

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 CLORETO FÉRRICO E O REAGENTE DE FENTON

REMOVAL EVALUATION OF CYANOBACTERIA AND SAXITOXINS OF THE RAW WATER AFFLUENT TO WTP OF PONTA GROSSA CITY, BRAZIL, USING THE COAGULATION DIAGRAMS TO FERRIC CHLORIDE AND FENTON REAGENT

Marcelo De Julio¹; Diego Augusto Fioravante²; Osmar Selhorst Filho³; Tatiane Sakamoto De Julio⁴; Fabiano Icker Oroski⁵

¹Professor Adjunto, Coordenador da Área de Infraestrutura Aeroportuária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica e Chefe do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Divisão de Engenharia Civil do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

e-mail: dejulio@ita.br

²Acadêmico do Curso de Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

³Acadêmico do Curso de Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

⁴Acadêmica do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

⁵Químico 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).

RESUMO

Com o constante aumento da degradação da qualidade da água nos mananciais empregados para abastecimento humano, os responsáveis pela operação de estações

de tratamento de água (ETA) estão encontrando inúmeros problemas na rotina operacional destas estações. Torna-se necessário adaptar os processos e operações de tratamento, de acordo com a atual realidade, que já não condizem com a qualidade da água para a qual a ETA foi originalmente projetada e construída. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de células intactas de cianobactérias bem como a remoção de cianotoxinas por meio da construção dos diagramas de coagulação para o cloreto férrico e Reagente de Fenton. 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 versus 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 chaves: Cianobactérias. Saxitoxinas. Cloreto férrico, Reagente de fenton. Diagramas de coagulação.

ABSTRACT

With the increasing water quality degradation on fountainhead used to human supply, the responsible for the operation of Water Treatment Plants (WTP) is founding innumerous problems in the plant operational routine. Therefore, is necessary to adapt the processes and operations of treatment, in accordance with the current reality, that already do not benefit with the quality of the WTP original project. In this context, this work had as objective evaluate cyanobacteria intact cells and cyanotoxins removal by means of coagulation diagram construction for ferric chloride and Fenton Reagent. The study water was proceeding from a eutrophized fountainhead, collected at Parshall unit of the WTP that supplies Ponta Grossa City, Brazil. After the pair of values 'coagulant dosage versus coagulation pH' selection in the diagrams for each coagulant, it was tried to simulate the traditional treatment, realizing sand filtration experiments after decantation (bench scale), for the selection of an adequate cationic synthetic polymer and powder activated carbon (PAC) dosages, reaching total cyanobacteria removal, saxitoxins concentration below Brazilian standards, as well as turbidity values below 0.5 NTU.

Keywords: Cyanobacteria. Saxitoxins. Ferric chloride. Fenton reagent. Coagulation diagrams.

1. 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 a Fundação Nacional de Saúde (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 microbiano 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.

A floração de cianobactérias 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 consequente 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 e 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 SANEPAR: Companhia de Saneamento do Paraná. Esta constatação vai de encontro com o relatado 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 segundo a World Health Organization (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 os coagulantes cloreto férrico e reagente de Fenton. O reagente de Fenton, ao mesmo tempo em que atua como agente coagulante (MURRAY e PARSONS, 2004; DE JULIO, 2005), é um forte oxidante (HUANG; DONG e TANG, 1993; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000); assim este trabalho também teve como objetivo comparar a remoção de cianobactérias e cianotoxinas por meio da coagulação com o cloreto férrico e a oxidação e coagulação com o reagente de Fenton; em ambos os casos as etapas de tratamento seguintes constituíram de floculação, decantação e filtração em areia. Outro objetivo deste trabalho foi estudar diferentes dosagens de polímero sintético catiônico como auxiliar de floculação e carvão ativado em pó (CAP) visando à adsorção de saxitoxinas.

2. METODOLOGIA

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; Di Bernardo e Centurione Filho, (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), cujo limite de detecção do método é 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 foi empregado agente alcalinizante (hidróxido de sódio 0,1 N) ou acidificante (ácido clorídrico 0,1 N). Os coagulantes empregados foram o cloreto férrico (líquido, fornecido pela indústria Produtos Químicos Guaçu, solução à 4g/L) e para o reagente de Fenton foram empregados o sulfato ferroso (P.A. – A.C.S. da marca J.T. Baker, solução à 4g/L) e uma solução 0,1 M de peróxido de hidrogênio (P.A. – A.C.S. da marca Synthyl).

Para o emprego do reagente de Fenton como agente coagulante foi seguida metodologia definida por De Julio (2005) e De Julio; Di Bernardo e De Almeida Neves (2005): dosou-se primeiramente o ácido clorídrico, e aguardou-se 30 s para estabilização do pH; depois deste tempo dosou-se $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 , sendo que logo após a adição destes produtos químicos é coletada uma amostra para a leitura do pH da etapa oxidativa; tempo de oxidação de 1 minuto e 30 segundos, sendo este tempo contado à partir da adição do sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio (o gradiente de velocidade médio desta etapa é o mesmo da mistura rápida), até imediatamente antes de se adicionar o agente alcalinizante, quando então começa-se a contar o tempo de mistura rápida, sendo que logo após a adição do agente alcalinizante é coletada outra amostra para a leitura do pH de coagulação; e dosagem de peróxido de hidrogênio igual a três vezes o requerido na estequiometria (3E) da reação do reagente de Fenton (Equação 1), sendo esta relação usada para todas as dosagens de sulfato ferroso testadas. Exemplificando, sabe-se que 1 mol de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ possui massa de 278,02 g, correspondendo a uma massa de Fe^{+2} de 55,85 g. De acordo com a Equação (1), tem-se que 1 mol de Fe^{+2} reage com 1 mol de H_2O_2 (sendo a relação de 34,01/55,85). Sendo assim, uma dosagem de 25 mg/L de

