



I-069 – REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO

Adilson Nunes Fernandes

Doutor em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Químico da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). Departamento de Recursos Hídricos da Metropolitana. Divisão de Gestão e Desenvolvimento Operacional de Recursos Hídricos Metropolitanos.

Ernani Pinto Junior

Farmacêutico-Bioquímico - CRF: 37777, formado pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo (USP). Doutor em Bioquímica, Instituto de Química – USP. Professor Associado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, em Regime de Dedicção Exclusiva à Docência e Pesquisa.

Sidney Seckler Ferreira Filho⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica da USP. Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em Regime de Dedicção Exclusiva à Docência e Pesquisa.

Endereço⁽¹⁾: Endereço: Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Av. Professor Almeida Prado, 271 Prédio de Engenharia Civil. Bairro Butantã. Cidade Universitária. CEP: 05508-900. e-mail: ssffilho@usp.br

RESUMO

A contaminação dos mananciais de abastecimento, especialmente em regiões com condições inadequadas de saneamento e suprimento de água, tem como principal consequência para ecossistemas aquáticos a ocorrência de acelerados processos de eutrofização. A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias é a capacidade desses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana. A principal via de intoxicação é pelo consumo oral da água sem um tratamento adequado para remoção dessas toxinas. Neste trabalho foram enfocados os processos de oxidação química e adsorção, associados ao tratamento convencional, para a remoção de microcistina-LR (MYC-LR) no tratamento de águas de abastecimento. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o permanganato de potássio (na forma de pré-oxidante), quanto o cloro (na forma de pré, inter ou pós-oxidante), quando utilizados de forma adequada, podem oxidar com eficiência MYC-LR em sistemas de tratamento convencionais. A adsorção de MYC-LR requereu elevadas doses de carvão ativado em pó (CAP), configurando a necessidade de condução de ensaios cinéticos específicos para seleção de CAP para esta finalidade.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, Oxidação química, Adsorção, Cianotoxinas.

INTRODUÇÃO

As atividades humanas levam a usos múltiplos dos recursos hídricos tais como: abastecimento público, irrigação, uso industrial, navegação, recreação e aquíicultura. Embora essas atividades variem de acordo com a população na bacia de drenagem e com a organização econômica e social da região, essas atividades geram impactos e deterioração da qualidade da água, assim como interferem na sua disponibilidade.

A eutrofização artificial produz mudanças na qualidade da água incluindo a redução de oxigênio dissolvido, da biodiversidade aquática, a perda das qualidades cênicas, a morte extensiva de peixes e o aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Essas florações podem provocar o aumento no custo do tratamento da água de abastecimento e consequências relacionadas à saúde pública.

Entre os fatores que levam as cianobactérias predominarem sobre os outros grupos fitoplanctônicos (microalgas), destacam-se as características fisiológicas pelas quais as cianobactérias assimilam os nutrientes (N e P) do meio aquático. De maneira geral, as cianobactérias são menos eficientes na assimilação desses nutrientes do que as microalgas (algas verdes ou diatomáceas, por exemplo), que, em condições normais,



crecem mais e melhor. No entanto, ao produzir uma descarga excessiva de nutrientes nos reservatórios o homem propicia uma maior oferta desses nutrientes, facilitando a assimilação dos mesmos e o crescimento das cianobactérias.

O crescimento intenso desses microrganismos na superfície da água geralmente se dá com predomínio de poucas ou mesmo de apenas uma espécie de cianobactéria produtora de toxinas, ou de outros metabólitos, que inibem a sua predação por microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, etc. Esses consumidores primários vão preferir consumir as microalgas não tóxicas e com maior valor nutricional, contribuindo, com isso, para a redução das populações dessas microalgas, o que, por sua vez, resultará numa diminuição drástica da comunidade dos consumidores primários, com conseqüências em toda a cadeia alimentar do ambiente aquático.

A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água é a capacidade desses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana, tanto pela ingestão de água como por contato em atividades de recreação no ambiente, ou ainda pelo consumo de pescado contaminado. Entretanto, a principal via de intoxicação é pelo consumo oral da água sem um tratamento adequado para remoção dessas toxinas.

As cianotoxinas formam um grupo de substâncias químicas bastante diversas, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Algumas cianotoxinas são neurotoxinas bastante potentes (anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxinas), outras são principalmente tóxicas ao fígado (microcistinas, nodularina e cilindrospermopsina) e outras ainda podem ser irritantes ao contato, consideradas como endotoxinas pirogênicas, como as de bactérias Gram-negativas.

