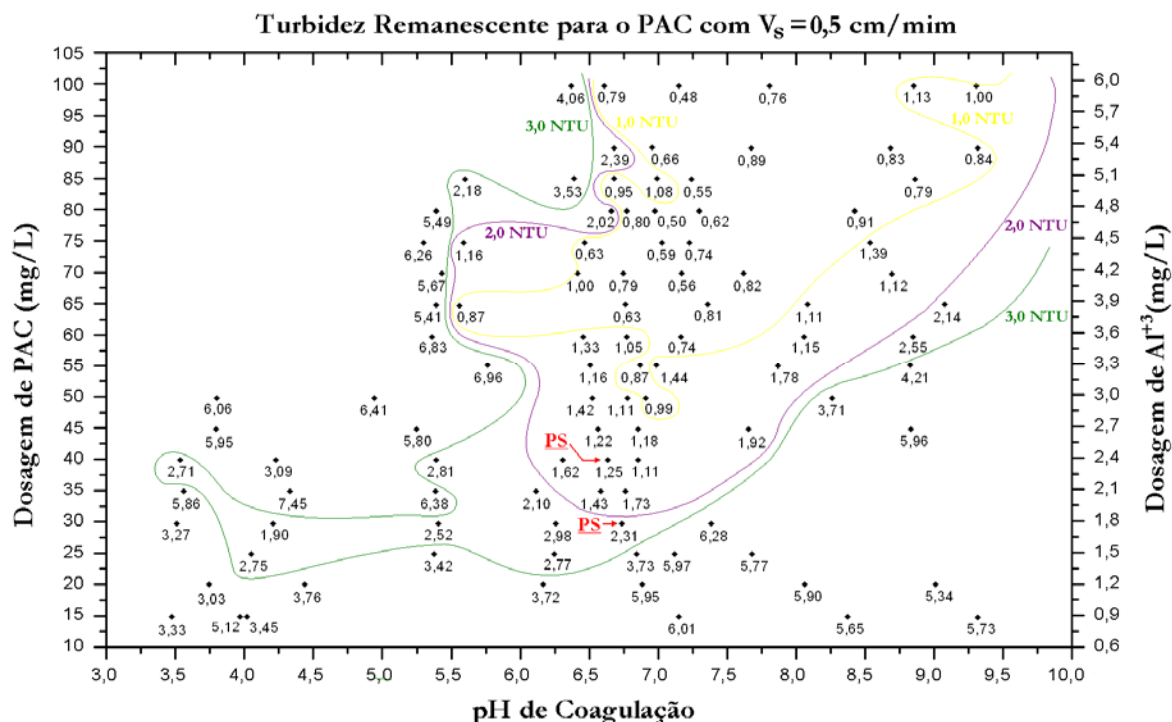


**Figura 1 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de PAC x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min. PS: Ponto Seleccionado.**



**Figura 2 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de PAC x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min.**





**Figura 3 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de PAC x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min.**

Analisando as Figuras 4, 5 e 6 observa-se que para o sulfato de alumínio os melhores resultados também foram obtidos a partir de uma dosagem de 25 mg/L do produto comercial (ver Figura 6). Os melhores resultados se encontraram em uma faixa de valores de pH entre 5,0 até 7,25, uma faixa significativamente menor que a verificado para o PAC. Nesta faixa de pH o mecanismo de coagulação predominante é o da varredura. Como o ocorrido com o PAC, a medida que se afasta o valor de pH da faixa citada acima ou diminui-se a dosagem de coagulante a turbidez remanescente, após a etapa de decantação para a água em estudo, aumenta. Nos diagramas de coagulação do sulfato de alumínio não se observou, para as dosagens e valores de pH de coagulação estudados, uma região que pudesse ser nitidamente associada ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, assim como ocorreu para o PAC. E, conforme esperado, a medida que se diminuiu a velocidade de sedimentação, a turbidez remanescente também diminuiu.