FeSO₄ x 7H₂O corresponde a 5,02 mg/L Fe⁺² (25 x 55,85/278,02), cuja estequiometria estabelece uma dosagem de 3,06 mg/L de H₂O₂ (5,02 x 34,01/55,85). Para uma dosagem de 3E, tem-se 9,18 mg/L de H₂O₂ (3 x 3,06).



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 ⁻¹
Tempo de floculação (T _{fl})	20 min
Gradiente médio de floculação (G _{fl})	20 s ⁻¹
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 (e no caso do reagente de Fenton o pH de oxidação, pois o radical hidroxila é formado em meio ácido). 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 versus pH de coagulação que possuem turbidez menor ou igual a indicada pela curva. De posse dos diagramas de coagulação, foi selecionado um ponto nos diagramas do cloreto férrico e um nos diagramas do reagente de Fenton, 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 de acordo com *American Water Works Association* (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 seqüência, 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 versus 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 890 da HACH), concentração de ferro (método: fenantrolina), 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a realização dos ensaios, a água de estudo apresentou as seguintes características: pH = $7,02 \pm 0,21$; cor aparente = 103 ± 23 uH; turbidez = $5,27 \pm 0,86$ 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: 0,491 mg/L de ferro, 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-sp* e 7.709 cels/mL de cianobactérias da ordem *Nostocales* (sendo destas 261 cels/mL de

Cylindrospermopsis-sp), proporcionando um total de 7.815 cels/mL de *Cianobactérias-sp*. A concentração de STX equivalentes na água bruta foi menor que o limite de detecção do método.

Analisando as Figuras 1, 2 e 3 observam-se que para o cloreto férrico foram obtidos resultados satisfatórios em relação à turbidez remanescente a partir da dosagem mais baixa estudada, sendo esta de 25 mg/L. Os melhores resultados se encontraram em uma faixa de valores de pH de coagulação entre 5,25 até 8,25, caracterizando o mecanismo de coagulação da varredura, indicado para o tratamento em ciclo completo. Uma outra região nestes diagramas com dosagens de cloreto férrico 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, à medida que se diminuiu a velocidade de sedimentação, a turbidez remanescente também diminuiu e a área delimitada pelas curvas de mesma eficiência aumentou.

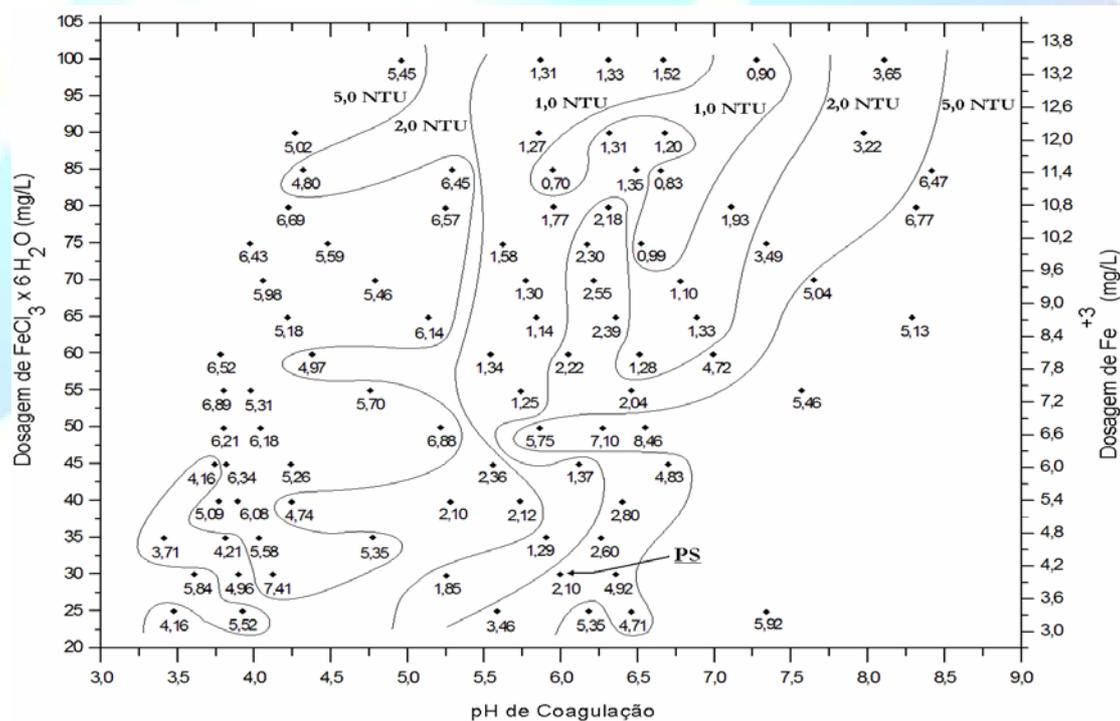


Figura 1. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de cloreto férrico x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min. PS: Ponto Selecionado.