Como o número de estudos sobre a eficiência da remoção dessas cianotoxinas pelos processos de tratamento da água ainda é reduzido, e as técnicas de detecção de cianotoxinas ainda não são muito difundidas na prática do monitoramento de águas de abastecimento, a avaliação da exposição humana às cianotoxinas pelo consumo da água ainda é bastante deficiente. Além disso, em regiões abastecidas por mananciais de superfície que apresentam florações de cianobactérias tóxicas, a real exposição a essas toxinas irá depender do método de captação, da seqüência tratamento da água e do controle operacional do sistema de abastecimento.

Como a qualidade da água é um fator limitante para o desenvolvimento social e econômico de um país, verifica-se que várias lacunas precisam ser preenchidas para que possamos garantir, de forma segura e confiável, a qualidade de água em nossos mananciais e nos sistemas de abastecimento público. Uma das principais lacunas é a síntese e disseminação da informação e conhecimento disponível sobre os diferentes aspectos envolvidos com as causas e conseqüências da ocorrência de cianobactérias em nossos mananciais de abastecimento.

O manancial focado neste estudo foi o Guarapiranga, localizado ao sul da Região Metropolitana do Estado de São Paulo (RMSP).

Os problemas de tratamento enfrentados pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) neste sistema produtor incluem episódios intermitentes, porém intensos de gosto e odor, diminuição da produtividade durante a carreira de filtração também relacionada à floração de algas, aumento da concentração de ferro e manganês solúveis relacionado com a estratificação anaeróbia do reservatório e aumento da concentração de amônia.

A potabilização destas águas exige um incremento significativo na aplicação de produtos químicos com conseqüente aumento nos custos com tratamento.

Neste trabalho foram enfocados os processos de oxidação química e adsorção, associados ao tratamento convencional, para a remoção de microcistina-LR (MYC-LR) no tratamento de águas de abastecimento.

OBJETIVO

Considerando o fato de que a proliferação de cianobactérias com potencial tóxico tornou-se cada vez mais freqüente nos mananciais utilizados para abastecimento público no Brasil e, que as Estações de Tratamento de Água (ETA's) existentes no país nem sempre dispõem da tecnologia adequada para fazer frente ao problema, o presente trabalho teve seus objetivos diretamente relacionados às questões de saúde pública.



A investigação experimental contemplou a realização de ensaios, em escala de bancada (“jar test”), com o propósito de verificar a eficiência de uma ETA Convencional, em particular da ETA Alto da Boa Vista (ETA ABV) - SABESP, na remoção de MYC-LR, tendo em vista ser esta a cianotoxina mais comumente encontrada no sistema produtor Billings/Guarapiranga.

MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação experimental deste trabalho teve por propósito verificar, em escala de bancada, a eficiência de uma Estação de Tratamento de Água Convencional, em particular da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista (SABESP), estação que conta com pré-tratamento composto por oxidação com cloro ou permanganato de potássio e adsorção através do uso de carvão ativado em pó (CAP), para promover a remoção de MYC-LR, cianotoxina mais comumente encontrada no sistema produtor Billings/Guarapiranga, sendo dividida em:

- coleta de organismos fitoplancônicos na represa Billings, com o auxílio de rede coletora de fitoplâncton com malha de 20 μm , ou diretamente no corpo d’água, para identificação e quantificação das densidades populacionais fitoplancônicas;
- congelamento e liofilização da massa algal coletada para posterior identificação e quantificação das cianotoxinas presentes;
- determinação da concentração das cianotoxinas presentes por mg de massa sólida liofilizada, através do uso da Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS);
- ressuspensão da massa sólida de cianobactérias obtida através do processo de liofilização, com concentração de cianotoxinas previamente determinada por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-MS), em aproximadamente 40L de água deionizada ou bruta, submetida a agitação constante;
- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência do cloro (na forma de cloro livre) e do permanganato de potássio, na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência do carvão ativado em pó (origem vegetal), na adsorção de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- realização de ensaios de jarros para verificar a eficiência da tecnologia de tratamento de água convencional na remoção de MYC-LR, através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade passíveis de serem aplicados nos processos unitários existentes na ETA ABV (SABESP);
- sugerir um procedimento operacional com o objetivo de maximizar a remoção/oxidação de MYC-LR em sistemas de tratamento convencional.

As coletas de massa algal para posterior extração de cianotoxinas a serem utilizadas nos ensaios de jarros foram realizadas na ocorrência de florações de cianobactérias nas represas Billings (RMSP) e Jaguari (Vargem-SP).

A coleta qualitativa das cianobactérias pode ser realizada por intermédio do arraste de redes de fitoplâncton com malha de 20 μm , na superfície dos corpos d’água, em uma faixa compreendida entre 0 e 50cm de profundidade. Outra possibilidade da utilização das redes de fitoplâncton é o bombeamento da água com uma moto-bomba para a rede.

