

# POTENCIAL FATORES DE RISCO À SAÚDE DECORRENTES DA PRESENÇA DE SUBPRODUTOS DE CLORAÇÃO NA ÁGUA UTILIZADA PARA CONSUMO HUMANO

ENGENHARIA DE SAÚDE PÚBLICA

**FUNASA**



**RELATÓRIO FINAL**



Ministério da Saúde  
Fundação Nacional de Saúde

**Potenciais Fatores de Risco à Saúde Decorrentes da  
Presença de Subprodutos de Cloração na  
Água Utilizada para Consumo Humano**

**Brasília, 2007**

Copyright © 2007 – Somente versão eletrônica  
Fundação Nacional de Saúde (**Funasa**)  
Ministério da Saúde

Editor

Assessoria de Comunicação e Educação em Saúde  
Núcleo de Editoração e Mídias de Rede/Ascom/Presi/**Funasa**/MS  
Setor de Autarquias Sul, Quadra 4, Bl. N, 2º andar - Ala Norte  
70.070-040 – Brasília/DF

Distribuição e Informação

Departamento de Engenharia de Saúde Pública (Densp)  
Setor de Autarquias Sul, Quadra 4, Bl. N, 6º Andar - Ala Sul  
Telefone: 0XX61 3314-6262 – 314-6380  
70.070-040 – Brasília/DF

Brasil. Fundação Nacional de Saúde.

Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: Funasa, 2007.  
126 p.: il.

1. Saneamento. 2. Abastecimento de água I. Título.

É permitida a reprodução parcial ou total desta obra, desde que citada a fonte.

## Apresentação

Esta pesquisa foi iniciada em setembro de 2001, envolvendo pesquisadores da Universidade Federal do Ceará (UFC), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e profissionais e pesquisadores da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). Graças à multidisciplinaridade do tema estudado, procurou-se montar uma equipe composta por profissionais de diferentes áreas. Deste modo, além dos professores da UFC, vinculados aos departamentos dos cursos de Engenharia e Química, e da consultora Sandra M. F. O. Azevedo, da UFRJ, a equipe contou com estudantes de graduação e de pós-graduação das áreas de Biologia, Farmácia, Medicina e Química.

A principal unidade executora da pesquisa foi a Universidade Federal do Ceará, localizada na cidade de Fortaleza, e as águas objeto dos estudos provinham do açude Gavião, Pacatuba (CE), que abastece a Região Metropolitana de Fortaleza. Os principais itens abordados nesta pesquisa foram: o monitoramento da ocorrência de trihalometanos no sistema de distribuição de água da Região Metropolitana de Fortaleza; a remoção de subprodutos da cloração em ensaios de bancada; a remoção de precursores de subprodutos da cloração; a relação entre turbidez e contagem de fitoplâncton; a biota algácea e sua influência na qualidade da água bruta do açude Gavião; e testes de toxicidade aplicados à avaliação da presença de subprodutos da cloração.

Muitos dos resultados obtidos nesta pesquisa deram origem a artigos técnicos apresentados nos Congressos Brasileiro e Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, quase todos citados no texto.



# Equipe

## **Coordenador**

Valter Lúcio de Pádua – Prof. do Deptº de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG

## **Consultora**

Sandra M. F. O. Azevedo – Profª do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Centro de Ciências da Saúde (UFRJ)

## **Pesquisadores**

Andrea Cristina da Silva Ferreira – bióloga, doutoranda em Engenharia Civil, UFC

Fernando Meton de Alencar Câmara Vieira – graduando em Medicina, UFC

Francimeyre Freire Avelino – graduanda em Química Industrial, UFC

Fuad Moura Guimarães Braga – mestrando, UnB

Luewton Lemos – engenheiro civil, mestrando em Engenharia Civil, UFC

Manoel do Vale Sales – engenheiro civil, doutorando em Engenharia Civil, UFC

Maria Iracema Rocha de Andrade – graduanda em Farmácia, UFC

Paula Christine Jimenez – bióloga, mestranda em Farmacologia, UFC

## **Colaboradores**

José Carlos de Araújo – Prof. do Deptº de Engenharia Hidráulica e Ambiental – UFC

Régis Espíndola Freire – técnico da Companhia de Água e Esgoto do Ceará

Ronaldo do Nascimento Amorim – Professor do Departamento de Química - UFC



## Lista de Ilustrações

Figura 1: Formação de TTHM em águas de abastecimento com temperaturas de (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C .....	28
Figura 2: Curvas obtidas pelo GC-MS .....	40
Figura 3: Esquema do sistema de interligação dos açudes.....	41
Figura 4: Esquema do açude Gavião com demarcação dos pontos de amostragem.....	42
Figura 5: Coleta com rede de fitoplâncton .....	43
Figura 6: Injeção intraperitoneal do lisado de células .....	43
Figura 7: Retirada de fígado da cobaia .....	43
Figura 8: Flotatestes utilizados nos ensaios de bancada .....	48
Figura 9: Esquema da instalação piloto de dupla filtração.....	49
Figura 10: Esquema da instalação piloto de flotação.....	50
Figura 11: Distribuição percentual para a média das médias das três coletas .....	58
Figura 12: Concentração de TTHM em ordem crescente .....	60
Figura 13: Concentração de THM em função da distância à ETA (1ª coleta).....	61
Figura 14: Concentração de THM em função da distância à ETA (2ª coleta).....	61
Figura 15: Concentração de THM em função da distância à ETA (3ª coleta).....	62
Figura 16: Concentração de THM em função do cloro residual (1ª coleta).....	62
Figura 17: Concentração de THM em função do cloro residual (2ª coleta).....	63
Figura 18: Concentração de THM em função do cloro residual (3ª coleta).....	63
Figura 19: Concentração de THM em função do pH da água na rede (3ª coleta) ...	64
Figura 20: Comparação entre THMs da 3ª coleta e a temperatura da água na rede.....	64
Figura 21: Variação da concentração de THM em função do tempo de aeração (Experimento).....	65
Figura 22: Variação da concentração de THM em função do tempo de aeração (Experimento 2).....	65
Figura 23: Variação da concentração de THM total em função do tempo de aeração .....	66
Figura 24: Percentual de remoção de THM total em função do tempo de aeração .....	66
Figura 25: Variação da concentração de cloro residual em função do tempo de aeração (Experimento 2).....	67
Figura 26: Percentual de remoção de cloro residual em função do tempo de aeração (Experimento 2).....	67
Figura 27: Distribuição mensal das chuvas, no município de Pacatuba: média dos totais históricos de pluviosidade de 1979 a 2001 .....	68



Figura 28: Isolinhas do perfil de temperatura da água do ponto 1 (acima) e do ponto 6 (abaixo), durante o período de estudos, em profundidades de até 5m (eixo das ordenadas .....	69
Figura 29: Estimativa da distribuição horizontal de parâmetros abióticos no açude, utilizando método de interpolação (krigagem) dos valores médios pontuais por período de ocorrência. Foram plotados os valores do primeiro período (julho/2002 – janeiro/2003) do lado esquerdo e os valores do segundo período (fevereiro/2003 – junho/2003) do lado direito e, de cima para baixo, os parâmetros: fósforo total, ortofosfato (ambos em $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e pH .....	70
Figura 30: Estimativa da distribuição horizontal de parâmetros abióticos no açude, utilizando método de interpolação (krigagem) dos valores médios pontuais por período de ocorrência. Foram plotados os valores do primeiro período (julho/2002 – janeiro/2003) do lado esquerdo e os valores do segundo período chuvoso (fevereiro/2003 – junho/2003) do lado direito e, de cima para baixo, os parâmetros: nitrogênio total, amônio, nitrito e nitrato (todos em $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) .....	71
Figura 31: Fotomicrografia da espécie <i>Planktothrix agardhii</i> (Gomont) Anagnostidis & Komárek. (Escala = $10\mu\text{m}$ .....	72
Figura 32: Fotomicrografia da espécie <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju. (Escala = $10\mu\text{m}$ .....	72
Figura 33: Contribuição, em número de células por mililitro, das principais espécies de cianobactérias, do total de cianobactérias e dos demais grupos fitoplanctônicos juntos (Diatomáceas, Clorofíceas, Zignematofíceas, Criptofíceas e Dinofíceas) no fitoplâncton total .....	73
Figura 34: Variação sazonal do fitoplâncton com valores de clorofila @ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e variação da cianobactéria dominante, <i>Planktothrix agardhii</i> ( $\text{mm}^3 \text{L}^{-1}$ ) .....	73
Figura 35: Diagramas de dispersão dos dados quantitativos do fitoplâncton total (D e E) e da espécie <i>Planktothrix agardhii</i> (A, B e C) em relação aos valores de turbidez com visualização da linha de regressão (cheia), intervalo de previsibilidade com 95% de confiança (linhas pontilhadas) e $r^2$ . Os dados são apresentados em células por mL (A e D), indivíduos por mL (B e E) e biovolume, $\text{mm}^3\text{L}^{-1}$ (C) .....	77
Figura 36: Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) na coagulação com hidroxiclreto de alumínio (HCA) – Ensaio em jarreste .....	79
Figura 37: Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) na coagulação com sulfato de alumínio (SA) – Ensaio em jarreste .....	80