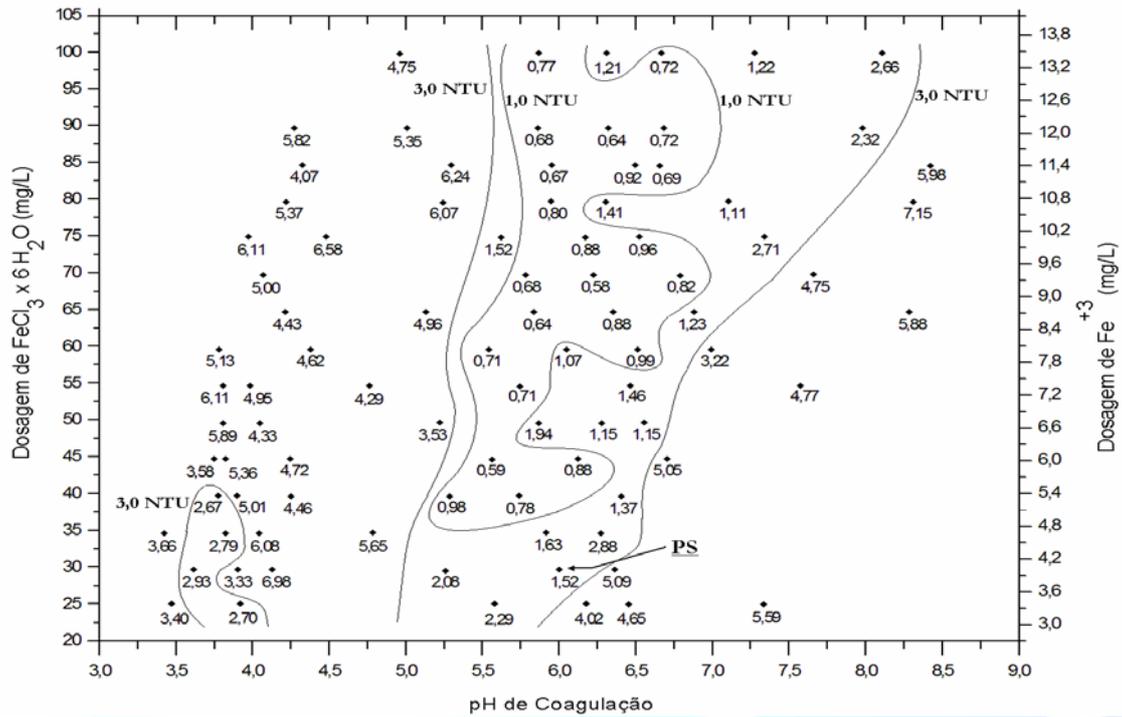


Figura 2. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de cloreto férrico x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min.

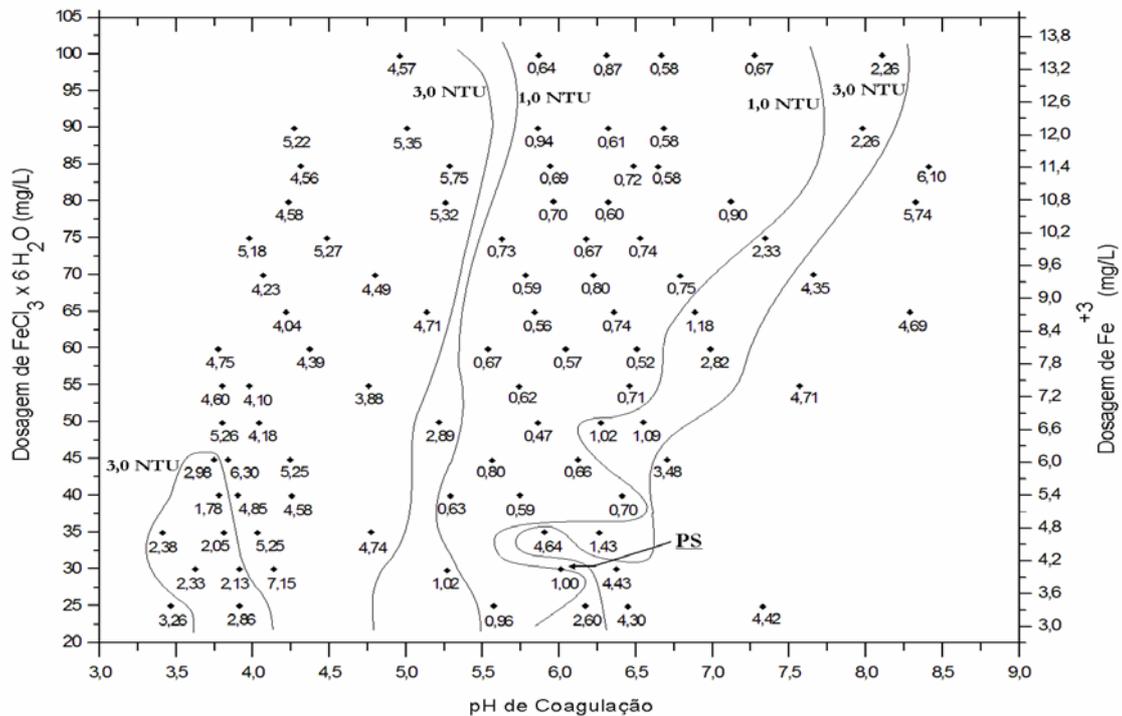


Figura 3. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de cloreto férrico x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min.