As soluções líquidas contendo massa algal foram então liofilizadas. Para garantir que toda MYC-LR presente (intra-celular) estivesse disponível para a realização dos ensaios de jarros, foi necessário promover a lise celular da massa algal liofilizada. Esta foi então submetida à maceração. Para facilitar este procedimento, a amostra foi ressuspensa em 10mL de água purificada.

Em seguida, o material macerado foi submetido ao banho de ultrassom, a uma frequência de 60Hz por 12 minutos, divididos em 3 etapas de 4 minutos, para promover a liberação da toxina intra-celular.

No entanto, a baixa concentração de MYC-LR verificada na amostra da solução estoque obtida através desse procedimento (2,0 MYC-LR/L), inviabilizou o seu uso nos ensaios de bancada.

Para a realização dos ensaios de bancada foram utilizados padrões de MYC-LR, obtidos através de importação junto à empresa Norte-Americana que comercializa essa substância.



Figura 1 - Preparação da solução estoque através da diluição de padrão contendo 500µg de MYC-LR (FERNANDES, 2008)

As amostras preparadas segundo o procedimento descrito foram então acondicionadas em frascos de vidro âmbar com 100mL de capacidade e encaminhadas para identificação e quantificação de MYC-LR. O método utilizado foi a cromatografia líquida associada à espectrometria de massa (LC-MS), técnica imprescindível para a correta quantificação das toxinas presentes numa amostra de água. Essas análises foram realizadas no laboratório do Departamento de Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (DTFCF – USP).

Os ensaios em escala de bancada foram conduzidos com os seguintes objetivos:

- determinar a eficiência do cloro (na forma de cloro livre), na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- determinar a eficiência do permanganato de potássio, na oxidação de MYC-LR, em diferentes tempos de contato;
- determinar a eficiência do carvão ativado em pó (origem vegetal), na adsorção de MYC-LR, considerando o de tempo de contato de 30 minutos;
- determinar a eficiência da tecnologia de tratamento de água convencional associada ao uso de carvão ativado em pó (CAP) e permanganato de potássio, na remoção de MYC-LR, através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade, passíveis de serem aplicados nos processos unitários existentes na ETA ABV – SABESP;
- propor um procedimento operacional para maximizar a remoção/oxidação de MYC-LR em sistemas de tratamento convencional.



Os experimentos que nortearam as conclusões e recomendações desse trabalho foram realizados no laboratório de pesquisas da ETA ABV (SABESP).



Figura 2 - Execução dos ensaios de bancada visando a otimização do tratamento convencional na remoção de MYC-LR (FERNANDES, 2008)

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Em face da enorme dificuldade de aquisição de padrões de cianotoxinas, em função das mesmas serem consideradas “armas biológicas”, foi desenvolvido uma metodologia para obtenção de MYC-LR a partir de coletas de florações desses microrganismos nas represas Billings (RMSP) e Jaguari (Vargem – SP).

No entanto, na solução estoque obtida através dessa metodologia, foi constatada a presença de apenas 2,0µg/L de MYC-LR. Como foi encontrado 0,5µg/L de MYC-LR na fase líquida da amostra coleta diretamente na floração densa contendo 65.000 células/mL de algas do gênero *Anabaena*, esperava-se que na massa algal liofilizada, concentrada aproximadamente 500 vezes, fossem obtidas concentrações de MYC-LR bem maiores que as 2,0µg/L verificadas na prática. A baixa concentração de MYC-LR verificada na amostra da solução estoque analisada, inviabilizou o seu uso nos ensaios de bancada.

Esta constatação experimental demonstra que não existe uma relação direta entre concentrações de MYC-LR verificadas na fase líquida, neste caso água bruta proveniente de manancial eutrofizado coletada na ocorrência de intensa floração de cianobactérias, e o número de células/mL existente na massa algal.

Assim, foram conduzidos utilizando-se padrões de MYC-LR adquiridos através de importação junto à empresa Norte-Americana “Sigma-Aldrich”, sendo que os resultados encontrados estão apresentados a seguir.

Observou-se que 92,3% da MYC-LR foi oxidada com doses de cloro de 1,0mg Cl₂/L e residual de cloro livre igual a 0,9mg Cl₂/L. Valores de remoção superiores a 99% de MYC-LR foram obtidos quando a dose de cloro aplicada foi de 1,3mg Cl₂/L e o residual de cloro livre igual a 1,2mg Cl₂/L.