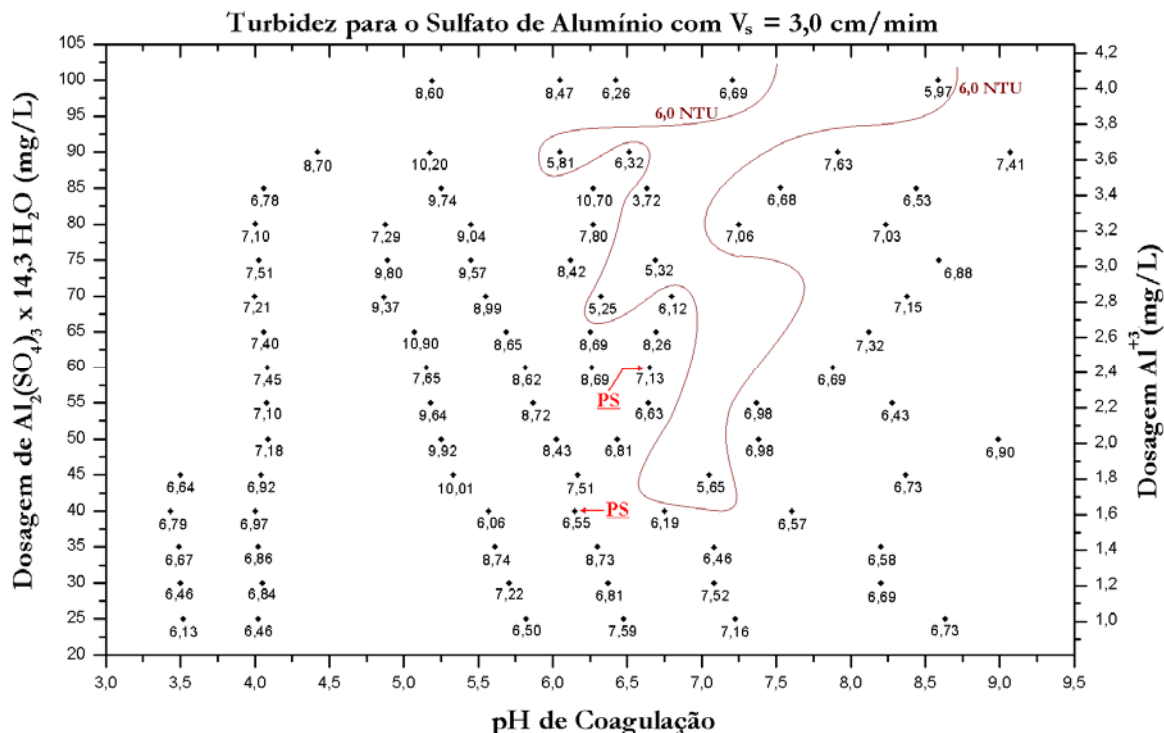


Figura 4 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de sulfato de alumínio x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min.