Analisando as Figuras 4, 5 e 6 observam-se que para o Reagente de Fenton também foram obtidos resultados satisfatórios a partir da menor dosagem estudada (5 mg/L de sulfato ferroso), porém, o Reagente de Fenton requereu, para os melhores resultados, velocidades de sedimentação mais baixas em relação ao cloreto férrico, com o qual se obteve valores de turbidez remanescente abaixo de 1,0 NTU a partir da velocidade de sedimentação mais alta estudada (3,0 cm/min) nos diagramas de coagulação, proporcionando um tratamento eficiente com decantadores de menor porte.

Em contrapartida, com o Reagente de Fenton foram obtidos resultados satisfatórios em uma faixa maior de valores de pH de coagulação do que com o cloreto férrico, sendo esta faixa situada entre 4,5 e 9,15, o que facilitaria a rotina operacional da ETA. Com o reagente de Fenton não fica tão nítida a formação de uma região nos diagramas de coagulação que possa ser facilmente associada ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, assim como o observado para o cloreto férrico. Contudo, com o reagente de Fenton também foram obtidos alguns pontos com valores de pH de coagulação e dosagens de produtos químicos mais baixos que conduziram a resultados satisfatórios de turbidez remanescente, caracterizando assim o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. E, conforme esperado, à medida que se diminuiu a velocidade de sedimentação, a turbidez remanescente também diminuiu e a área delimitada pelas curvas de mesma eficiência também aumentou.

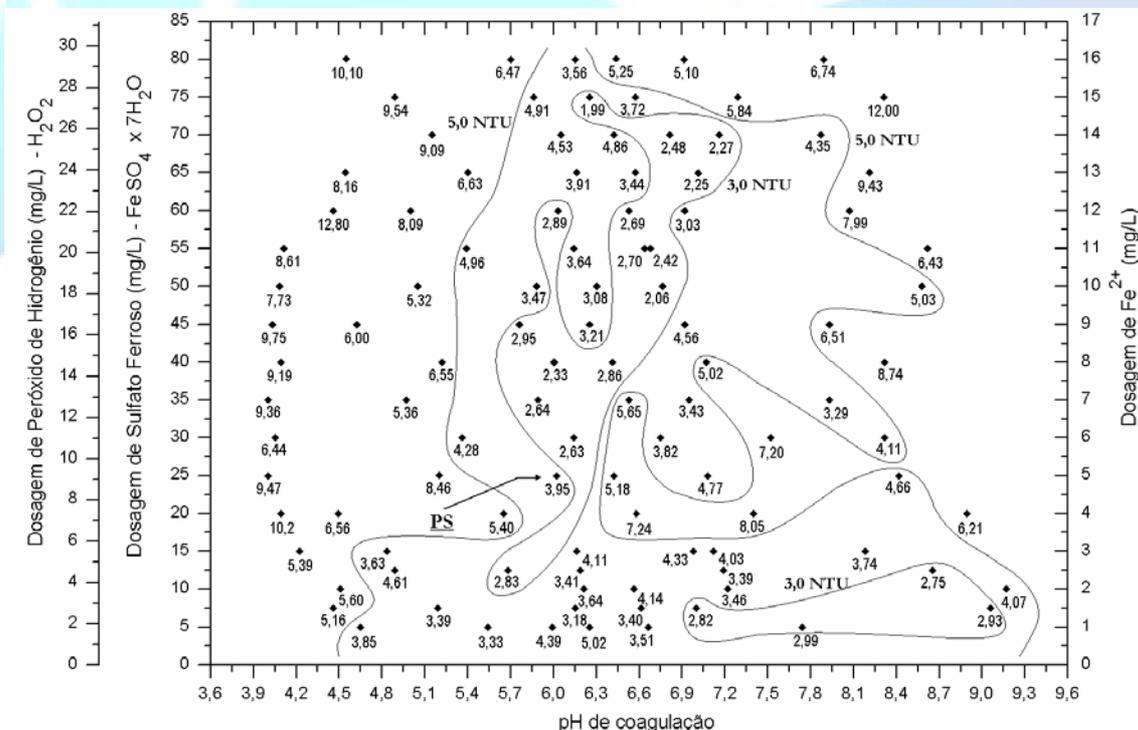


Figura 4. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de Reagente de Fenton x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min.