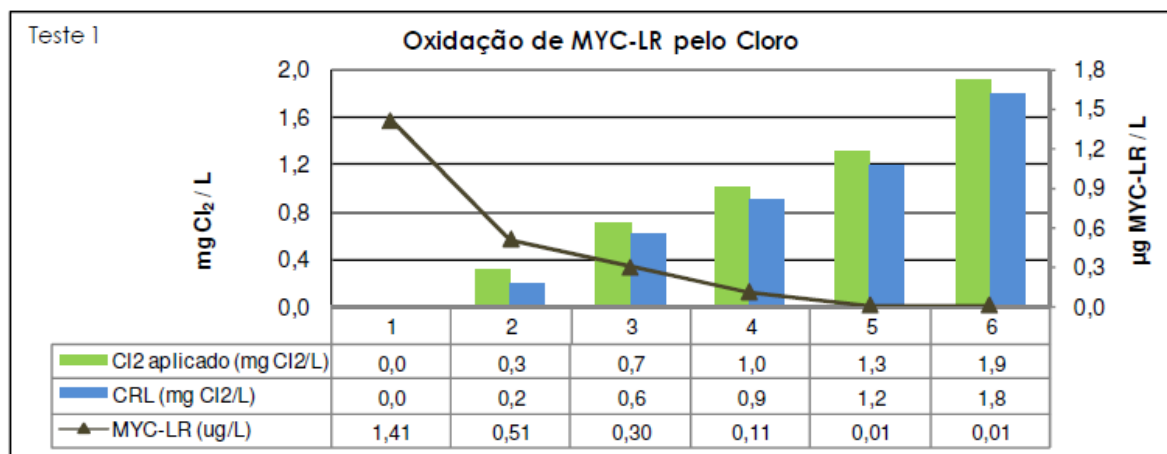


Figura 3 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo cloro

Observou-se que, mais de 90% da MYC-LR foi removida com doses de permanganato de potássio da ordem de 0,6mg KMnO_4/L e residual de aproximadamente 0,5mg KMnO_4/L . Uma dose igual a 1,0 mg KMnO_4/L removeu 100% da MYC-LR inicialmente presente. Esses resultados também foram observados no teste 7, realizado com o objetivo de validar os resultados obtidos no teste 6.

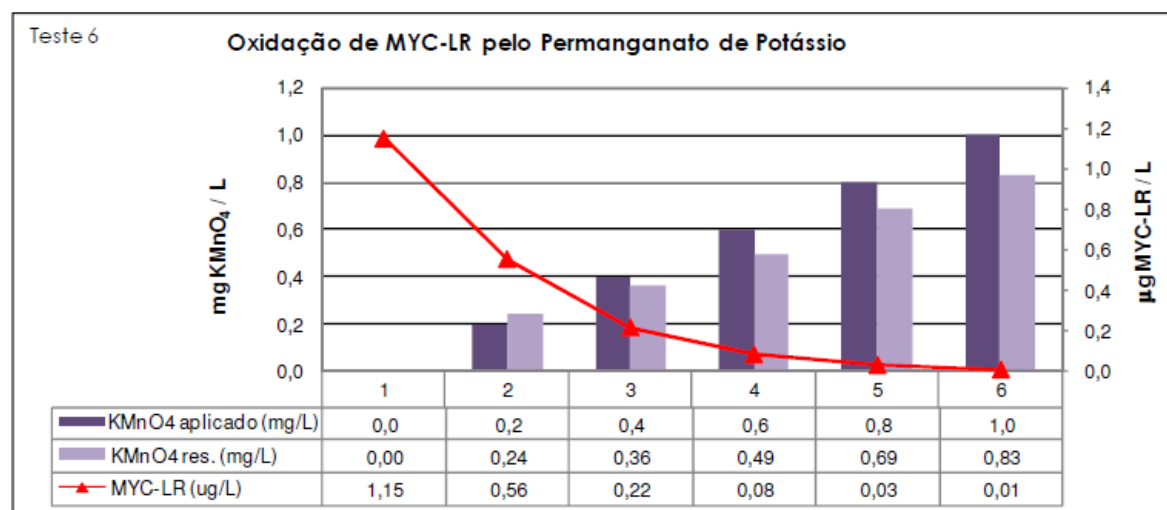


Figura 4 - Verificação da capacidade de oxidação de MYC-LR pelo permanganato

Observou-se que remoções de MYC-LR da ordem de 80% somente foram atingidas com doses de CAP superiores a 20mg CAP/L (Figura 5).

A adsorção de 90% da MYC-LR inicialmente presente ocorreu com dose de CAP igual a 40mg CAP/L.

A mesma constatação foi feita por Chorus (1999), onde remoções de MYC-LR da ordem de 85% somente foram obtidas com doses de CAP superiores a 20mg CAP/L.