Figura 38: Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) na coagulação com cloreto férrico (CF) – Ensaio em jarreste .....	80
Figura 39: Influência da dosagem de polímero na qualidade da água filtrada – Ensaio em jarreste .....	81
Figura 40: Resultados do ensaio em jarreste utilizando-se apenas polímero como coagulante.....	81
Figura 41: Resultados dos ensaios em jarreste utilizando-se HCA e polímero catiônico como auxiliar de coagulação .....	82
Figura 42: Resultados dos ensaios em jarreste utilizando-se SA e polímero catiônico como auxiliar de coagulação .....	82
Figura 43: Resultados dos ensaios em jarreste utilizando-se CF e polímero catiônico como auxiliar de coagulação .....	83
Figura 44: Turbidez remanescente na água flotada em função da dosagem de coagulante .....	84
Figura 45: Influência da intensidade de agitação na mistura rápida .....	87
Figura 46: Influência das condições de floculação .....	88
Figura 47: Influência da velocidade de flotação .....	88
Figura 48: Influência da taxa de recirculação .....	88
Figura 49: Turbidez da água filtrada .....	89
Figura 50: Turbidez remanescente da água flotada em função da dosagem dos coagulantes SAC e HCA, e quitosana como auxiliar de coagulação (0,6mg/L) .....	91
Figura 51: Turbidez remanescente da água flotada em função da dosagem de quitosana sem ajuste de pH de coagulação (30mg/L de SAC e 50mg/L de HCA.....	91
Figura 52: Turbidez remanescente da água flotada em função do pH (coagulação com SAC) .....	92
Figura 53: Turbidez remanescente da água flotada em função do pH (coagulação com HCA .....	92
Figura 54: Turbidez remanescente da água flotada e decantada com as dosagens otimizadas de FO4140 e quitosana (coagulação com SAC: 60mg/L + 0,4mg/L de FO4140 e 30mg/L + 0,7mg/L de quitosana.....	93
Figura 55: Turbidez remanescente da água flotada e decantada com as dosagens otimizadas de FO4140 e quitosana (coagulação com HCA: 30mg/L + 0,3mg/L de FO4140 e 50mg/L + 0,6mg/L de quitosana.....	93
Figura 56: Tempo de funcionamento (h) das unidades de filtração da instalação piloto de dupla filtração.....	94
Figura 57: Perda de carga (m) de encerramento das carreiras dos filtros ascendentes e descendentes .....	94
Figura 58: Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 2/8/2003 .....	95
Figura 59: Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 2/8/2003) .....	95

Figura 60: Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 2/8/2003) .....	96
Figura 61: Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 2/8/2003) .....	96
Figura 62: Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 5/8/2003) .....	97
Figura 63: Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 5/8/2003) .....	97
Figura 64: Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 5/8/2003) .....	98
Figura 65: Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 5/8/2003) .....	99
Figura 66: Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003) .....	99
Figura 67: Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003) .....	99
Figura 68: Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003) .....	100
Figura 69: Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003) .....	101
Figura 70: Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 20/8/2003) .....	101
Figura 71: Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 20/8/2003) .....	102
Figura 72: Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 20/8/2003) .....	102
Figura 73: Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 20/8/2003) .....	103
Figura 74: Remoção de cianobactérias. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio .....	108
Figura 75: Remoção de cianobactérias. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. A) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. B) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio.....	108
Figura 76: Turbidez remanescente. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio.....	108

Figura 77: Turbidez remanescente. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio.....	109
Figura 78: Formação de AHA e THM. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio.....	109
Figura 79: Formação de AHA e THM. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio.....	109
Figura 80: Toxicidade aguda do clorofórmio determinada por meio do método dos probitos (Litchfield & Wilcoxon, 1949) utilizando náuplios de Artemia salina. A reta foi obtida por regressão linear utilizando o programa GraphPad Prism .....	111
Figura 81: Dano ao DNA de linfócitos humanos induzido pelo clorofórmio medido por meio do teste do Cometa. * $p < 0.05$ , ANOVA seguida de Newman-Keuls .....	112
Figura 82: Análise do dano ao DNA de linfócitos humanos por meio do teste do cometa. Em A - Micrografia mostrando uma célula sem dano e em B – Micrografia mostrando aspecto de uma célula com dano correspondente ao escore 3 .....	112



## Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros de qualidade da água bruta sugeridos para as tecnologias de filtração rápida.....	35
Tabela 2: Tempo de retenção referente a cada pico .....	39
Tabela 3: Produtos químicos utilizados no estudo de tratabilidade .....	46
Tabela 4: Condições operacionais dos ensaios realizados em escala de bancada.....	47
Tabela 5: Material filtrante da instalação-piloto de dupla filtração .....	48
Tabela 6: Características da água do açude Gavião no ano 2000 .....	54
Tabela 7: Características da água bruta durante o estudo de tratabilidade (1ª etapa da investigação experimental em escalas de bancada e piloto .....	55
Tabela 8: Resultados da 1ª coleta. Amostras coletadas em 20/9/2002.....	55
Tabela 9: Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 1ª coleta .....	56
Tabela 10: Resultados da 2ª coleta. Amostras coletadas em 11/10/2002 .....	56
Tabela 11: Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 2ª coleta .....	56
Tabela 12: Resultados da 3ª coleta. Amostras coletadas em 1º/11/2002.....	57
Tabela 13: Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 3ª coleta .....	57
Tabela 14: Média das médias das três coletas .....	57
Tabela 15: Valores de residual de cloro na 1ª e 2ª coletas .....	58
Tabela 16: Valores de residual de cloro, pH e temperatura na 3ª coleta.....	59
Tabela 17: Distância da ETA aos respectivos pontos de coletas.....	60
Tabela 18: Valores médios para os parâmetros abióticos aferidos durante o período de estudos, onde: P e N-totais são, respectivamente, fósforo e nitrogênio totais; N/P, razão nitrogênio-fósforo (os totais); NID, nitrogênio inorgânico dissolvido e; M.O.P., material orgânico particulado* .....	68
Tabela 19: Contribuição percentual média, durante o período de estudos, das principais espécies/grupos fitoplanctônicos, tendo por base a densidade de células mL <sup>-1</sup> , no manancial estudado .....	75
Tabela 20: Valores médios das medidas tomadas nas populações de <i>Planktothrix agardhii</i> , de origens diversas .....	75
Tabela 21: Correlações entre espécies dominantes, grupos de algas e fitoplâncton total, com densidades expressas como células mL <sup>-1</sup> , indivíduos mL <sup>-1</sup> e mm <sup>3</sup> de biovolume L <sup>-1</sup> , e os valores de turbidez .....	76
Tabela 22: Dosagens de coagulante e de polímero otimizados e valores de turbidez e cor aparente remanescentes com e sem polímero.....	83
Tabela 23: Resultados dos ensaios realizados com cloreto férrico .....	84
Tabela 24: Resultados dos ensaios realizados com hidroxicloreto de alumínio.....	85

\* Concentrações de nutrientes em µmol e nas figuras 5 e 6, em µg.