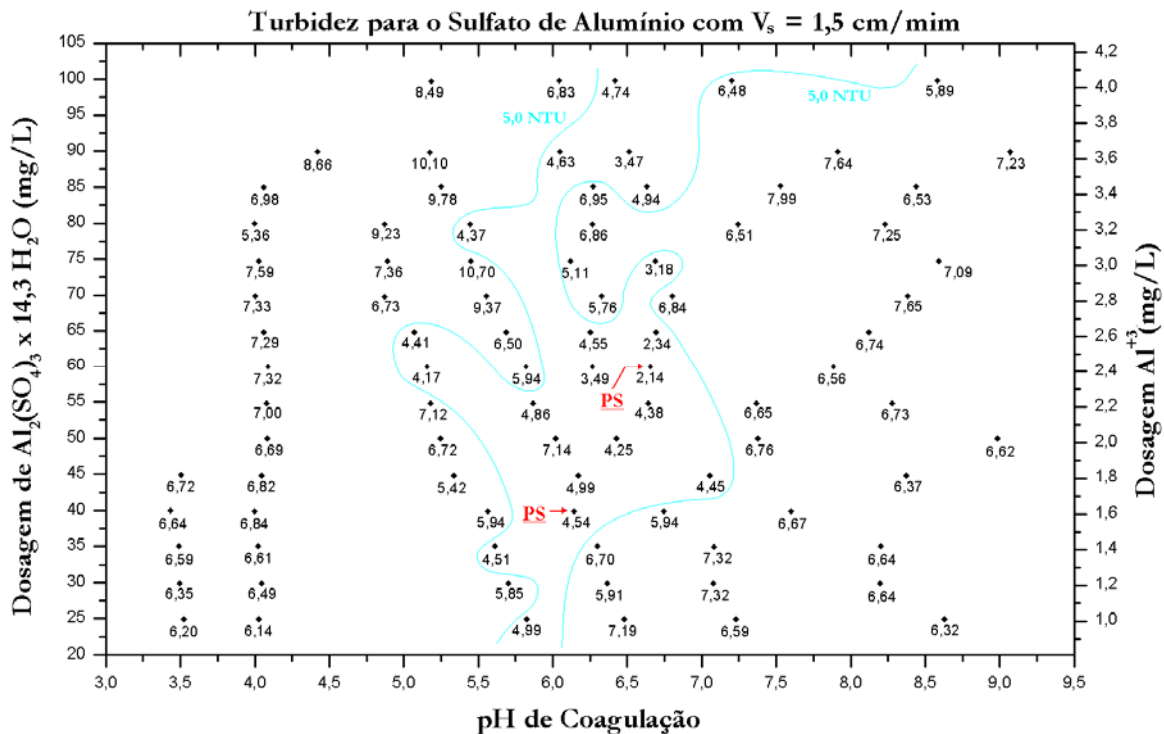
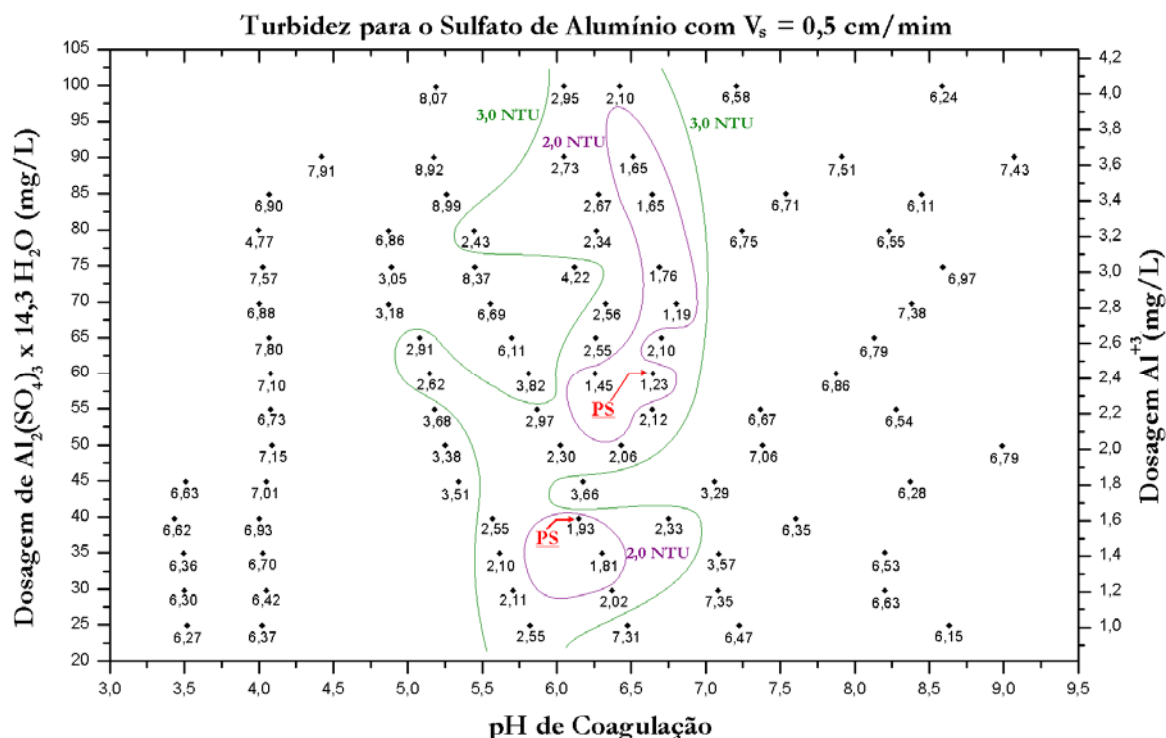


Figura 5 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de sulfato de alumínio x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min.