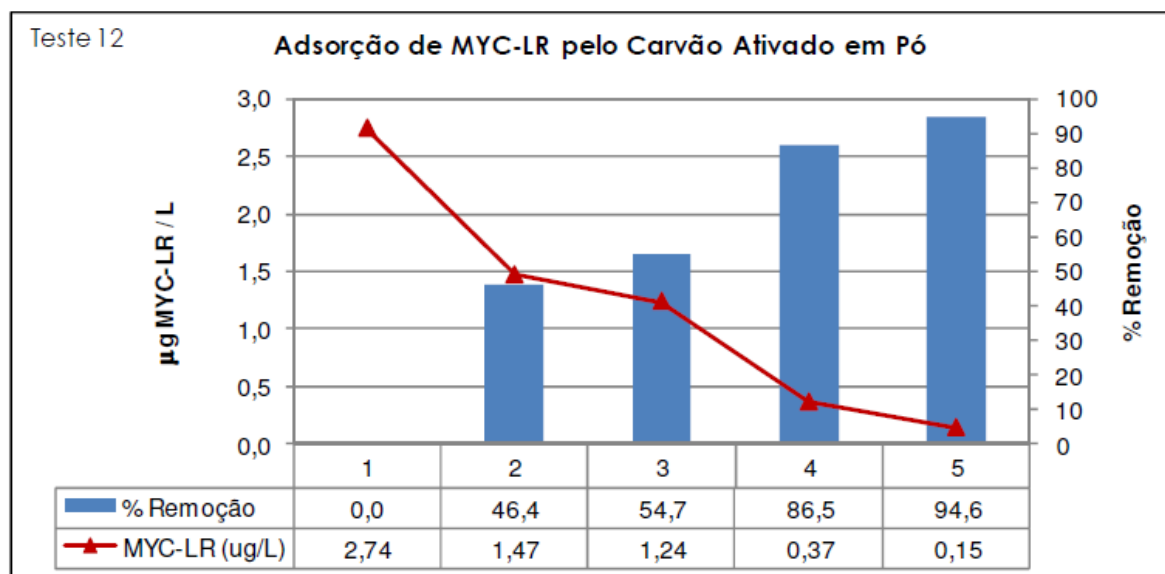


Figura 5 - Porcentagem de adsorção de MYC-LR em função da variação das doses de CAP aplicadas

Com o propósito de avaliar os diferentes cenários de tratabilidade, passíveis de serem aplicados na estação de tratamento em escala real, foram simuladas desde as condições mais favoráveis, considerando a adição de CAP associado ao uso de oxidantes na forma de pré, inter e pós-oxidação, até a mais crítica, onde o agente oxidante foi utilizado somente no final do processo de tratamento (pós-oxidação), com um tempo de contato de apenas 10 minutos. Foi utilizado água bruta coletada da zona de captação da represa Gurapiranga – SABESP (RMSP).

A Tabela 2 apresenta as doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 4, 5 e 8.

Tabela 2 – Doses de CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 4, 5 e 8

Jarro	Teste 4 (Dose MYC-LR= 1,46µg/L) Teste 5 (Dose MYC-LR= 1,79µg/L)				Teste 8 (Dose MYC-LR= 3,54µg/L)			
	Adsorção Carvão Ativado	Pré- Oxidação (Aplicado)	Inter- Oxidação (Aplicado)	Pós- Oxidação (Aplicado)	Adsorção Carvão Ativado	Pré- Oxidação (Aplicado)	Inter- Oxidação (Aplicado)	Pós- Oxidação (Aplicado)
	CAP	NaOCl	NaOCl	NaOCl	CAP	NaOCl	NaOCl	NaOCl
	mg CAP/L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg CAP/L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	2,0	5,0	2,0	-	2,0	5,0	2,0
3	-	-	-	2,0	-	-	-	7,0
4	20,00	2,0	5,0	2,0	20,0	2,0	5,0	2,0
5	20,00	2,0	-	2,0	20,0	2,0	-	6,0
6	-	-	5,0	2,0	-	-	5,0	2,0

Observou-se que, a condição descrita com sendo a mais favorável, (jarro nº 4), apresentou remoção de 100% da MYC-LR inicialmente presente.

Esta eficiência também foi alcançada no jarro nº 2, onde o cloro foi aplicado na forma de pré, inter e pós-cloração, porém na ausência de CAP, indicando a baixa contribuição do processo de adsorção para a remoção de MYC-LR (Figura 6).

Esta constatação vem de encontro aos resultados obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção, indicando que o CAP utilizado pode não ter “afinidade” para remover MYC-LR com eficiência.