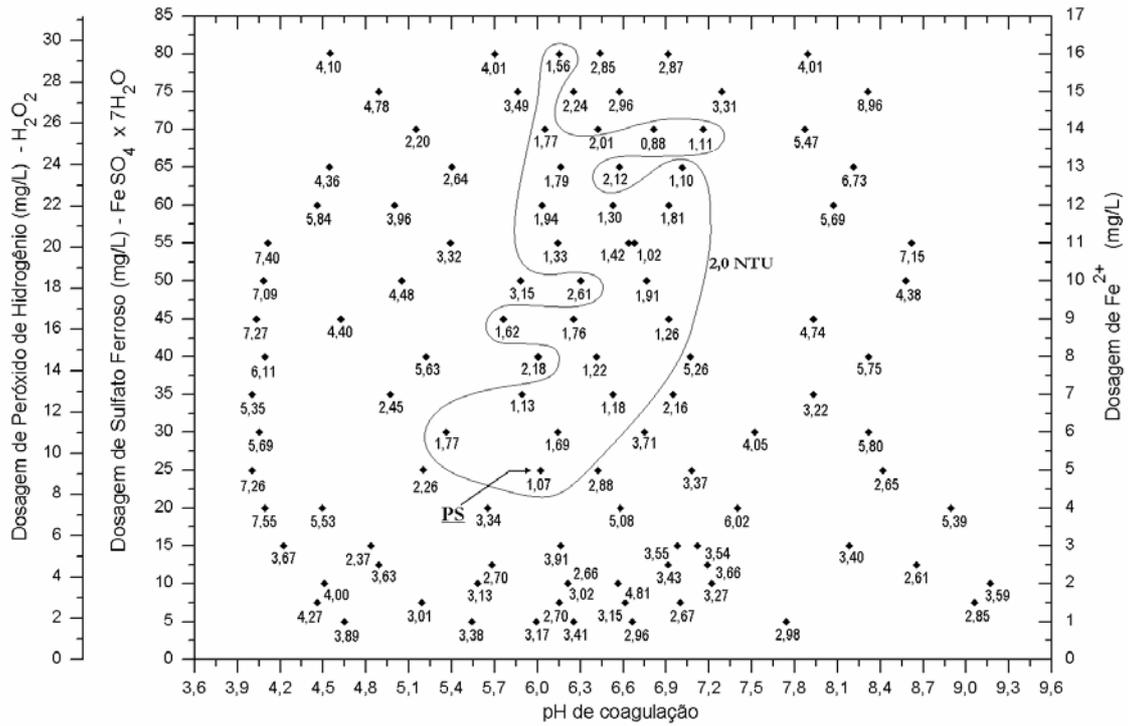


Figura 5. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de Reagente de Fenton x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min.

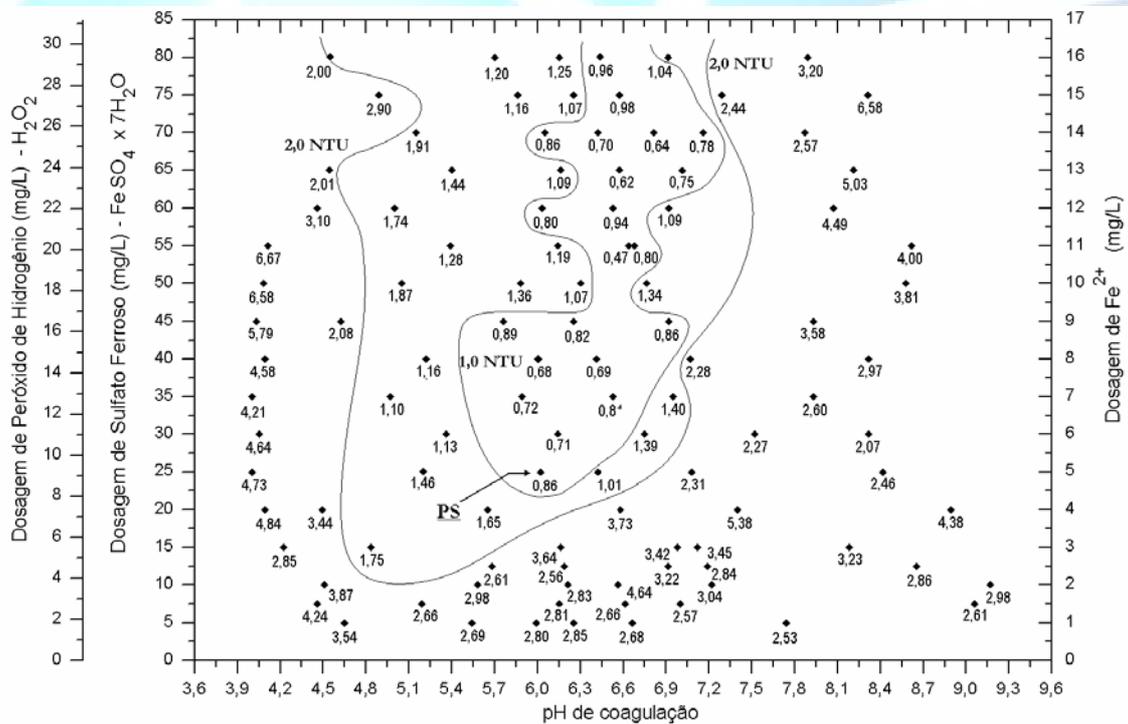


Figura 6. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de Reagente de Fenton x pH de coagulação para a água decantada com velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min.