Tabela 25: Resultados dos ensaios realizados com sulfato de alumínio PA .....	85
Tabela 26: Turbidez da água flotada em função da dosagem de polímero (sulfato de alumínio PA .....	86
Tabela 27: Turbidez da água flotada em função da dosagem de coagulante e de polímero (SA comercial) .....	86
Tabela 28: Características da água bruta durante os ensaios com quitosana .....	90
Tabela 29: Características da água bruta durante os ensaios iniciais na instalação-piloto.....	93
Tabela 30: Ensaio na instalação-piloto de flotação com 70 mg/L de SA comercial .....	103
Tabela 31: Ensaio na instalação-piloto de flotação com 50 mg/L de SA comercial .....	103
Tabela 32: HAA no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 2h).....	104
Tabela 33: THM no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 2 h).....	105
Tabela 34: HAA no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 24h) .....	105
Tabela 35: THM no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 24 h).....	105
Tabela 36: HAA no efluente da unidade de flotação (tempo de contato 2 h) ...	106
Tabela 37: THM no efluente da unidade de flotação (tempo de contato 2 h)...	106
Tabela 38: HAA no efluente do filtro descendente 4 (tempo de contato 2 h).....	106
Tabela 39: HAA no efluente do filtro descendente 4 (tempo de contato 24 h) .....	107
Tabela 40: Levantamento de despesas das tecnologias propostas .....	107

## Sumário

Resumo .....	17
Abstract .....	19
1. Introdução .....	21
2. Objetivos .....	22
2.1 Objetivo geral .....	22
2.2 Objetivos específicos .....	22
3. Revisão da literatura .....	23
3.1. Emprego de cloro no tratamento de água .....	24
3.2. Formação de subprodutos da cloração .....	25
3.3. Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração .....	26
3.4. Cloração de águas eutrofizadas .....	28
3.5. Efeitos adversos à saúde decorrentes de subprodutos da cloração .....	30
3.6. Remoção de precursores e subprodutos da cloração .....	33
4. Metodologia da pesquisa .....	38
4.1. Monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água .....	38
4.2. Remoção de subprodutos da cloração .....	40
4.3. Influência da biota algácea na qualidade da água bruta .....	41
4.4. Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton .....	44
4.5. Remoção de precursores de subprodutos da cloração .....	45
4.6. Testes de toxicidade .....	51
5. Resultados e discussão .....	53
5.1. Características da água bruta .....	54
5.2. Monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água .....	55
5.3. Remoção de subprodutos da cloração por aeração .....	65
5.4. Influência da biota algácea na qualidade da água bruta .....	67
5.5. Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton .....	74
5.6. Remoção de precursores de subprodutos da cloração .....	79
5.7. Testes de toxicidade .....	111
6. Conclusões .....	112
7. Recomendações para utilização dos resultados pela <b>Funasa</b> e indicativos de custos .....	118
8. Referências bibliográficas .....	119





## Resumo

O estudo dos subprodutos da cloração é cada vez mais complexo em virtude do crescente número de compostos orgânicos sintéticos que atingem os corpos d'água e da carga orgânica aí presente em decorrência do processo de eutrofização dos corpos d'água. Estes compostos podem reagir com o cloro no processo de tratamento, gerando compostos organoclorados potencialmente prejudiciais à saúde, entre os quais a legislação brasileira explicita os trialometanos (THM). No presente trabalho, estudaram-se as condições de formação e de controle de THM e de ácidos haloacéticos (HAA) para diferentes técnicas de tratamento da água. Foi avaliada a eficiência da aeração na remoção dos THM, o emprego de oxidantes alternativos ao cloro (permanganato de potássio e dióxido de cloro) e comparou-se a eficiência da flotação, da sedimentação e da dupla filtração na remoção de células de cianobactérias precursoras de subprodutos da cloração e potencialmente tóxicas. Além disso, foi avaliada a formação dos THM na rede de distribuição da cidade de Fortaleza. Simultaneamente, monitorou-se a qualidade das águas do açude Gavião, que abastece cerca de dois milhões de pessoas na Região Metropolitana de Fortaleza, por meio do levantamento contínuo de parâmetros bióticos e abióticos. Destacam-se como principais resultados da pesquisa: a verificação da possibilidade de remoção de THM por um processo de simples aeração; o avanço no conhecimento das potencialidades do emprego da dupla filtração no tratamento de águas eutrofizadas, possibilitando a redução significativa de subprodutos da cloração e o emprego em diversas localidades brasileiras com custos menores que o de tecnologias atualmente mais difundidas; a constatação da ocorrência significativa de HAA nas águas cloradas do açude Gavião; o avanço no conhecimento da biota algácea deste açude e sua possível influência na geração de subprodutos da cloração potencialmente prejudiciais à saúde; e a constatação de que valores de turbidez inferiores ao máximo permitido pelo padrão de potabilidade brasileiro podem não assegurar a qualidade sanitária da água quando a turbidez é causada pelo fitoplâncton.

**Palavras-chave:** subprodutos da cloração, trialometanos, ácidos haloacéticos, remoção de subprodutos e dupla filtração.



## Abstract

The study of chlorination by-products formation is a complex issue due to the increasing number of synthetic organic compounds that reach rivers and water reservoirs and the organic load that results from eutrophication process. These compounds can react with chlorine during water treatment, hence generating organic halogen like trihalomethanes (THM) and haloacetic acids (HAA) that are potentially harmful to the public health. Brazilian standard of drinking water only refers to THM to the maximum value level as 0,1 mg/L. This work studied the formation and control of THM and HAA with different techniques of water treatment. This study compared the efficiency of flotation, sedimentation and double filtration (a direct filtration process) in the removal of algae cells, chlorination by-products precursors, and potentially toxic cyanobacteria; the efficiency of aeration in THM removal; and investigated the use of alternative oxidants to chlorine, such as  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{ClO}_2$ . The assessment of THM formation was carried out in the water distribution system of Fortaleza city, Brazil, and the water reservoir named Gavião, which supplies about 3 million people in Fortaleza city, was continuously monitored by means of biological and physico-chemical parameters. This work showed that THM removal is possible using a simple process of aeration, and that double filtration has potential for treating water from eutrophicated lakes and reservoirs. This would make it possible to control chlorination by-product to some extent with lower costs when compared to other technologies that currently have widespread use in Brazil. The results obtained contributed to advance in the knowledge of algae dynamic from Gavião reservoir and its possible influence in the generation of chlorination by-products potentially harmful to the public health. It was found that turbidity values lower than the maximum level set by Brazilian standard of drinking water cannot assure the sanitary quality of the water when turbidity is caused by phytoplankton.

**Keywords:** disinfection by-products (DBP), trihalomethane (THM), haloacetic acids, disinfection by products control, double filtration.



## 1. Introdução

As características hidrogeológicas e climatológicas do Nordeste brasileiro, com solos rasos e de baixa capacidade de retenção de umidade, carência de rios perenes, elevada incidência solar e chuvas com distribuição temporal e espacial irregular exige que, na maioria dos sistemas de captação da região, a água seja armazenada em açudes durante as estações chuvosas para uso nos períodos de estiagem. Os açudes acabam funcionando como decantadores naturais que reduzem a turbidez da água armazenada, adequando-a, muitas vezes, ao tratamento por filtração direta, que é a tecnologia mais utilizada atualmente no Ceará, estado brasileiro onde foi realizada esta pesquisa, em que 91 das 98 Estações de Tratamento de Água (ETAs) operadas pela companhia estadual de saneamento (Companhia de Águas e Esgoto do Ceará (Cagece) utilizam esta tecnologia. Os sedimentos depositados, além de reduzirem a vida útil dos reservatórios, constituem fonte de nutrientes inorgânicos dissolvidos que vão sendo liberados lentamente pela decomposição da matéria orgânica no fundo destes reservatórios. A liberação destes nutrientes tem levado a uma maior eutrofização destes corpos d'água o que, junto com as altas temperaturas durante todo o ano e o elevado tempo de detenção nos açudes, estimula o crescimento desordenado do fitoplâncton, principalmente o do grupo das cianobactérias, dando origem a extensas florações. Estas, em reservatórios que servem ao abastecimento, podem servir como precursoras de subprodutos da cloração e produzir e liberar toxinas prejudiciais à saúde humana. O processo de eutrofização pode ser acelerado pela irregularidade da distribuição das chuvas. Vários açudes da região passam anos sem ter as águas renovadas e observa-se que quanto maior o tempo de residência da água nos açudes, maior o grau de eutrofização. Contextos semelhantes são observados em muitos outros estados brasileiros.

Em diversas ETAs no Brasil é praticada a pré-oxidação da água bruta, mas, em muitos casos, não se faz o monitoramento adequado dos subprodutos gerados, potencialmente prejudiciais à saúde. Comparando-se a legislação de alguns países em relação ao valor máximo permitido de trihalometanos (THMs), que é uma das classes dos subprodutos da cloração das mais bem estudadas, podem ser observadas diferenças significativas: enquanto nos Estados Unidos da América permite-se até 80 µg/l na água destinada ao consumo humano, no Brasil esse valor é de 100 µg/l, sendo no México de 200 µg/L e, na França, são recomendados valores máximos da ordem de 10 µg/l. Destaca-se também que enquanto nos Estados Unidos da América os ácidos acéticos clorados são limitados a 60 µg/l, na legislação brasileira não é feita menção a esta classe de subprodutos da cloração. Esta situação demonstra o desconhecimento dos riscos sanitários reais associados à presença dos subprodutos da cloração, de forma geral, na água destinada ao consumo humano. Tal fato pode advir da falta de dados para estudos epidemiológicos mais conclusivos, mas reforça a necessidade de serem feitas mais pesquisas tanto para estabelecer com segurança os limites máximos desses subprodutos quanto para serem desenvolvidas ou aperfeiçoadas

técnicas destinadas à atenuação da sua formação durante o processo de tratamento de água. Este último aspecto é o principal objetivo desta pesquisa.