**Figura 6 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de sulfato de alumínio x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min.**

Comparando-se os diagramas de coagulação do PAC com os do sulfato de alumínio, observa-se que para o PAC as regiões contidas pelas curvas de mesma eficiência foram maiores, indicando ser o PAC um coagulante mais robusto para a água de estudo em questão, suportando pequenos erros de dosagens sem comprometer a qualidade da água decantada. Também se observa uma maior remoção de turbidez com o PAC, principalmente para as maiores velocidades de sedimentação, revelando que este coagulante iria requerer decantadores de menores dimensões. Adicionalmente, com o sulfato de alumínio não se obteve nenhum ponto nos diagramas de coagulação com turbidez remanescente abaixo de 1,0 NTU, diferentemente do observado para o PAC, que inclusive para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min já apresentou alguns pontos com turbidez inferior ao valor mencionado.

Assim, foram selecionados dois pontos nos diagramas de coagulação para cada coagulante (indicados nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6), um com resultado considerado satisfatório e outro com uma dosagem menor de coagulante e turbidez um pouco superior, para se analisar a influência do polímero na remoção de turbidez e cianobactérias, já que visualmente havia uma grande formação de flocos, porém com tamanhos reduzidos e, portanto, com baixíssima velocidade de sedimentação.

Os pontos selecionados para o coagulante PAC apresentaram dosagem de produto comercial de 30 mg/L (correspondendo a uma dosagem de  $Al^{+3}$  de 1,79 mg/L) com um valor de pH de coagulação de 6,74 e 40 mg/L (2,39 mg $Al^{+3}$ /L) com um valor de pH de 6,65. Para o coagulante sulfato de alumínio os pontos selecionados apresentaram dosagens do produto comercial de 40 mg/L (1,62 mg $Al^{+3}$ /L) com um valor de pH de 6,15 e 60 mg/L (2,43 mg $Al^{+3}$ /L) com um valor de pH de 6,65. Esses pontos, embora não sejam os que conduziram aos menores valores de turbidez remanescente, não apresentaram altas dosagens de coagulante e não requereram adição de alcalinizante ou acidificante, o que acarretaria numa redução no custo de produção, além de facilitar a rotina operacional da estação de tratamento.

Observando a Tabela 2, constata-se apenas uma combinação de dosagens de PAC e polímero com a qual se obteve total remoção de cianobactérias. Também se pode observar a considerável diminuição da turbidez remanescente utilizando o polímero como auxiliar de floculação e que todos os valores de cor aparente e turbidez após a filtração ficaram abaixo do recomendado pela Portaria 518/2004. Portanto, para o PAC, a





dosagem selecionada de coagulante e polímero foram, respectivamente, 40 mg/L e 0,6 mg/L (produto comercial), em função do principal objetivo deste trabalho ser a remoção de células intactas de cianobactérias. Assim, estas foram as dosagens empregadas para a seleção de dosagem de CAP em função da remoção de turbidez e cianobactérias.

**Tabela 2. Dosagem de polímero para o coagulante PAC, visando a remoção de turbidez e cianobactérias.**

Dosagem PAC (mg/L)	Dosagem Polímero (mg/L)	pH de Coag.	Água Decantada		Água Filtrada			
			Turbidez (NTU)		pH	Cor Aparente (uH)	Turbidez (NTU)	Contagem Cianobactérias (cels/mL)
			3,0 cm/min	1,5 cm/min				
30	0,4	7,20	1,51	1,10	7,30	0	0,35	130,68
30	0,6	7,34	1,31	0,96	7,33	1	0,27	237,6
30	0,8	7,16	0,86	0,72	7,32	0	0,35	23,76
30	1,0	7,17	0,87	0,83	7,33	0	0,44	47,52
40	0,4	7,02	0,61	0,51	7,31	0	0,29	47,52
40	0,6	7,11	0,57	0,56	7,35	0	0,37	0
40	0,8	7,20	0,59	0,54	7,18	5	0,34	226
40	1,0	7,08	0,54	0,54	7,19	7	0,42	106,9