Assim, foi selecionado um ponto nos diagramas de coagulação para cada coagulante (indicados nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6), para se estudar a influência do polímero na remoção de turbidez e cianobactérias. O ponto selecionado para o coagulante cloreto férrico apresentou dosagem de produto comercial de 30 mg/L (correspondendo a uma dosagem de Fe^{+3} de 4,04 mg/L) com um valor de pH de coagulação de 6,01, não requerendo adição de acidificante ou alcalinizante para ajuste do pH. Para o Reagente de Fenton o ponto selecionado apresentou dosagem de sulfato ferroso de 25 mg/L (5,02 mg Fe^{+2} /L) e peróxido de hidrogênio de 9,18 mg/L, com um valor de pH de oxidação de 4,03 e pH de coagulação de 6,02, requerendo uma dosagem de 7,5 mg/L de acidificante (HCl), para se atingir o pH de oxidação e de 12 mg/L de alcalinizante (NaOH), para se atingir o pH de coagulação. Esses pontos, embora não sejam os que conduziram aos menores valores de turbidez remanescente, não apresentaram altas dosagens de coagulante, alcalinizante ou acidificante, sendo empregado, portanto, o critério custo/benefício para a seleção do ponto mais apropriado para cada coagulante.

Como a coagulação com ambos os coagulantes estudados se dá pelo Fe^{+3} (com o reagente de Fenton o Fe^{+2} é oxidado a Fe^{+3} pelo peróxido de hidrogênio, conforme Equação 1), observa-se que o pH de coagulação foi praticamente o mesmo. Porém, com o reagente de Fenton a dosagem de ferro foi pouco superior, além de requerer dosagens de peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, o que acabaria conduzindo, numa aplicação em escala real, a custos de produção substancialmente mais elevados com o reagente de Fenton (requerendo também a aquisição, estocagem, preparação e dosagem de outros produtos químicos, dificultando assim a operação da estação), além do fato do cloreto férrico requerer menores velocidades de sedimentação, e, conseqüentemente, decantadores de menores dimensões, conforme já mencionado. Portanto, para a água em questão e visando a remoção de turbidez, o critério custo acabaria descredenciando o reagente de Fenton para uma aplicação em escala real.

Observando a Tabela 2, constatam-se apenas duas combinações de dosagens de cloreto férrico e polímero com a qual se obteve total remoção de cianobactérias. Também se pode observar que houve uma redução na turbidez da água decantada (em relação à obtida nos diagramas de coagulação) utilizando o polímero como auxiliar de floculação, e que a única combinação de dosagem de cloreto férrico e polímero que obteve, após a filtração, total remoção de cianobactérias e turbidez abaixo do recomendado pelo Ministério da Saúde Portaria 518/2004 (< 0,5 NTU) (BRASIL, 2004) foi a combinação com a qual se dosou 0,6 mg/L de polímero. Portanto, para o cloreto férrico, a dosagem selecionada de polímero foi 0,6 mg/L (produto comercial). Assim, esta foi a dosagem empregada para a seleção da dosagem de CAP em função da remoção de turbidez e cianobactérias.

Tabela 2 - Dosagem de polímero para o coagulante Cloreto Férrico, visando à remoção de turbidez e cianobactérias.

FeCl ₃ x 6 H ₂ O (mg/L)	Fe ⁺³ (mg/L)	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	4,04	0,4	6,40	1,57	1,21	6,74	0	0,39	35,64
30	4,04	0,6	6,37	1,37	1,28	6,78	36	0,49	0
30	4,04	0,8	6,32	1,30	1,20	6,77	41	0,53	47,52
30	4,04	1,0	6,26	1,32	1,34	6,75	43	0,58	0

Analisando a Tabela 3, pode-se observar que apenas uma combinação de dosagem de Reagente de Fenton e polímero conduziram a uma total remoção de cianobactérias. Também se observa, principalmente para a velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min, que a dosagem de polímero na etapa da floculação, ajudou consideravelmente na remoção de turbidez da água em estudo. Após a filtração todas as combinações de coagulante e polímero proporcionaram turbidez remanescente abaixo do recomendado pela Portaria 518/2004 (BRASIL, 2004). Portanto, para o reagente de Fenton, foi selecionada a dosagem de 0,6 mg/L de polímero (produto comercial), sendo esta a dosagem utilizada nos ensaios de seleção da dosagem de CAP em função da remoção de turbidez e cianobactérias.

Tabela 3 - Dosagem de polímero para o Reagente de Fenton, visando à remoção de turbidez e cianobactérias. Dosagem de 7,5 mg/L de HCl, 12 mg/L de NaOH e 9,18 mg/L de H₂O₂.

FeSO ₄ x 7 H ₂ O (mg/L)	Fe ⁺² (mg/L)	Polímero (mg/L)	pH Oxid.	pH 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				
25	5,02	0,4	4,08	5,97	1,34	0,73	6,60	9	0,35	47,52
25	5,02	0,6	4,03	5,98	0,73	0,55	6,57	0	0,50	0
25	5,02	0,8	4,02	6,12	0,91	0,53	6,57	0	0,48	71,28
25	5,02	1,0	3,98	6,09	0,62	0,49	6,59	0	0,35	142,56

Observando a Tabela 4, verifica-se que para o cloreto férrico, algumas combinações de dosagens de coagulante, polímero e CAP ainda apresentaram células de cianobactérias, e que todos os valores de turbidez remanescente após a filtração se encontraram abaixo do recomendado pela Portaria 518/2004 (BRASIL, 2004). 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 cloreto férrico foi de 10 mg/L.

Analisando as Tabelas 2 e 4, nota-se que a cor aparente remanescente da água filtrada empregando o cloreto férrico foi superior ao valor máximo permitido pela

Portaria 518/2004 (15 uH) em quase todas as amostras. Não se sabe se houve algum problema nas leituras deste parâmetro para este coagulante, ou se foi algum problema de calibração do equipamento, ou se realmente o valor da cor foi o obtido (visualmente a cor foi semelhante à obtida com o reagente de Fenton). Em função destas incertezas, os resultados de cor aparente não foram empregados na discussão dos resultados.