Os problemas relacionados aos subprodutos da cloração preocupam profissionais de todas as regiões do país e o conhecimento acumulado no estudo da água de uma determinada localidade é útil para a tomada de decisões em outros locais que passam por problemas semelhantes. Nesta pesquisa, toda a investigação experimental foi realizada utilizando-se como água de estudo aquela proveniente do açude Gavião, localizado em Pacatuba (CE). Atualmente, a água deste açude, após o tratamento, é distribuída a cerca de dois milhões de pessoas da Região Metropolitana de Fortaleza. A companhia de saneamento estadual (Cagece) foi co-executora do projeto e atuou dando apoio logístico e auxiliando na realização dos experimentos em escala piloto e em escala real.

## 2. Objetivos

São apresentados a seguir os objetivos gerais e específicos desta pesquisa tal como consta no projeto encaminhado à **Funasa**.

### 2.1. Objetivo geral

Visando atender ao especificado no Edital de Convocação nº 001/2000, da **Funasa**, publicado no *Diário Oficial* da União, de 20/10/2000, Seção 3, p.15, o projeto de pesquisa proposto referenciou como objetivo geral:

- avaliar as condições de geração de compostos organoclorados, os níveis de risco de sua presença na água de abastecimento e a potencial relação com o aparecimento de tumores cancerígenos, bem como tecnologias de remoção desses compostos.

### 2.2. Objetivos específicos

- avaliar a formação de THM nas águas de um açude submetido à cloração antecedendo o tratamento numa ETA de filtração direta;
- investigar a eficiência de diferentes técnicas destinadas a reduzir a concentração de trihalometanos totais resultantes da cloração de água destinada ao abastecimento público;

- avaliar a contribuição de uma bacia hidrográfica quanto à carga de nutrientes de um manancial superficial e sua relação com o processo de eutrofização, visando propor um modelo matemático e sugerir medidas mitigadoras do problema;
- avaliar a influência da pré-cloração sobre a disponibilidade de cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano;
- apresentar revisão da literatura detalhada sobre o risco à saúde decorrente da presença de subprodutos da cloração e as técnicas destinadas ao estudo do aparecimento de tumores cancerígenos;
- promover o intercâmbio técnico-científico entre a **Funasa**, a Universidade Federal do Ceará e a Companhia de Água e Esgoto do Ceará.

### 3. Revisão da literatura

As primeiras experiências com a aplicação de cloro na água datam de 1894. A facilidade de obtenção deste produto, associada ao custo relativamente baixo e à sua eficiência, fez com que ele se tornasse o oxidante mais utilizado nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) de todo o mundo. Diversos estudos demonstraram os benefícios do emprego do cloro no tratamento das águas destinadas ao consumo humano, não tendo sido feito, entretanto, acompanhamento da geração de subprodutos e seus efeitos. Um dos primeiros alertas quanto à necessidade de melhor estudar a cloração foi dado em 1969, por Joshua Lederburg, geneticista agraciado com o prêmio Nobel. Após mencionar que a cloração salvou milhões de vidas, o pesquisador salientou:

(...) é assustador o nosso desconhecimento das reações químicas do cloro. Às vezes ele pode formar substâncias que eventualmente reagem com o material genético, DNA, de células. O fato de o cloro também inativar vírus deve levar-nos a questionamentos sobre a possibilidade de mutagênese, já que existe muita similaridade entre vírus e genes.

Contudo, o trabalho de Rook J.J., publicado em 1974 na *Water Treatment and Examination*, demonstrando que a aplicação de cloro poderia levar à formação de trihalometanos (THMs), classe de subproduto associada a efeitos carcinogênicos em animais, foi o que mais motivou a realização de estudos sobre o assunto. Atualmente, sabe-se que os THMs representam somente de 5% a 20% dos compostos orgânicos halogenados totais formados durante a cloração. Popularmente, pode-se dizer que os THMs são “a ponta do iceberg”. Há que se destacar a grande variação do limite máximo de THMs permitido ou recomendado em diferentes países, o que de certo modo indica o desconhecimento do potencial tóxico real destes compostos: 200 µg/l no México, 80 µg/l nos Estados Unidos, 25 µg/l na Alemanha e 10 µg/l na França.

No Brasil, os desinfetantes e produtos secundários da desinfecção incluídos na Portaria nº 518/2004/MS, que estabelece o padrão de potabilidade de água para consumo humano, são o bromato, clorito, cloro livre, monoclорamina, trihalometanos totais e o 2,4,6 triclorofenol.



A concentração máxima permitida de THMs na água tratada no país é de 0,1 mg/l. Nos itens a seguir são feitas considerações a respeito de subprodutos indesejados resultantes da oxidação/desinfecção no tratamento de água, com maior ênfase para a aplicação do cloro, tendo em vista que este é o desinfetante mais utilizado nas ETAs brasileiras.

### 3.1. Emprego de cloro no tratamento de água

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), 80% de todas as doenças que se alastram nos países do Terceiro Mundo estão relacionadas à água. Para o controle dessas patologias, diversas substâncias químicas são utilizadas no tratamento da água, sendo o cloro um dos principais deles. Os registros históricos mostram que a cloração possibilitou a redução de casos de cólera, disenteria e febre tifóide em todo o mundo.

Os oxidantes, tal como o cloro, são utilizados no tratamento de água com diversos objetivos, entre eles a oxidação de espécies inorgânicas reduzidas como ferro, manganês e sulfetos. São empregados também para oxidar compostos que causam sabores e odores e para a redução da cor, principalmente em situações nas quais os compostos causadores não são suscetíveis à coagulação. Por apresentarem propriedades biocidas, os oxidantes também são utilizados no controle de microorganismos aquáticos, principalmente algas, no interior das estações de tratamento, além de serem empregados como desinfetantes propriamente ditos, neste caso visando à inativação de microorganismos patogênicos.

Um outro objetivo da utilização de oxidantes é a melhoria do processo de coagulação. Relatos desse efeito são mais frequentes quanto à utilização de ozônio, embora os benefícios do uso de cloro, de dióxido de cloro e de permanganato de potássio também sejam citados. Apesar de os mecanismos pelos quais os oxidantes atuam favorecendo a coagulação não serem completamente compreendidos, há algumas hipóteses que são geralmente bem aceitas:

- as partículas dissolvidas na água são em sua maioria carregadas negativamente devido à adsorção de material orgânico natural nas suas superfícies, provocando aumento da demanda do coagulante. Após a oxidação, o material orgânico adsorvido torna-se mais polarizado, desagregando-se das partículas que se tornam menos estáveis e mais suscetíveis à coagulação;
- a oxidação altera a configuração do material orgânico fazendo com que ocorra uma ligação mais efetiva com os núcleos metálicos dos sais coagulantes; e
- a oxidação de substâncias orgânicas causa a liberação de íons metálicos que ajudam na coagulação de partículas, contribuindo com a ação do sal coagulante adicionado à água.

As reações de oxidação são normalmente apresentadas como reações que envolvem troca de elétrons, em que o oxidante atua como um receptor enquanto que a substância que está sendo oxidada participa como doadora de elétrons. Considerando somente esse tipo de reação, não há nenhum problema inerente à oxidação das substâncias orgânicas

dissolvidas nas águas superficiais. No entanto, essas reações não ocorrem sempre de forma tão simples. Muitos oxidantes, ao invés de apenas receber elétrons, atuam como doadores de elemento ou grupos químicos carregados negativamente. Quando ocorrem reações de oxidação de material orgânico com cloro pode haver substituição ou adição de elementos nas substâncias oxidadas, dando origem a subprodutos organo-halogenados, alguns dos quais são considerados prejudiciais à saúde humana e por isso têm sua concentração limitada em normas e padrões de potabilidade. Em geral, os THMs são formados pela substituição de dois ou mais átomos de hidrogênio do metano (CH<sub>4</sub>) por átomos de cloro, bromo ou iodo.

O cloro foi, e tem sido, o principal agente oxidante utilizado nas ETAs, onde são empregados derivados do cloro de origem inorgânica, como o gás cloro, o hipoclorito de sódio, o hipoclorito de cálcio e o dióxido de cloro, como também de origem orgânica, cujo principal representante é o dicloroisocianurato de sódio. Dos derivados inorgânicos, o dióxido de cloro apresenta a característica de não formar muitos dos subprodutos indesejados associados à cloração, mas seu custo é alto e sua aplicação também exige o monitoramento do íon clorito, que é potencialmente prejudicial à saúde (Macêdo e Barra, 2002).