Analisando a Tabela 3, pode-se observar apenas duas combinações de dosagens de sulfato de alumínio e polímero que conduziram a uma total remoção de cianobactérias. Também se observa que com a dosagem de 40 mg/L de coagulante foram obtidos valores de turbidez remanescente menores do que com a dosagem de 60 mg/L de coagulante. Como verificado com o PAC, nos ensaios empregando-se o sulfato de alumínio há uma grande diminuição nos valores de turbidez da água decantada utilizando o polímero como auxiliar de floculação e que após a filtração todas as combinações estudadas de dosagem de coagulante e polímero conduziram a valores de turbidez e cor aparente abaixo do estabelecido pela Portaria 518/2004.

Portanto, para o sulfato de alumínio, foram selecionadas as dosagens de 40 mg/L e 0,4 mg/L, de coagulante e polímero (produto comercial), respectivamente, combinação esta que obteve total remoção de cianobactérias com as menores dosagens. Estas foram as dosagens utilizadas nos ensaios de seleção de dosagem de CAP em função da remoção de turbidez e cianobactérias. Observa-se uma menor dosagem de alumínio e polímero para total remoção de cianobactérias empregando-se o sulfato de alumínio em relação ao PAC, o que acabaria conduzindo a um menor custo de produção com este coagulante.

**Tabela 3. Dosagem de polímero para o coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ , visando a remoção de turbidez e cianobactérias.**

Dosagem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ (mg/L)	Dosagem Polímero (mg/L)	pH de Coag.	Água Decantada		Água Filtrada			
			Turbidez (NTU)		pH	Cor Aparente (uH)	Turbidez (NTU)	Contagem Cianobactérias (cels/mL)
			3,0 cm/min	1,5 cm/min				
40	0,4	6,67	0,81	0,79	6,94	2	0,39	0
40	0,6	6,55	0,70	0,72	6,91	0	0,35	130,68
40	0,8	6,52	0,70	0,68	6,76	4	0,39	11,88
40	1,0	6,52	0,77	0,71	6,93	6	0,38	47,52
60	0,4	7,20	1,94	1,21	7,39	0	0,38	11,88
60	0,6	7,27	1,52	1,12	7,39	0	0,40	23,76
60	0,8	7,23	1,18	1,17	7,37	0	0,40	23,76
60	1,0	7,26	1,24	1,26	7,35	0	0,44	0

Observando a Tabela 4, verifica-se que para o PAC, algumas combinações de dosagens de coagulante, polímero e CAP ainda apresentaram cianobactérias, e que todos os valores de turbidez remanescente após a filtração se encontraram abaixo do recomendado pela Portaria 518/2004 (0,5 NTU). Portanto foi selecionada a combinação de dosagens que apresentou a menor turbidez remanescente após a filtração, como também a total remoção de cianobactérias e menor dosagem de CAP. Portanto, a dosagem de CAP selecionada para o coagulante PAC foi de 5 mg/L.



Tabela 4. Dosagem de CAP para o coagulante PAC, visando a remoção de turbidez e cianobactérias.

Dosagem PAC (mg/L)	Dosagem Polímero (mg/L)	CAP (mg/L)	pH de Coag.	Água Decantada		Água filtrada			
				Turbidez (ntu)		pH	Cor Aparente (uH)	Turb. (NTU)	Contagem Cianobactérias (cels/mL)
				3,0 cm/min	1,5 cm/min				
40	0,6	5	7,04	0,75	0,53	7,25	NM*	0,37	0
40	0,6	10	7,03	0,73	0,53	7,18	NM	0,44	142,56
40	0,6	15	7,00	0,66	0,62	7,20	NM	0,40	11,88
40	0,6	20	7,01	0,61	0,60	7,29	NM	0,40	0

\*NM: não medido.

Por fim, verifica-se na Tabela 5, que ao contrário do PAC, todas as combinações de dosagem de sulfato de alumínio, polímero e CAP conduziram a total remoção de cianobactérias. Também constata-se que todas as combinações apresentaram turbidez remanescente, após a filtração, abaixo do recomendado pela Portaria 518/2004. Portanto a dosagem selecionada de CAP empregando-se o sulfato de alumínio foi de 5 mg/L.