Tabela 4 - Dosagem de CAP para o coagulante Cloreto Férrico, visando à remoção de turbidez e cianobactérias.

FeCl ₃ x 6 H ₂ O (mg/L)	Fe ⁺³ (mg/L)	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				
30	4,04	0,6	5	6,33	1,48	1,53	6,86	34	0,38	47,52
30	4,04	0,6	10	6,22	1,49	1,31	6,82	34	0,46	0
30	4,04	0,6	15	6,22	1,56	1,46	6,80	34	0,41	0
30	4,04	0,6	20	6,18	1,55	1,30	6,81	33	0,42	35,64

Por fim, verifica-se na Tabela 5, que assim como para o cloreto férrico, para o Reagente de Fenton algumas combinações de dosagens de coagulante, polímero e CAP ainda apresentaram células de 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 a dosagem selecionada de CAP empregando-se o reagente de Fenton foi de 5 mg/L.

Tabela 5 - Dosagem de CAP para o Reagente de Fenton, visando à remoção de turbidez e cianobactérias. Dosagem de 7,5 mg/L de HCl, 12 mg/L de NaOH e 9,18 mg/L de H₂O₂.

FeSO ₄ x 7 H ₂ O (mg/L)	Fe ⁺² (mg/L)	pH de Oxid.	Polímero (mg/L)	CAP (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				
25	5,02	4,09	0,6	5	6,05	0,76	0,72	6,57	6	0,44	0
25	5,02	4,07	0,6	10	6,11	0,77	0,72	6,60	6	0,43	71,28
25	5,02	4,06	0,6	15	6,15	0,73	0,67	6,65	6	0,43	23,76
25	5,02	4,01	0,6	20	6,09	0,71	0,67	6,72	4	0,44	0

Assim estas foram às combinações de dosagens utilizadas para o cloreto férrico e o Reagente de Fenton 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 (BRASIL, 2004), sendo este limite de 3 µg/L e sendo 1,4 µg/L para o Reagente de Fenton e abaixo do limite de detecção do método quando empregou-se o cloreto férrico. Neste, ensaio também foi medida a concentração de ferro residual, após a

filtração, sendo encontrado 0,33 mg/L e 0,34 mg/L, quando empregou-se os coagulantes cloreto férrico e Reagente de Fenton, respectivamente. O padrão brasileiro de potabilidade tem como concentração máxima de ferro na água a ser distribuída à população de 0,3 mg/L, assim ambos os coagulantes ultrapassaram levemente o preconizado, sendo portanto recomendado que se atente para este fato caso se deseje empregar estes coagulantes na água em estudo.

Este trabalho encontra-se inserido dentro de uma linha de pesquisa realizada em parceria com a SANEPAR de Ponta Grossa/PR, sendo que para esta mesma água de estudo, também foram testados os coagulantes cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio, pois estes dois coagulantes têm seu uso alternado na ETA que abastece o município em função das diferenças de qualidade às quais está sujeita a água bruta ao longo do ano. Desta forma, a mesma análise apresentada para os coagulantes cloreto férrico e reagente de Fenton, também foi empregada para se avaliar os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, sendo estes resultados apresentados e discutidos por De Julio et al., (2009).

Por meio deste estudo, De Julio et al., (2009) selecionaram, para o sulfato de alumínio, as dosagens de 40 mg/L (1,62 mgAl⁺³/L), 0,4 mg/L e 5 mg/L de coagulante, polímero e CAP, respectivamente, conduzindo a um pH de coagulação igual a 6,64 (sem a necessidade de se dosar agentes alcalinizante ou acidificante). Para o PAC, selecionaram as dosagens de 40 mg/L (2,39 mgAl⁺³/L), 0,6 mg/L e 5 mg/L de coagulante, polímero e CAP, respectivamente, conduzindo a um pH de coagulação igual a 7,04 (também sem a necessidade de se dosar agentes alcalinizante ou acidificante). Com estas dosagens, obtiveram concentração de STX equivalentes abaixo do limite de detecção do método para o PAC e de 1,4 µg/L para o sulfato de alumínio. A concentração de alumínio residual na água filtrada foi de 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.

Nota-se que com o reagente de Fenton foi encontrada concentração de STX de 1,4 µg/L e que com o cloreto férrico esta concentração ficou abaixo do limite de detecção do método. Contudo, para o cloreto férrico foi selecionada uma dosagem de CAP de 10 mg/L, enquanto que para o reagente de Fenton esta dosagem foi de 5 mg/L. Além disso, o reagente de Fenton também atua como agente oxidante, podendo promover a lise das células de cianobactérias e consequente liberação de cianotoxinas na água. Portanto, para o reagente de Fenton recomenda-se a seleção de dosagens mais elevadas de CAP, para se trabalhar a favor da segurança.

Com os sais de alumínio fato semelhante ocorreu. Com o PAC a concentração de STX ficou abaixo do limite de detecção do método, enquanto para o sulfato de alumínio esta concentração foi de 1,4 µg/L. Contudo, com o PAC nota-se uma maior dosagem de Al⁺³ e polímero, indicando que não se deve fazer economia de produtos químicos quando o objetivo for a remoção de cianotoxinas de águas de abastecimento.