A ação oxidante e sanificante dos derivados clorados é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), um produto resultante da hidrólise da substância clorada. Trata-se de um ácido fraco, cuja constante de dissociação (pKa), a 30°C, é  $3,18 \times 10^{-8}$  e que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito, conforme a seguinte reação:  $\text{HClO} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$  (Macêdo e Barra, 2002). O HClO e ClO<sup>-</sup> são denominados de cloro residual livre. Os compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos, quando a presença de ácido hipocloroso é dominante; em pH acima de nove, a concentração de HClO em solução é tão pequena que já não haveria ação sanificante eficiente. Em vista disso, nas ETAs em que se faz necessária a estabilização química da água, utilizando alcalinizante para elevar o pH da água e reduzir seu poder de corrosão, recomenda-se que essa correção de pH seja realizada sempre após a cloração.

### 3.2. Formação de subprodutos da cloração

Os denominados subprodutos de cloração são formados quando o cloro utilizado no tratamento da água reage com a matéria orgânica natural (MON) presente em águas naturais, dando origem a compostos considerados potencialmente prejudiciais à saúde humana. A MON pode ser derivada da decomposição da vegetação terrestre, resultando especialmente de ácidos húmicos e fúlvicos, e da decomposição de vegetais aquáticos e algas.

Ao ser adicionado à água, o cloro reage com a MON presente podendo levar à formação de subprodutos como o clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), ácidos monocloroacético, dicloroacético e tricloroacético (ClAA, Cl2AA e Cl3AA, respectivamente). Se a água contém quantidades apreciáveis de brometo, o cloro poderá oxidá-lo a ácido hipobromoso, o qual reagirá com a MON para produzir correlatos bromados dos subprodutos clorados, tal como o bromofórmio e ácidos acéticos (BrAA, Br2AA, Br3AA), dentre outros. Assim, a adição de cloro à água

bruta contendo MON e brometos leva à formação de subprodutos clorados, bromados e uma mistura de ambos (Singer, 1999):

$\text{HOCl} + \text{Br}^- + \text{MON} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CHBrCl}_2 + \text{CHBr}_2\text{Cl} + \text{CHBr}_3 + \text{ClAA} + \text{Cl}_2\text{AA} + \text{Cl}_3\text{AA} + \text{BrAA} + \text{Br}_2\text{AA} + \text{Br}_3\text{AA} + \text{BrClAA} + \text{BrCl}_2\text{AA} + \text{Br}_2\text{ClAA} + \text{outras cloro-, bromo- e bromo-cloro espécies.}$

Estudos indicam que os THMs e os ácidos haloacéticos (HAAs) são as duas maiores classes de subprodutos de desinfecção detectados em águas tratadas (Krasner et al., 1989 apud Roberts et al., 2002). Segundo Macêdo e Barra (2002), a importância dos trihalometanos se deve ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, também são indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados. Estes últimos também resultantes do processo de cloração e potencialmente até mais perigosos que os próprios THMs. Em vista disso, num estudo baseado em 5.000 amostras coletadas num período de 12 meses, Roberts et al. (2002) desenvolveram um modelo matemático para estimar concentrações de uma fração dos ácidos haloacéticos a partir do ácido tricloroacético e do TTHMs (total de trihalometanos), encontrando que o nível médio dos ácidos haloacéticos totais foi aproximadamente igual à média observada do TTHMs.

Os quatro principais THMs são o clorofórmio, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e bromofórmio. Entre estes, o clorofórmio está presente geralmente em maiores concentrações, enquanto que a presença dos demais depende da concentração de bromo inorgânico na água (FAWELL, 2000), sendo este íon encontrado mais abundantemente onde pode ocorrer intrusões salinas. Em águas superficiais brasileiras, as maiores contribuições de THMs em cuja constituição entram o bromo ou o iodo (outro halogênio passível de formar THMs) têm sido a do bromodiclorometano (16%) e a do dibromoclorometano (3%), não tendo sido detectados o tribromometano e os trihalometanos iodados (Macêdo e Barra, 2002).

### 3.3. Fatores que influenciam a formação de subprodutos da cloração

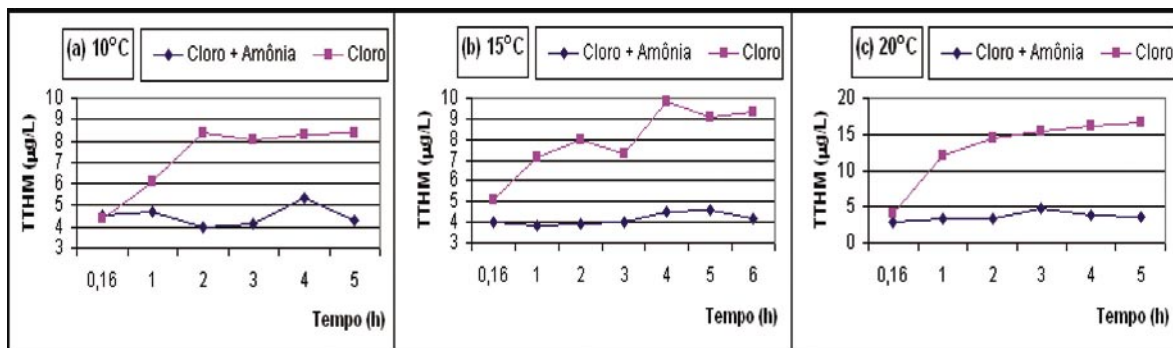
Conforme comentado anteriormente, a formação de subprodutos da cloração está relacionada à presença de MON na água. Em um estudo realizado por Singer et al. apud Singer (1999), a formação de THMs e HAAs foi diretamente proporcional à concentração de carbono orgânico total (COT) em soluções sintéticas preparadas com material orgânico hidrofóbico extraído de águas naturais. Em águas superficiais, as substâncias húmicas, provenientes da decomposição de vegetais superiores, correspondem a um percentual importante do total de carbono orgânico dissolvido (COD). Entretanto, a matéria orgânica algogênica (MOA), que fornece uma fração do COD mais facilmente degradável química e biologicamente, pode ser considerada igualmente importante (Schmidt et al., 1998). A partir de experimentos com a MON e extratos de MOA produzidos a partir do cultivo de algas, Schmidt et al. (1998) observaram tendência de incremento exponencial da concentração de THMs com o incremento da MON quando a fração dominante do COD era devida a compostos húmicos (derivados da decomposição de vegetais superiores). O que não

foi verificado quando a fração dominante do COD era devida à presença da MOA, cuja tendência na formação dos THMs foi de leve incremento com o aumento da concentração deste extrato. Os autores cogitaram a possibilidade de estarem sendo formados outros subprodutos de desinfecção por cloro que não os THMs nos experimentos com a MOA.

Di Bernardo (1993) afirma que os mecanismos de formação de THMs são relativamente complexos e dependem de muitos parâmetros, destacando-se: tempo, temperatura, pH, presença de brometos, dosagem e tipo de composto de cloro, características e concentração dos precursores.

- Tempo: a formação de THM em condições naturais não é instantânea, completando-se em períodos de tempo de alguns minutos até dias, pois fatores como pH e temperatura são muito significativos nessas reações químicas.
- Brometos: a influência de brometos na formação de THM não é bem clara, porém tem sido aceito que os brometos sejam oxidados a bromo e a ácido hipobromoso que, por sua vez, reagem com os precursores.
- Dosagem e tipo de composto de cloro: dos compostos de cloro que são formados na água, o cloro livre é o responsável principal pelo surgimento de THM. Quanto maior a dosagem de cloro maior será a formação de THM.
- Temperatura: em geral, com o aumento da temperatura, resulta uma maior taxa de formação de THM. Observou-se em laboratório que a concentração de clorofórmio aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura e do tempo de reação.
- pH: tem sido comprovado que a taxa de formação de THMs é maior com o aumento do pH.

Corroborando estas proposições, Boccelli et al. (2003), propuseram um modelo matemático cuja relação da formação de THM é uma função linear da dosagem de cloro. O modelo proposto é capaz de estimar a formação de TTHMs (total de trihalometanos), assumindo uma curva de decaimento de segunda ordem para o cloro. Figueiredo et al. (1999), avaliaram a influência da temperatura e do tempo de contato na formação de trihalometanos em águas de abastecimento, com o uso de um sistema de bancada e de um programa estatístico. O sistema de bancada simulava dois métodos de desinfecção: (i) somente cloro; e, (ii) cloro e amônia. Os resultados indicaram que as concentrações de THM foram maiores para os experimentos realizados somente com o cloro. O tempo de contato influenciou as concentrações de THM, principalmente no caso do uso isolado do cloro. Da mesma forma, a temperatura também é um parâmetro importante no processo, principalmente quando só o cloro é utilizado. Já no caso de desinfecção com cloro e amônia, a produção de THMs parece independe da temperatura e do tempo de contato, para as faixas estudadas. A Figura 1 ilustra os resultados obtidos pelos pesquisadores.



