

I-106 - REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUA UTILIZANDO COAGULAÇÃO COM REAGENTE DE FENTON, FLOCULAÇÃO E DECANTAÇÃO

Josué da Silva Buriti⁽¹⁾

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e Doutorando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Wilton Silva Lopes

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e Pós-Doutor em Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor Doutor B (DE) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Silvania Nóbrega Oliveira

Bióloga e Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Beatriz Susana Ovruski de Ceballos

Bioquímica pela Universidade Nacional de Tucumán (UNT), Mestre em Microbiologia e Imunologia pela Universidade Federal de São Paulo (USP) e Doutora em Ciências Biológicas (Microbiologia) pela Universidade de São Paulo (USP). Professora titular da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Cel. João Lourenço Porto, 384 - Centro - Campina Grande - PB - CEP: 58400-240 - Brasil - Tel: (83) 9653-1188 - e-mail: josueburiti@gmail.com

RESUMO

A presença de algas e cianobactérias em mananciais 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. 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, o qual pode ser solução alternativa ao tratamento de água contendo cianotoxinas dissolvidas.

Sendo assim, 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 e decantação. 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 duas etapas. Na primeira etapa foi definida a melhor condição de coagulação através de diagramas de coagulação para turbidez 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 mg.L^{-1} - 36,70 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 primeira etapa e os parâmetros de controle foram turbidez remanescente e microcistina-LR remanescente.

A melhor condição de coagulação foi 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5,5 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 e a concentração de microcistina-LR de 18,51 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a 9,59 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com percentuais de remoção de 48,3% e 48,2%, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, microcistina-LR, reagente de Fenton.

INTRODUÇÃO

Um dos problemas relacionados com a água destinada ao abastecimento público é o processo de eutrofização que se caracteriza pela 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 microcistinas em águas destinadas ao abastecimento público (BRASIL, 2011).

As limitações no tratamento convencional promoveu o desenvolvimento de tecnologias específicas como o processo Fenton, caracterizado pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes formados pela reação entre o ferro (Fe^{+2}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que pode ser solução alternativa para o tratamento de água contendo cianotoxinas ao desempenhar dupla função de oxidação e coagulação/floculação nos processos de tratamento sem a formação de subprodutos prejudiciais a saúde, como os trihalometanos (DE JULIO et al., 2006).

O trabalho foi executado em duas etapas. Na primeira, realizou-se ensaios de coagulação, floculação e sedimentação para definição da melhor condição de coagulação através da construção de diagramas de coagulação. Posteriormente, determinou-se 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).

Nesta perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo determinar em escala de bancada a melhor dosagem do reagente de Fenton, melhor pH de coagulação e melhor tempo de sedimentação para a remoção de turbidez e microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação e decantação.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental foi monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba na cidade de Campina Grande/PB. A cepa de *Microcystis aeruginosa* produtora de microcistina-LR foi fornecida pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos/SP. O cultivo das células de *Microcystis aeruginosa* foi realizado no laboratório da EXTRABES. 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 $8,0 \pm 0,1$. Todo o material antes de cada repique foi esterilizado por radiação ultravioleta.

Após a cultura atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de 10^6 cel.mL^{-1} , a microcistina-LR foi extraída pelo método de congelamento/descongelamento 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). As análises de quantificação da microcistina-LR foram realizadas pelo método ELISA com o Kit de placas da marca Beacon Analytical Systems Inc, realizadas em duplicatas utilizando uma leitora de placa TP-Reader (Thermo Plate).

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 Paraíba 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).

Para a preparação da água de estudo (AE) foi necessário quantificar a microcistina-LR na suspensão de células lisadas utilizando-se Kit ELISA. 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).

A caracterização da água bruta e da água de estudo foi realizada conforme métodos preconizados por APHA (2005): pH [4500-B], temperatura ($^{\circ}\text{C}$) [2550-A], alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$) [2320-B], dureza ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$) [2340-C], turbidez (uT) [2130-B], cor aparente (uH) [2120-C], cor verdadeira (uH) [2120-C], condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) [2510-B]. O parâmetro clorofila-*a* foi determinado conforme Jones (1979) [metanol].

PRIMEIRA ETAPA: 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 foram: tempo de mistura rápida (T_{mr}) de 10 s; gradiente médio de mistura rápida (G_{mr}) de 1000 s^{-1} ; tempo de floculação (T_f) de 20 min; gradiente médio de floculação (G_{mf}) de 30 s^{-1} e velocidade de sedimentação (V_s) de $1,40 \text{ cm.min}^{-1}$.

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 $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ 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, para que sempre houvesse H_2O_2 em excesso e aumentar a eficiência no processo.