Diante do exposto, dentre os coagulantes estudados e parâmetros medidos, o PAC revelou ser o mais apropriado para a água em questão, conforme também apresentado por De Julio et al (2009). Atualmente a SANEPAR de Ponta Grossa vem empregando o PAC como coagulante.

4. CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Nos diagramas de coagulação do cloreto férrico observou-se turbidez remanescente abaixo de 1 NTU para a velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min, enquanto que para o Reagente de Fenton o mesmo só foi ocorrer para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min, revelando que em uma aplicação em escala real o cloreto férrico iria requerer decantadores de menores dimensões.

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

A dosagem de cloreto férrico selecionada foi de 30 mg/L (dosagem esta selecionado nos diagramas de coagulação, correspondendo a uma dosagem de Fe^{+3} de 4,04 mg/L) e a de polímero catiônico de 0,6 mg/L. Essa combinação resultou em uma 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 cloreto férrico, o Reagente de Fenton também apresentou resultados significativamente melhores dosando-se polímero catiônico como auxiliar de floculação. As dosagens selecionadas foram: 7,5 mg/L de ácido clorídrico, 25 mg/L de sulfato ferroso ($5,02 \text{ mgFe}^{+2}/\text{L}$), 9,18 mg/L de peróxido de hidrogênio, 12 mg/L de hidróxido de sódio (sendo estas dosagens às correspondentes ao ponto selecionado nos diagramas de coagulação) e 0,6 mg/L de polímero. O custo de produção seria substancialmente maior com o reagente de Fenton.

As dosagens selecionadas de CAP foram de 10 mg/L e de 5 mg/L para o cloreto férrico e o Reagente de Fenton, respectivamente.

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 células de cianobactérias, porém concentração de ferro residual pouco superior ao permitido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Com relação à concentração de saxitoxinas, esta ficou abaixo do limite de detecção do método quando se empregou o cloreto férrico e foi de 1,4 $\mu\text{g}/\text{L}$ para o reagente de Fenton, abaixo das 3,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

Para se procurar resolver o problema da concentração de ferro na água filtrada acima do permitido pelo padrão de potabilidade brasileiro, recomenda-se a seleção de dosagens de produtos químicos (nos diagramas de coagulação) que conduzam a maiores valores do pH de coagulação, sem conduto prejudicar a eficiência de remoção dos demais parâmetros.

Comparando-se os coagulantes a base de ferro estudados, em função das maiores velocidades de sedimentação conseguidas com o cloreto férrico, da operação mais simples na ETA, dos menores gastos com produtos químicos e, principalmente, em virtude de não ter sido detectada saxitoxinas na água tratada final, o coagulante cloreto férrico revelou maior viabilidade técnica/econômica 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.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION Standard methods For examination of water and wastewater, 21th Ed. Washington, American Public Health Association, 2005.

AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water quality and treatment – A handbook of community water supplies**. AWWA, McGraw-Hill, Inc., 5th ed. USA, 1999.

AZEVEDO, S.M.F.O. Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a Saúde Pública. **Medicina On Line**, v.1, n 3, p.1-24, 1998.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria 518 de 25 de março de 2004. Disponível em <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acesso 20 jan. 2009.

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.

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**. 2007. 138p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

CARMICHAEL, W.W. The Toxins of Cyanobacteria. **Scientific American**, v.270, n.1, p. 64-72, 1994.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic Cyanobacteria in Water. A guide to their Public Health consequences, Monitoring and Management**. E & FN Spon, London, WHO, 416 p, 1999.

CODD, G.A. Cyanobacterial Toxins, the Perception of the Water Quality, and the Priorisation of Eutrophication Control. **Ecological Engineering**, v.16, p.51-60, 2000.

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

DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; DE ALMEIDA NEVES, E. F. Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de fenton e da flotação por ar dissolvido. IN: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005. Campo Grande/MS. **ANAIS...** ABES, 2005.

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D.A.; SELHORST FILHO, O.; OROSKI, F.I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluyente à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o sulfato de

alumínio e PAC. IN: 25º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2009. Recife/PE. **ANAIS...** ABES, 2009.

DI BERNARDO, L. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

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

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos. RiMA. 237p, 2002.

FUNASA – FUNDO NACIONAL DE SAÚDE. **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.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v.13, Issues 5-7, p.361-377, 1993.

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**, v.28, n.4, p.753-5, 1994.

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

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v.34, n.3, p.895-901, 2000.

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**, v.30, n.3, p.278-285, 1999.

SILVA, D. **Dinâmica de populações de *Microcystis* (Cyanobacteria) em pesqueiros da Região Metropolitana de São Paulo, SP, Brasil**. 2005. 146f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Vegetal) – Instituto de Botânica de São

Paulo, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2005.

WATANABE, M.F., HARADA, K., CARMICHAEL, W.W. AND FUJIKI, H. **Toxic Microcystis**. CRC Press, Boca Raton, 262 p, 1996.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 2nd ed. Geneve. WHO; 1993.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality** - Addendum to vol.1, 2nd ed. Geneve: WHO; 1993.

Manuscrito recebido em: 19/05/2009
Revisado e Aceito em: 12/08/2009