Fonte: Figueiredo *et al.*, 1999.

Figura 1 – Formação de TTHM em águas de abastecimento com temperaturas de (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C

Assim, a natureza dos subprodutos halogenados depende de vários fatores, tais como: a concentração de brometos, o pH, a temperatura e a quantidade e natureza da MON. Segundo Singer (1999), os subprodutos bromados incrementam com o aumento da relação cloretos/brometos; enquanto a formação de THM incrementa com a elevação do pH, a formação de ácido trialoacético decresce, ao passo que a formação do ácido dialoacético é relativamente insensível ao pH; a formação de THM e HAA aumenta com o acréscimo da temperatura (Singer, 1999) e com o tempo de contato com o cloro (Macêdo e Barra, 2002).

Outro problema que pode ser causado pela aplicação de oxidantes em águas superficiais é a maior liberação de toxinas de cianobactérias, caso estas estejam presentes no manancial, pela lise das células. Em vista disso, a cloração de águas eutrofizadas, relativamente comum ocorrência no Brasil, merece considerações.

### 3.4. Cloração de águas eutrofizadas

O acelerado processo de eutrofização de corpos d'água superficiais, principalmente devido a influências antrópicas relacionadas a atividades industriais e agropastoris, bem como pelo despejo de esgoto produzido em centros urbanos, tem levado a freqüentes eventos de desenvolvimento massivo de cianobactérias em todos os continentes do mundo. Apesar de a eutrofização ser a causa primária da ocorrência de florações de cianobactérias, alguns parâmetros secundários ligados ao processo podem ser relacionados como fatores importantes para definir tais ocorrências. Huszar *et al.* (2000) enumeraram os parâmetros mais comumente associados ao aparecimento de biomassas de cianobactérias, além de características intrínsecas a estes organismos como estratégias para estocagem de fósforo; habilidade para minimizar a herbivoria e flutuabilidade auto-regulada. Os parâmetros listados por Huszar *et al.* (2000) são:

- escassa turbulência;
- pouca luz;

- baixa razão zona eufótica/zona de mistura;
- altas temperaturas;
- baixo CO<sub>2</sub>/alto pH;
- altas concentrações de fósforo total;
- baixos teores de nitrogênio total;
- baixas razões N-total/P-total;
- baixas concentrações de N- inorgânico dissolvido.

Metabólitos secundários produzidos pelas cianobactérias podem causar sérios problemas à qualidade da água. Estes metabólitos podem ser alergênicos, conferir sabor e odor à água ou ser tóxicos. Embora pouco estudados, relatos de sintomas alérgicos em banhistas de águas com massivo desenvolvimento de cianobactérias são amplamente conhecidos (Chorus, 1992), incluindo relatos de sintomas como conjuntivites, dermatites e distúrbios gastrintestinais. Com relação aos compostos que podem conferir sabor e odor à água, há uma quantidade de metabólitos algais voláteis, resultantes da decomposição de certos compostos celulares que têm tal propriedade, dois dos quais, muito potentes e comumente relatados, são a geosmina e o 2-methylisoborneol (2-MIB). Tais compostos são documentados como fonte de odor de terra e de mofo (Kenefick et al., 1992) e provêm da degradação de pigmentos (Chorus, 1992), mas não têm relação com a produção de toxinas (Kenefick et al., 1992). O terceiro grupo de metabólitos que pode ser produzido por cianobactérias, o das cianotoxinas, é dos mais preocupantes com relação à sua presença na água, sendo hoje mais um parâmetro para a avaliação da qualidade da água para consumo humano no Brasil, pela Portaria nº 518/2004/MS. Comprovadamente foi a intoxicação por microcistina, uma cianotoxina, que causou a morte de 60 pacientes renais crônicos, no ano de 1996, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica na cidade de Caruaru-PE-Brasil (Azevedo, 1998). A prática da pré-cloração, muitas vezes utilizada no tratamento de água, rapidamente disponibiliza para o meio grandes quantidades de toxinas, quando há formação de extensiva floração tóxica no manancial.

Além da questão dos metabólitos secundários, em especial das cianotoxinas, serem indesejáveis por suas características químicas, toda a matéria orgânica algogênica (MOA), seja proveniente de metabolismo destes organismos ou de sua decomposição, pode levar à formação de subprodutos da cloração na água tratada. Di Bernardo (1995), cita Hoehn et al. (1980), salientando a correlação encontrada entre o teor de clorofila da água e a produção de THM. Contudo, Schmidt et al. (1998) encontraram que ácidos fúlvicos e húmicos são os maiores responsáveis pela produção dos THMs, apresentando relação exponencial. Já a MOA encontrou-se ser responsável por menor produção destes compostos, obtendo-se relação tendente a uma reta, a partir de determinada concentração.

A remoção do fitoplâncton, e em especial das cianobactérias e seus metabólitos, de águas superficiais tem sido um problema constante nas ETAs pelo potencial risco à saúde pública decorrente da possibilidade da presença de cianotoxinas e da formação dos subprodutos da cloração. Preservando-se a integridade das células de cianobactérias em florações não senescentes, uma eficiente remoção das células pode atenuar com grande

eficiência a presença de cianotoxinas na água tratada e reduzir uma fração significativa de potenciais precursores de subprodutos indesejados da cloração. Lathi (1997) defende que não deve haver fitoplâncton na água tratada, mas, pela dificuldade na sua eliminação total, ressalta, citando estudos de Janssens & Buekens (1993), que a meta de remoção para um tratamento eficiente deve ser de 99,9%, mais para atenuar a liberação de cianotoxinas do que pela formação de THMs.

Estudos para o manejo e restauração de reservatórios eutrofizados podem ser eficientes neste propósito, reduzindo efeitos indesejáveis do desenvolvimento massivo de cianobactérias. Exemplo bem-sucedido foi o programa realizado no Lago Paranoá, em Brasília (DF), iniciado em 1976, onde as principais ações implementadas foram: treinamento de técnicos, construção de um laboratório de limnologia para um permanente programa de monitoramento de qualidade da água e a construção de um sistema de tratamento de esgotos. Pela compreensão do fósforo como fator limitante do crescimento do fitoplâncton naquele ambiente e para a implementação do programa de restauração, foram desenvolvidos modelos matemáticos descrevendo a dinâmica do fósforo no lago e seus níveis aceitáveis para uma restrição do crescimento fitoplanctônico (Mattos et al., 1992).

Em relação à presença de cianobactérias na água destinada ao consumo humano, na Portaria nº 518/2004/MS são destacados:

- frequência do monitoramento de cianobactérias no ponto de captação: deverá ser mensal à presença de menos que 10.000 células mL<sup>-1</sup> ou que 1 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup> de biovolume de cianobactérias no ponto de captação, passando a semanal quando estes valores forem excedidos;
- uso de algicidas no manancial: é vedado quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células mL<sup>-1</sup> ou 2 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>;
- exigência de investigação semanal de cianotoxinas na água na saída do tratamento: quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células mL<sup>-1</sup> ou 2 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>, no ponto de captação, salvo se comprovada ausência de toxicidade aguda da floração por meio da realização de bioensaios em camundongos.

### 3.5. Efeitos adversos à saúde decorrentes de subprodutos da cloração

Os resultados de testes em animais comprovam o caráter potencialmente cancerígeno dos THMs, especialmente do clorofórmio, suspeitando-se, portanto, que o mesmo pode ocorrer com a espécie humana. Existem dez combinações possíveis de trihalometanos, porém, quatro são os que têm concentrações mais significativas na água potável: (i) triclorometano (clorofórmio) - CHCl<sub>3</sub>; (ii) bromodichlorometano - CHBrCl<sub>2</sub>; (iii) dibromoclorometano - CHBr<sub>2</sub>Cl; e, (iv) tribromometano (bromofórmio) - CHBr<sub>3</sub>.

A partir da constatação do potencial cancerígeno dos THMs, surgiu a demanda por pesquisas nessa área, no sentido de minimizar os efeitos negativos resultantes dos subprodutos da cloração. A verificação sobre os prejuízos que esses compostos podem



causar ao usuário na ingestão da água tratada e a busca de soluções alternativas tornaram-se imprescindíveis, visando à proteção da saúde pública.