O diagrama de coagulação foi construído para turbidez remanescente e as concentrações do reagente de Fenton utilizadas foram entre 5 mg.L^{-1} - 100 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ e $1,83 \text{ mg.L}^{-1}$ - $36,70 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 , pH de oxidação entre 7,0 e 7,9 (pH verificado após adição do reagente de Fenton e antes do ajuste do pH de coagulação) e pH de coagulação entre 3 e 9. Para esta etapa foram realizados 84 ensaios de *Jar Test* utilizando o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo coagulação, floculação e sedimentação ($V_s = 1,4 \text{ cm.min}^{-1}$). A solução de $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, (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.

SEGUNDA ETAPA: DEFINIÇÃO DO MELHOR TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

A finalidade dessa etapa foi determinar o melhor tempo de sedimentação a partir dos melhores resultados obtidos da primeira etapa para as velocidades de sedimentação de $1,40$; $0,70$; $0,47$; $0,35$ e $0,23 \text{ cm.min}^{-1}$. Os parâmetros analisados foram turbidez e concentração de microcistina-LR remanescentes e os experimentos foram realizados com 6 repetições para cada tempo de sedimentação. Utilizou-se comparação múltipla das médias através de análise de variância (ANOVA) e aplicação do método GT2, procedimento gráfico para comparação simultânea de 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) rejeitou-se H_0 ; caso contrário se aceitou-se H_0 .

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E DA ÁGUA DE ESTUDO

A Tabela 1 mostra os resultados dos parâmetros analisados na água bruta (AB) e da água de estudo (AE). Para a realização dos ensaios foram realizadas 2 coletas e foram produzidas 4 águas de estudo durante as etapas do trabalho.

Tabela 1: Caracterização da água bruta (n=2) e água de estudo (n=4) durante as etapas I, II.

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
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
Média	AB	7,9	25,8	4,7	76	11,5	95,0	230	7,1	942,5	-
	AE	8,0	26,0	5,8	112	26	95,8	232,5	18,0	1022	18,51

(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.

Verifica-se na Tabela 1 que os valores monitorados da água bruta (AB) e da água de estudo (AE) foram homogêneos, os quais não apresentaram flutuações elevadas. Observa-se que tanto para AB como para a AE os valores para alcalinidade total foram elevados e próximos a 95 mgCaCO₃.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 AB, nas coletas realizadas em 21/05 e 31/05 a concentração de microcistina-LR foi abaixo do limite de detecção do método. Para a AE a média de concentração de microcistina-LR foi de 18,51 µg.L⁻¹.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

O diagrama de coagulação representativo para turbidez remanescente é apresentado na Figura 1. O mesmo foi realizado com água do açude de Acauã com adição de aproximadamente 19 µg.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 (Vs = 1,4 cm.min⁻¹).

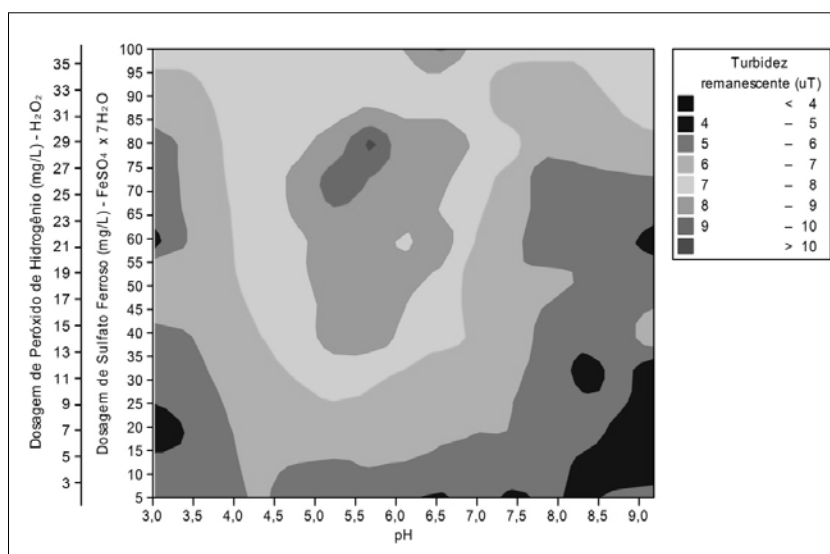


Figura 1: Diagrama de coagulação para turbidez remanescente (uT), com água de estudo contendo aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR, utilizando o reagente de Fenton na coagulação e floculação com tempo de sedimentação de 5 min. Turbidez inicial: 5,8 uT.

Observa-se na Figura 1 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.

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.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

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 primeira etapa. Os tempos de sedimentação verificados foram 5, 10, 15, 20 e 30 min, correspondendo a velocidades de sedimentação de 1,40; 0,70; 0,47; 0,35 e 0,23 cm.min^{-1} , respectivamente.

A Tabela 2 mostra os resultados de turbidez remanescente. O valor médio de turbidez inicial na água de estudo foi de 5,8 uT.

Tabela 2: 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 mg.L^{-1} (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT.