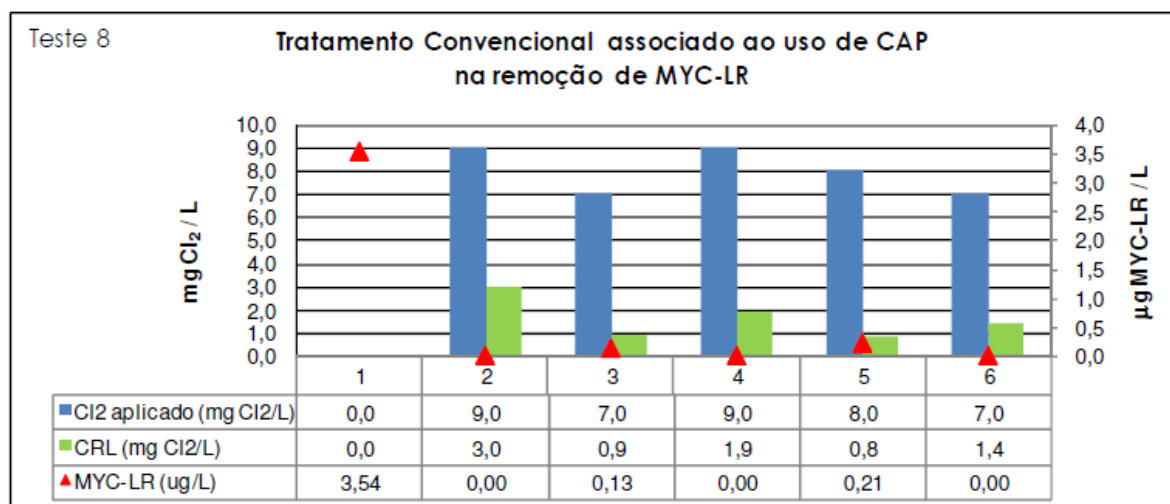


Figura 6 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional

A Tabela 3 apresenta as doses de permanganato, CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 9, 10 e 11.

Nesses ensaios, a condição mais favorável para a remoção de MYC-LR foi a testada no jarro nº 4, tendo em vista a adição de CAP associada ao permanganato na forma de pré-oxidação e do cloro na forma de inter e pós-cloração. O cenário mais crítico foi simulado no jarro nº 3, onde o permanganato foi utilizado como pré-oxidante e o cloro foi aplicado somente no final do processo de tratamento (pós-cloração).

Tabela 3 – Doses de permanganato, CAP e cloro utilizadas na condução dos testes 9, 10 e 11

Jarro	Teste 9 (Dose MYC-LR= 2,64µg/L)				Teste 10 (Dose MYC-LR= 0,73µg/L)				Teste 11 (Dose MYC-LR= 0,29µg/L)			
	Adsorção	Pré-Oxidação	Inter-Oxidação	Pós-Oxidação	Adsorção	Pré-Oxidação	Inter-Oxidação	Pós-Oxidação	Adsorção	Pré-Oxidação	Inter-Oxidação	Pós-Oxidação
	Carvão Ativado	(Aplicado)	(Aplicado)	(Aplicado)	Carvão Ativado	(Aplicado)	(Aplicado)	(Aplicado)	Carvão Ativado	(Aplicado)	(Aplicado)	(Aplicado)
	CAP	KMnO ₄	NaOCl	NaOCl	CAP	NaOCl	NaOCl	NaOCl	CAP	NaOCl	NaOCl	NaOCl
	mg CAP/L	mg KMnO ₄ /L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg CAP/L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg CAP/L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L	mg Cl ₂ /L
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	0,5	5,0	2,0	-	0,5	5,0	2,0	-	0,5	5,0	2,0
3	-	0,5	-	6,0	-	0,5	-	6,0	-	0,5	-	7,0
4	20,0	0,5	5,0	2,0	20,0	0,5	5,0	2,5	20,0	0,5	5,0	2,5
5	20,0	0,5	-	6,0	20,0	0,5	-	6,0	20,0	0,5	-	7,0
6	-	-	5,0	2,0	-	-	5,0	3,0	-	-	5,0	3,0

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos através da simulação de diferentes cenários de tratabilidade (teste 9), com o propósito de otimizar remoção de MYC-LR.

Observou-se que, a condição descrita como sendo a mais favorável, (jarro nº 4), apresentou remoção de 100% da MYC-LR inicialmente presente.

No entanto, eficiência similar foi alcançada no jarro nº 3, onde 97,9% de remoção de MYC-LR foi alcançada utilizando-se o permanganato como pré-oxidante e o cloro somente no final do processo (pós-cloração), indicando a contribuição positiva do permanganato no processo de oxidação de MYC-LR.

Todos os cenários simulados apresentaram remoção de MYC-LR superiores a 97%.