O primeiro pesquisador a levantar o problema de que o cloro utilizado nas ETA, ao reagir com compostos orgânicos, poderia ter efeito negativo sobre a saúde humana, foi R. H. Harris, na década de 1970. Este pesquisador forneceu indicações pioneiras da possibilidade de correlação entre água de abastecimento e câncer. Harris, em 1974, publicou os dados obtidos da cidade de Nova Orleans, onde a incidência de óbitos tendo como *causa mortis* o câncer, era uma das mais altas dos Estados Unidos da América. Contudo, ainda é consideravelmente pouco conhecido o real efeito para a saúde humana causado por esses compostos quando presentes em baixas concentrações (da ordem de 100 µg/L). Em 1978, mesmo sem provas definitivas dos efeitos maléficos à saúde humana, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (Usepa) propôs o limite máximo de THMs de 100 µg/L para as águas de abastecimento como medida preventiva e tendo por base experiências realizadas em 113 ETAs. Este valor foi regulamentado em 1979.

Após a decisão da Usepa, outros países incluíram os THMs nos respectivos padrões e normas de potabilidade, porém com limites diferentes: 350 µg/L no Canadá, 25 µg/L na Alemanha, 75 µg/L na Holanda e 10 µg/L na França. No Brasil, de acordo com a legislação em vigor, a concentração máxima permitida de TTHM em água potável é de 100 µg/L. Atualmente, nos Estados Unidos da América, o valor máximo foi reduzido para 80 µg/L.

Historicamente, a avaliação do potencial toxicológico dos subprodutos da cloração se deu nos Estados Unidos da América a partir de 1971, com o aparecimento de casos de debilitação física aguda, como vômitos, relacionados à presença de contaminantes químicos nas águas potáveis. Entre os efeitos à saúde provocados pelos THMs, questionou-se a relação com neoplasias, abortos espontâneos e nascimento de crianças com baixo peso. Contudo, os riscos tóxicos dos THMs não se devem apenas à absorção gastrointestinal após a ingestão de líquidos; seus riscos são magnificados por outras vias de absorção, como a inalação, devido à volatilidade, e por meio da pele, graças à lipossolubilidade (Tominaca, 1999).

O câncer tem sido uma das patologias mais estudadas na relação dos efeitos associados à exposição de químicos específicos presentes na água (Calderon, 2000). Estudos epidemiológicos têm relacionado os THMs com o aumento dos riscos de câncer de bexiga (Cantor et al., 1998), colo-retal (Hildesheim et al., 1998) e cerebral (Cantor et al., 1999). Morris et al. (1992) realizaram uma meta-análise de resultados de 12 estudos epidemiológicos, demonstrando um risco relativo de 1,21 para câncer de bexiga e 1,38 para câncer retal. Diversos artigos científicos relacionam os THMs com possíveis efeitos sobre a reprodução e o desenvolvimento humanos, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos. Na primeira publicação sobre o assunto, em 1989, Aschengrau et al. avaliaram a qualidade da água potável com relação à ocorrência de abortos espontâneos. A partir de então, diversos autores abordaram outros efeitos tóxicos dos THMs, como retardo no desenvolvimento fetal, baixo peso ao nascer, nascimento prematuro e anormalidades congênitas.

Ao avaliar os resultados obtidos por diversos pesquisadores, Graves et al. (2001) não observaram associação significativa dos THMs com o nascimento de crianças com baixo



peso, nascimento prematuro e morte neonatal. Os pesquisadores também encontraram uma relação inconsistente ou muito pequena com anormalidades congênitas e do sistema nervoso central, defeitos no tubo neural, abortos espontâneos e natimortos, mas relataram fortes evidências com o retardo no crescimento e anormalidades do trato urinário.

Segundo Tominaga et al. (1999), diversos estudos a cerca do espectro dos efeitos tóxicos dos THMs demonstraram atividade hepato e nefrotóxica, mesmo em baixas concentrações, exacerbadas com a interação com outras substâncias, como o etanol, devido à mesma via de metabolismo.

Entre os estudos de carcinogenicidade, os THMs apresentam-se como potenciais indutores de neoplasias em animais de laboratório. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (Iarc), o clorofórmio e o bromodiclorometano estão enquadrados no grupo 2B, que inclui as substâncias que possuem evidências inadequadas quanto à carcinogenicidade em humanos, mas suficientes para animais. O dibromoclorometano e o bromofórmio, por sua vez, estão enquadrados no grupo 3, que inclui as substâncias que possuem inadequadas evidências para a carcinogenicidade em humanos e limitadas para animais.

Até agora centenas de subprodutos halogenados têm sido identificadas, mas eles somam menos que 50% da concentração dos haletos orgânicos totais na água destinada ao abastecimento. Muitos desses subprodutos têm efeitos adversos à saúde (Vahala et al., 1999). Um exemplo é o composto MX, ou 3-cloro-4-(diclometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona, o qual tem sido encontrado na água abastecida e é um agente mutagênico extremamente potente (Hemming et al., 1986, e Holmbom et al., 1984, apud Vahala et al., 1999). Já foi demonstrado que este composto é derivado de ácidos fúlvicos e húmicos (Langvik e Holmbom, 1994, apud Vahala et al., 1999) e que este componente soma de 15% a 57% da mutagenicidade em águas destinadas ao abastecimento (Kromberg e Vartiainen, 1988, apud Kromberg, 1999). Este composto tem sido encontrado em águas abastecidas dos Estados Unidos, do Reino Unido, do Japão, na República da China e na Espanha (Kromberg, 1999).

Na Finlândia, até 1980, as ETAs produziam águas com elevadas concentrações de THMs (até 1.400µg/L), principalmente pela prática da pré-cloração sem a remoção prévia da MON (Hiisvirta, 1981 apud Vahala et al., 1999). Como consequência destas descobertas, a pré-cloração foi abandonada e passou a ser feito um controle mais efetivo da formação de THMs. Após estas medidas, em 1997 a concentração máxima de THMs de 15 ETAs estudadas ficou abaixo de 25µg/L (Huttunem, 1997, apud Vahala et al., 1999) e as concentrações do MX diminuíram aproximadamente 50% (Smeds et al., 1997, apud Vahala et al., 1999).

Estudos ecotoxicológicos fundamentados em bioensaios realizados em laboratório e em campo vêm sendo utilizados para monitoramento de poluição e contaminação de corpos d'água como forma de melhor integrar, explicar objetivamente resultados e subsidiar a tomada de decisões rápidas e seguras. Os bioensaios permitem uma visão abrangente da toxicidade aguda e/ou crônica que o "todo" dos poluentes eventualmente contidos no ambiente podem exercer sobre a biota, representando um valioso instrumento para avaliação de contaminantes aquáticos, mesmo quando presentes em níveis abaixo do limite de detecção analítica convencional. A toxicidade de um determinado agente

é resultante da concentração e do tempo de exposição a este agente. Com o intuito de determinar a toxicidade em corpos d'água, várias metodologias vêm sendo empregadas no Brasil em programas de caracterização e monitoramento de ecossistemas em diferentes atividades. Entre os estudos de mutagenicidade relacionados aos THMs, não se obtiveram respostas conclusivas, pois eles apresentaram resultados conflitantes: positivos e negativos em diferentes testes. Por exemplo, há relatos de clorofórmio apresentar resultados positivos em teste da *Drosophila* e "yeast test" e resultados negativos na indução de micronúcleos na medula óssea de camundongos e no ensaio da *Salmonella typhimurium* TA-100. Devem-se ressaltar as dificuldades inerentes aos estudos epidemiológicos associados à presença de THMs em águas destinadas ao abastecimento público, uma vez que os possíveis danos causados por estes compostos podem estar relacionados a outros fatores, tais como os hábitos alimentares da população estudada e ao tabagismo.

### 3.6. Remoção de precursores e subprodutos da cloração

#### 3.6.1. Definição da tecnologia de tratamento de água

A escolha correta da tecnologia de tratamento em função das características da água bruta e dos produtos químicos utilizados no processo é uma etapa fundamental para assegurar a produção de água que atenda ao padrão de potabilidade. Além disso, há que se assegurar que a ETA seja projetada por profissional especializado, construída conforme especificações do projetista e operada por funcionários qualificados, que recebam treinamento e condições adequadas para exercer suas funções.

Para melhorar tecnicamente os projetos das ETAs, e oferecer maior segurança na definição das tecnologias e parâmetros de projeto, é necessária a realização de ensaios em escala de bancada e em instalação piloto com a água a ser tratada. É inegável que os ensaios de bancada apresentam limitações, principalmente relacionadas à obtenção de informações relativas ao comportamento hidráulico das unidades de tratamento, mas o conhecimento dessas limitações possibilita interpretar corretamente os resultados e fazer bom uso deles. O aprimoramento do projeto é conseguido com a utilização de instalações-piloto com escoamento contínuo e os parâmetros otimizados neste tipo de instalação podem ser transpostos para as unidades em escala real.