Velocidades de sedimentação	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}
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 2, apresenta-se o gráfico GT2 para os resultados de turbidez remanescente.

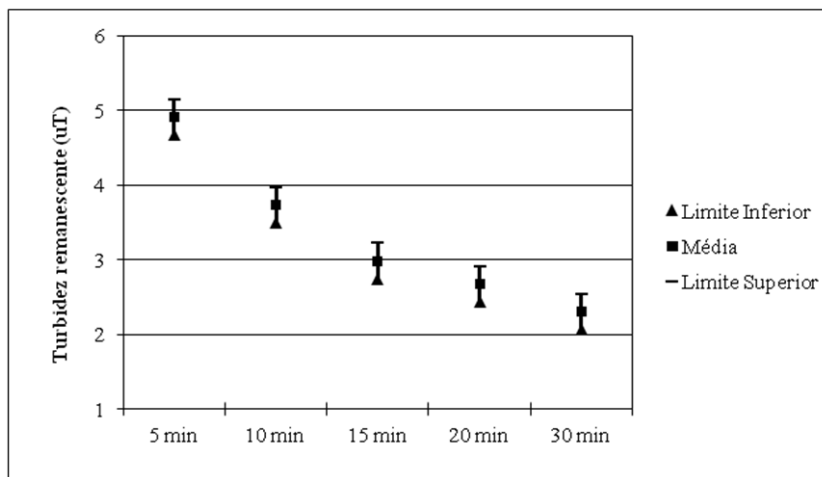


Figura 2: Método gráfico GT2 aplicado aos valores de turbidez remanescente (uT) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 5,5 mg.L^{-1} (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Turbidez inicial: 5,8 uT.

Verifica-se na Figura 2 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.

Mostra-se na Tabela 3 os resultados da concentração de microcistina-LR remanescente. O valor médio de microcistina-LR inicial na água de estudo foi de 18,51 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 3: 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: $18,51 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Velocidades de sedimentação	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}
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 verificada 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 2.

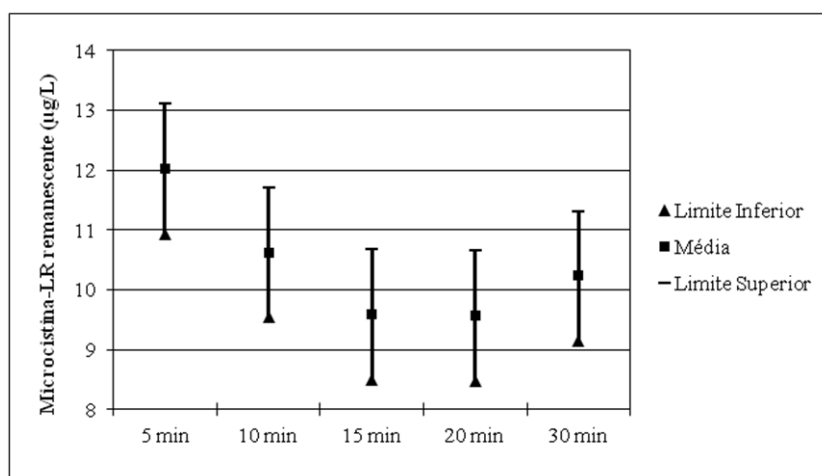


Figura 2: Método gráfico GT2 aplicado aos valores de microcistina-LR remanescente ($\mu\text{g.L}^{-1}$) utilizando dosagem do reagente de Fenton: 15 mg.L^{-1} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (H_2O_2); pH de coagulação: 8,4. Concentração de microcistina-LR inicial: $18,51 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pode-se verificar na Figura 2 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 $5,8 \text{ uT}$ para $3,0 \text{ uT}$ e a concentração de microcistina-LR de $18,51 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, com percentuais de remoção de 48,3% e 48,2%, respectivamente.

Guerra (2012) avaliou a remoção de microcistina-LR dissolvida na água de Acauã e após a coagulação com PAC, 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.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Para a água de estudo com turbidez de 5,8 uT e concentração de microcistina-LR de $18,51 \mu\text{g.L}^{-1}$ 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 e concentração de microcistina-LR $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, com percentuais de remoção de 48,3% e 48,2%, respectivamente.

O uso do reagente de Fenton foi eficiente na remoção de microcistina-LR, porém recomenda-se utilizar tratamento complementar para remoção da microcistina-LR remanescente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. APHA, 2005.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. HELLER, L; PÁDUA, V.L. Abastecimento de água para consumo humano. Ed:UFMG, Belo Horizonte, 2006.
10. 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.
11. 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.
12. LINS, R. P. Estrutura dinâmica da comunidade fitoplânctônica em um reservatório eutrófico do trópico semiárido brasileiro. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). CTRN. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 113p, 2011.

13. 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.
14. SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. Biometry - The principles and practise of statistics in biological research. 2nd edition. San Fancisco: W.H.Freeman and Company, 1981.
15. 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.