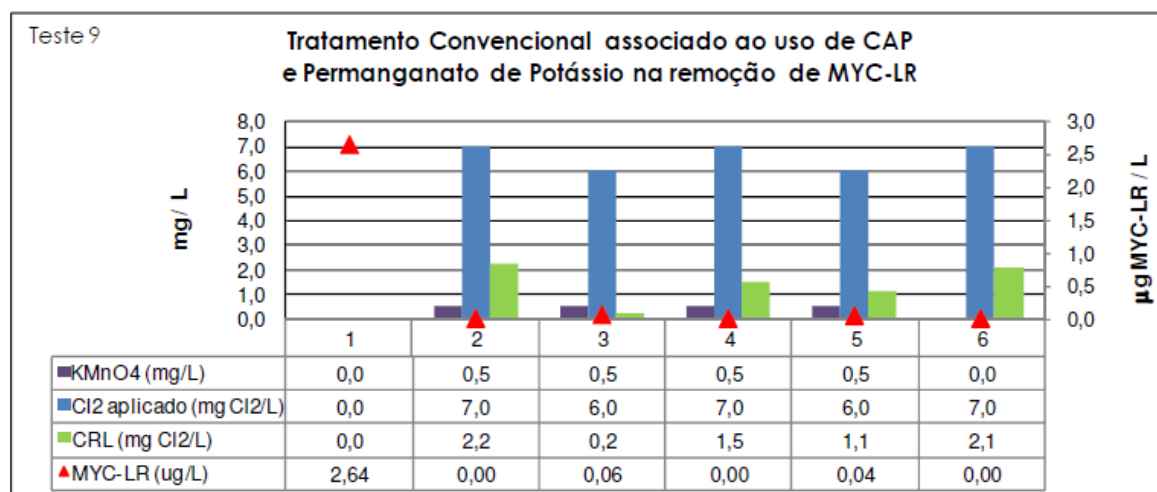


Figura 7 - Simulação de diferentes cenários de tratabilidade com o propósito de otimizar a remoção de MYC-LR em uma estação de tratamento de água convencional

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o permanganato de potássio (na forma de pré-oxidante), quanto o cloro (na forma de pré, inter ou pós-oxidante), quando utilizados de forma adequada, podem oxidar com eficiência MYC-LR em sistemas de tratamento convencionais. No entanto, tendo em vista o elevado custo do permanganato de potássio em relação ao cloro (aproximadamente 10 vezes maior), a sua utilização pode ser recomendada na condição de qualidade de água bruta simulada nos cenários 1 e 2, abaixo descritos. Para o cenário 3, o cloro pode ser utilizado nas formas de pré, inter e pós-cloração.

Cenário 1 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida e de elevadas contrações de COD (precursores para formação de THM): recomendado a utilização de permanganato como pré-oxidante. Pequenas doses de cloro podem ser adicionadas na etapa intermediária do processo de tratamento, após o processo de clarificação. Caso seja necessário, a oxidação da MYC-LR remanescente pode ser obtida com segurança no final do processo de tratamento, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, considerando um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

Cenário 2 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida, presença de substâncias causadoras de gosto e odor e de elevadas contrações de COD (precursores para formação de THM): recomendado a utilização de permanganato como pré-oxidante e CAP para a adsorção de substâncias causadoras de gosto e odor. Pequenas doses de cloro podem ser adicionadas na etapa intermediária do processo de tratamento, após o processo de clarificação. Caso seja necessário, a oxidação da MYC-LR remanescente pode ser obtida com segurança no final do processo de tratamento, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, considerando um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

Cenário 3 - Água bruta contendo MYC-LR dissolvida e baixas contrações de COD: Neste caso o cloro pode ser utilizado na forma de pré, inter e pós-oxidação. A completa oxidação de MYC-LR pode ser obtida através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, para um tempo de contato não inferior a 10 minutos.

CONCLUSÕES

Com base nos ensaios experimentais de remoção de MYC-LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção, pode-se concluir que:

- Os ensaios cinéticos de adsorção executados em escala de bancada indicaram a necessidade de elevadas doses de CAP para que remoções superiores a 90% de MYC-LR fossem alcançadas;
- A adsorção de 90% da MYC-LR inicialmente presente ocorreu com dose de CAP igual a 40mg CAP/L;
- Caso estes resultados fossem replicados para uma estação de tratamento de água do porte da ETA



ABV (SABESP), seriam necessários aproximadamente 50 toneladas de CAP por dia, o que implicaria em um aumento de custos com produtos químicos da ordem de R\$175.000,00 por dia;