Tabela 5. Dosagem de CAP para o coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ , visando a remoção de turbidez e cianobactérias.

Dosagem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ (mg/L)	Dosagem Polímero (mg/L)	CAP (mg/L)	pH de Coag.	Água Decantada		Água filtrada			
				Turbidez (NTU)		pH	Cor Aparente (uH)	Turb. (NTU)	Contagem Cianobactérias (cels/ml)
				3,0 cm/min	1,5 cm/min				
40	0,4	5	6,64	0,87	0,83	7,03	6	0,38	0
40	0,4	10	6,54	0,88	0,88	7,02	3	0,37	0
40	0,4	15	6,51	1,02	0,87	6,98	3	0,40	0
40	0,4	20	6,49	0,88	0,77	6,98	3	0,39	0

Assim estas foram as combinações de dosagens utilizadas para o PAC e o sulfato de alumínio para se verificar a concentração de saxitoxinas na água filtrada. Para os dois coagulantes empregados a concentração de STX equivalentes ficou abaixo do estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (sendo este limite de 3 µg/L), sendo 1,4 µg/L para o sulfato de alumínio e abaixo do limite de detecção do método quando empregou-se o PAC. Neste ensaio também foi medida a concentração de alumínio residual, após a filtração, sendo encontrado 0,012 mg/L e 0,018 mg/L, quando empregou-se os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, respectivamente. Ambos os valores estão abaixo do estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro, que é de 0,2 mg/L.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Para o coagulante PAC e para a água em estudo, a partir de uma dosagem de 25 mg/L de coagulante já obteve-se resultados satisfatórios, sendo os melhores contidos em uma faixa de valores de pH de coagulação entre 5,5 e 9,5.

Para o sulfato de alumínio e para a água em questão também obteve-se resultados satisfatórios para dosagens a partir 25 mg/L de coagulante, porém para uma faixa de valores de pH de coagulação mais estreita, compreendida entre 5,0 e 7,25. Para o sulfato de alumínio ao contrário do PAC, não se atingiu, nos diagramas de coagulação, nenhuma turbidez remanescente abaixo de 1,0 NTU.

Nos diagramas de coagulação do PAC observou-se turbidez remanescente abaixo de 2 NTU para a velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min, enquanto que para o sulfato de alumínio o mesmo só foi ocorrer para a velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min. Desta forma, o coagulante PAC se mostrou mais robusto para a água em questão.

Para os dois coagulantes testados, os diagramas de coagulação se mostraram ferramentas importantes na seleção do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação visando a remoção de células intactas de cianobactérias.



Dosando-se polímero na etapa de floculação, com o coagulante PAC obteve-se remoção total de cianobactérias para apenas uma combinação de dosagem de coagulante e polímero (dentre as estudadas), que foi 40 mg/L (2,39 mgAl<sup>3+</sup>/L) e 0,6 mg/L. Essa combinação também resultou numa significativa redução da turbidez remanescente após a etapa de decantação, em comparação com o diagrama de coagulação onde não se dosou polímero, mostrando a importância deste na remoção do principal parâmetro de controle empregado no tratamento de águas de abastecimento.

Assim como para o PAC, o sulfato de alumínio também apresentou resultados significativamente melhores dosando-se polímero catiônico como auxiliar de floculação, porém para o sulfato de alumínio duas combinações de dosagens de polímero e coagulante apresentaram total remoção de cianobactérias. As dosagens selecionadas foram 40 mg/L (1,62 mgAl<sup>3+</sup>/L) de coagulante e 0,4 mg/L de polímero, sendo as dosagens de alumínio e polímero inferiores que as requeridas pelo PAC.

Os dois coagulantes empregados requereram a menor dosagem estudada de CAP, que foi 5 mg/L. Porém, o sulfato de alumínio ao contrário do PAC apresentou para todas as combinações de dosagem de coagulante juntamente com polímero e CAP, a total remoção de cianobactérias.