- A utilização de elevadas doses de CAP implicaria em aumento na geração de sólidos, com conseqüências negativas para o processo de tratamento, como por exemplo, aumento do acúmulo de sólidos nos decantadores e diminuição da carreira de filtração, podendo implicar em queda na produção da ETA;
- O processo de adsorção em CAP é dependente de variáveis que definem a “afinidade” do produto para adsorver determinada substância. Esta “afinidade” está diretamente relacionada à matéria-prima empregada na produção do carvão ativado, como também do tempo de detenção nos fornos onde ocorre a sua ativação.
- O CAP utilizado nos ensaios pode não ter sido o mais adequado para a remoção de MYC-LR, configurando a necessidade de condução de ensaios cinéticos específicos para seleção de CAP para esta finalidade;
- Em ensaios realizados com água desmineralizada observou-se que 92,3% da MYC-LR foi oxidada com doses de cloro de 1,0mg Cl₂/L e residual de cloro livre igual a 0,9mg Cl₂/L, em 30 minutos de tempo de contato;
- Residuais de cloro livre maiores que 1,0mg Cl₂/L são requeridos quando a concentração de MYC-LR na água a ser tratada for superior a 4,0µg MYC-LR/L.
- A completa oxidação de MYC-LR somente foi obtida com residuais de cloro livre superiores a 1,0mg Cl₂/L, em 30 minutos de tempo de contato;
- Caso o tempo de contato entre o ponto de pós-cloração e o efluente do reservatório de acumulação da estação de tratamento seja inferior a 30 minutos, a manutenção de residuais de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L deve ser considerada, para que a completa oxidação de MYC-LR ocorra com segurança;
- Uma dose igual a 1,0 mg KMnO₄/L removeu 100% da MYC-LR inicialmente presente;
- Nos ensaios cinéticos que avaliaram o efeito da variação do tempo de contato na oxidação de MYC-LR pelo permanganato, verificou-se que mais de 90% da MYC-LR inicialmente presente foi removida, com doses de permanganato de 0,7mg KMnO₄/L e residual de aproximadamente 0,5mg KMnO₄/L, em 30 minutos.
- Sobre certas condições de qualidade de água bruta, o uso do permanganato como pré-oxidante alternativo em substituição ao cloro residual livre, pode ser bastante vantajoso, tendo em vista a não formação de sub-produtos indesejáveis, como por exemplo, trihalometanos (THM's), ácidos haloacéticos (HAA), etc.;
- O cloro utilizado na forma de pré, inter e pós-oxidação promoveu a completa oxidação de MYC-LR, através da manutenção de residual de cloro livre da ordem de 2,0mg Cl₂/L, e tempo de contato não inferior a 10 minutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACERO, J. L.; RODRÍGUEZ, E.; MERILUOTO, J. **Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins**. WATER RES. 39, 1628–1638, 2005.
2. AZEVEDO, S. M. F. O. "Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a saúde pública", 1998, **Medicina on line**, volume 1, nº 3.
3. CARLILE, P. **Further studies to investigate microcystin-LR and anatoxin-A removal from water**. Report FR 0458: Foundation for Water Research, 1994.
4. CARMICHAEL, W. W. **THE CYANOTOXINS**. ADV. BOTAN. RES., V. 27, P. 211-256, 1997.
5. CHEN, J. J.; YEH, H. H. **The mechanism of potassium permanganate on algae removal**. Water Research. Disponível em <www.elsevier.com/locate/waters> Elsevier, USA, 2005.
6. CHORUS, I.; BARTRAM, J., eds. **Toxic Cyanobacteria in Water – A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London. 1999. 407 p.
7. FERNANDES, A. N., **Arquivos pessoais**, SABESP, 1991 – 2008.



8. HÖGER, S. J. **Problems during drinking water treatment of cyanobacterial-loaded surface Waters: Consequences for human health.** PH.D. Dissertation, Universität Konstanz – Fakultät für Biologie, 192p. Deutsche, 2003.
9. LAMBERT, T. W.; HOLMES, C. F.; HRUDEY, S. E. **Adsorption of microcystin-LR by activated carbon in full scale water treatment.** Wat. Res. 30, 1411-1422, 1996.
10. MINILLO, A. **Análise da distribuição, densidade e toxicidade de florações de cianobactérias e suas toxinas nos reservatórios do Médio e Baixo Tietê (SP) e relação com as características limnológicas do sistema.** São Carlos, 2005. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.
11. RODRÍGUEZ, E.; ONSTAD, D.; KULL, T. J. P.; METCALF, J. S.; ACERO, J. L.; VON GUNTEN, U. **Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide e permanganate.** Disponível em <www.sciencedirect.com>; Elsevier, USA, 2007.
12. ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. **Water treatment techniques for the removal of cyanobacterial toxins from water** 2/94: Australian Centre for Water Quality Research, 1994.
13. ROSITANO, J.; BOND, P.; NICHOLSON, B. **By-products of the destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins using chlorine.** In: 16th Australian Water & Wastewater Association (AWWA) Federal Convention, Darling Harbour, Sydney, Australia; 937-942, 1995.
14. ROSITANO, J.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; SZTAJNBOK, P. **Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters.** WATER RES. 35, 23–32, 2001.
15. ZAJAC, M. P. **Investigação da Presença de Cilindrospermopsina e Saxitoxinas em Amostras de Águas Superficiais no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2006. 103p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.