Após a filtração, e com a combinação de todas as dosagens de produtos químicos selecionadas, os dois coagulantes apresentaram turbidez menor que 0,5 NTU, a total remoção de cianobactérias e uma baixa concentração de alumínio residual. Com relação à concentração de saxitoxinas, esta ficou abaixo do limite de detecção do método quando se empregou o PAC e foi de 1,4 µg/L para o sulfato de alumínio, abaixo das 3,0 µg/L estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

Diante do exposto, mesmo o PAC tendo apresentado dosagem de alumínio e polímero superior à requerida pelo sulfato de alumínio, em função da maior faixa de trabalho nos diagramas de coagulação, às maiores velocidades de sedimentação conseguidas e, principalmente, em virtude de não ter sido detectada saxitoxinas na água tratada final, o coagulante PAC se mostrou mais apropriado para a água em questão.

A estratégia de remoção de células intactas de cianobactérias se mostrou apropriada para a água em estudo. Isto revela que a metodologia empregada, na qual os diagramas de coagulação foram construídos apenas para a turbidez (uma medida rápida e de baixo custo), é viável para ajudar os responsáveis pela operação da ETA a rapidamente ajustar o tratamento no caso de mudanças na qualidade da água bruta. Com esta metodologia, a contagem de cianobactérias e a análise de cianotoxinas (análises de custo mais elevado e que demandam maior tempo) precisam ser feitas para apenas algumas amostras.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e seus funcionários, pelos equipamentos, análises, produtos químicos, bolsa de iniciação científica ao terceiro autor e a Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica fornecida ao segundo autor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Water quality and treatment – A handbook of community water supplies*. AWWA, McGraw-Hill, Inc., 5<sup>th</sup> ed. USA, 1999.
2. AZEVEDO, S.M.F.O. Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a Saúde Pública. *Medicina On Line* 1(3): 1-24, 1998.
3. BOF, J.G. *Remoção de turbidez e de fitoplâncton por meio da sedimentação e da flotação, com base no diagrama de coagulação do sulfato de alumínio: avaliação em escala de bancada*. 138p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
4. BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C.; & MOLICA, R. Cianobactéria invasora: aspectos moleculares e toxicológicos de *cylindrospermopsis raciborskii* no Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, ed. n.30, jan-jun, 82-90, 2003.
5. CARMICHAEL, W.W. *The Toxins of Cyanobacteria*. *Scientific American* 270(1): 64-72, 1994.
6. CHORUS, I. & BARTRAM, J. *Toxic Cyanobacteria in Water. A guide to their Public Health consequences, Monitoring and Management*. E & FN Spon, London, 416 p, 1999.



7. CODD, G.A. *Cyanobacterial Toxins, the Perception of the Water Quality, and the Priorisation of Eutrophication Control*. Ecological Engineering 16: 51-60, 2000.
8. DI BERNARDO, L. *Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
9. DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. *Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos. RiMA. 237p, 2002.
10. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos, RiMA. 2ed., 2v, 1565p, 2005.
11. FUNASA. *Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano*. Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 56p, 2003.
12. LAMBERT, T.W.; BOLAND, M.P.; HOLMES, C.F.B.; HRUDEY, S.E. *Quantitation of the microcystin hepatotoxins in water at environmentally relevant concentrations with the protein phosphate bioassay*. Environmental Science & Technology, 28(4):753-5, 1994.
13. PORFIRIO, Z., RIBEIRO, M.P., ESTEVAM, C.S., HOULY, R.L.S. & SANT'ANA, A.E.G. *Hepatoesplenomegaly caused by an extract of cyanobacterium Microcystis aeruginosa bloom collected in the Manguaba Lagoon, Alagoas, Brazil*. Microbiology Magazine, 30(3): 278-285, 1999.
14. SILVA, D. *Dinâmica de populações de Microcystis (Cyanobacteria) em pesqueiros da Região Metropolitana de São Paulo, SP, Brasil*. 146p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Botânica de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2005.
15. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 21<sup>a</sup> ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2005.
16. WATANABE, M.F., HARADA, K., CARMICHAEL, W.W. AND FUJIKI, H. *Toxic Microcystis*. CRC Press, Boca Raton, 262 p, 1996.
17. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*. 2<sup>nd</sup> ed. Geneve: WHO; 1993.
18. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality - Addendum to vol.1*, 2<sup>nd</sup> ed. Geneve: WHO; 1993.