Diversos autores propõem parâmetros gerais que podem ser utilizados como critério de pré-seleção da tecnologia de tratamento a ser adotada numa ETA em função da qualidade da água bruta. Contudo, observa-se que não há consenso entre os pesquisadores em relação aos valores dos parâmetros que limitam a possibilidade de emprego das diversas tecnologias e, em qualquer situação, recomenda-se a realização de experimentos em instalação piloto.

No caso da utilização de variantes da filtração direta, as principais vantagens da dupla filtração, quando comparada à filtração direta simples, são: permite o tratamento de água com pior qualidade; possibilita o uso de taxas de filtração mais elevadas no filtro ascendente; oferece maior segurança do ponto de vista operacional em relação às variações bruscas

de qualidade da água bruta; a remoção global de microorganismos é maior, aumentando a segurança em relação à desinfecção e não há necessidade do descarte do efluente do filtro ascendente no início da carreira de filtração, pois essa água será filtrada no filtro descendente.

Brandão et al., (2003), apud Di Bernardo et al., (2003) realizaram pesquisas com água de turbidez inferior a 7,0 uT e com presença de algas (clorofila-a entre 10 e 20µg/l, com número de indivíduos da ordem de 104/ml), e concluíram que a operação dos filtros ascendentes de pedregulho sem execução de descarga de fundo intermediária (DFI), com o uso de taxas de filtração baixas (60 a 90m<sup>3</sup>m-2d-1) promoveu a rápida deterioração da qualidade da água filtrada, reduzindo conseqüentemente a duração da carreira de filtração. Os pesquisadores afirmam ainda que o filtro de pedregulho com camada de topo mais grossa, operando com DFI precedidos com lavagem de ar e água, controlou a qualidade do efluente do filtro ascendente de pedregulho e promoveu aumento de 12h da duração da carreira. O emprego de hidroxiclreto de alumínio como coagulante favoreceu o aumento do intervalo entre DFI nos filtros de pedregulho. Dessa forma, a dupla filtração em pedregulho e em areia tem-se mostrado uma tecnologia com grande potencial no tratamento de água eutrofizada.

Na Tabela 1 são mostrados parâmetros gerais sugeridos por Di Bernardo et al. ,(2003), que podem ser utilizados como critérios de pré-seleção das tecnologias de filtração rápida possíveis de serem adotadas numa ETA em função da qualidade da água bruta.

Nunes et al. , (2003) em estudos com hidroxiclreto de alumínio no tratamento de água por filtração direta utilizando a água do açude Gavião, concluíram que a basicidade do coagulante exerce influência na qualidade da água produzida. Os pesquisadores relatam que sob as mesmas condições de coagulação o hidroxiclreto de alumínio com basicidade de 18% reduziu a turbidez remanescente para 0,35 uT, enquanto comparado com o mesmo tipo de coagulante com basicidade de 8% a turbidez resultante foi de 0,60 uT. Observaram, ainda, que a coagulação com coagulante mencionado, com basicidade de 8% e 18%, foi mais eficiente a valores de pH mais baixos.

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade da água bruta sugeridos para as tecnologias de filtração rápida

Características da água bruta	Tecnologia de tratamento			
	Filtração direta descendente	Filtração direta ascendente	Dupla filtração	Dupla filtração
			(Pedregulho ↑ + areia ou CD ↓)	(Areia grossa ↑ + areia ou CD ↓)
	90% ≤ 10	90% ≤ 10	90% ≤ 100	90% ≤ 50
Turbidez (uT)	95% ≤ 25	95% ≤ 25	95% ≤ 150	95% ≤ 100
	100% ≤ 100	100% ≤ 100	100% ≤ 200	100% ≤ 150
	90% ≤ 20	90% ≤ 20	90% ≤ 50	90% ≤ 50
Cor verdadeira (uC)	95% ≤ 25	95% ≤ 25	95% ≤ 75	95% ≤ 75
	100% ≤ 50	100% ≤ 50	100% ≤ 100	100% ≤ 100
	95% ≤ 25	95% ≤ 25	95% ≤ 150	95% ≤ 100
Sólidos em suspensão (mg/L)	100% ≤ 100	100% ≤ 100	100% ≤ 200	100% ≤ 150
Coliformes totais (NMP/100mL)	1.000 <sup>(1)</sup>	1.000 <sup>(1)</sup>	5.000 <sup>(1)</sup>	5.000 <sup>(1)</sup>
<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	500 <sup>(1)</sup>	500 <sup>(1)</sup>	1.000 <sup>(1)</sup>	1.000 <sup>(1)</sup>
Densidade de algas (UPA/mL)	500	500	1.000	1.000
Taxa de filtração (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	200-600	160-240	FAP: 80-180 FRD: 180-600 <sup>(2)</sup>	FAAG: 120-240 FRD: 200-600 <sup>(2)</sup>
Nº de DFI durante a carreira de filtração dos filtros ascendentes	NA	≥ 2	≥ 4	≥ 4
Taxa de aplicação de Água na interface durante as DFI (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	NA	≥ 600	≥ 600	≥ 600

Fonte: Di Bernardo *et al.*, 2003.

Legenda: DFI – descarga de fundo intermediária; FAAG – filtro com escoamento ascendente em areia grossa; FAP – filtro com escoamento ascendente em pedregulho; FRD – filtro rápido descendente; CD – camada dupla de antracito + areia; NA – não se aplica.

Notas: 1. Limites mais elevados podem ser adotados com o emprego de pré-desinfecção. 2. As taxas de filtração mais elevadas nessa faixa são aplicáveis somente quando é utilizado meio filtrante de dupla camada.

Quando as etapas de coagulação e floculação da água bruta conduzem à formação de flocos com baixa velocidade de sedimentação, é necessário projetar decantadores com menor taxa de aplicação superficial, exigindo unidades que ocupam grande espaço físico. Uma alternativa para tratamento de águas desta natureza é a substituição dos decantadores por flotadores. Estas unidades exigem operadores mais qualificados, precisam ser cobertas, requerem equipamentos para geração das microbolhas (bomba de recirculação, câmara de saturação e compressor de ar) e aumentam o consumo de energia elétrica na ETA, mas apresentam muitas vantagens em relação aos decantadores, tais como: i) são unidades mais compactas; ii) produção de lodo com maior teor de sólidos; iii) possibilidade de redução do consumo de coagulante primário; iv) possibilidade de redução do tempo de floculação; v) redução do volume de água descartada junto com o lodo, em relação à porcentagem da vazão total tratada na ETA; vi) *air stripping* de substâncias voláteis porventura presentes na água e promoção de um certo grau de oxidação da água, o que pode facilitar a remoção de metais solúveis.

Na sedimentação, a força de gravidade atua fazendo com que as partículas se depositem no fundo do decantador, enquanto na flotação a clarificação da água é conseguida por meio da produção de (micro) bolhas que aderem a flocos ou partículas em suspensão, aumentando-lhes o empuxo e provocando sua ascensão até à superfície do flotador, de onde são removidas.

O sistema de flotação pode ser classificado em três tipos: a flotação por ar dissolvido, a flotação por ar disperso e a flotação eletrolítica. A flotação por ar dissolvido por pressurização (FAD) é a mais utilizada no tratamento de água para abastecimento e subdivide-se em: a) flotação por ar dissolvido com pressurização total do afluente, b) flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do afluente e c) flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada. Esta última técnica é a mais apropriada no tratamento de afluentes que contêm flocos frágeis, tais como no tratamento de água, e corresponde à recirculação de uma parcela (usualmente entre 4% e 10%) do efluente dos flotadores ou dos filtros e sua pressurização por meio de bombas centrífugas. Geralmente, a pressão na câmara de saturação é mantida entre 250 e 500kPa, a taxa de aplicação superficial varia de 1.000 a 2.000m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> e o tempo médio de detenção é inferior a 5min. Na entrada do flotador, o líquido proveniente da câmara de saturação é despressurizado em dispositivos especiais, ocorrendo então a liberação de microbolhas que promovem a flotação de grande parte do material particulado presente na água. Na FAD, geralmente são formadas bolhas com diâmetro na faixa de 20 a 100µm.

Em artigo publicado por Creanenbroeck et al. (1993), apud Chen et al. (1998), utilizando sulfato de alumínio e hidroxicloreto de alumínio como coagulante na FAD, observou-se que mais de 80% de 18 tipos diferentes de algas foram removidos. Edzwald (1990), citado no mesmo trabalho, destacou a eficiência de remoção de *Chlorella vulgaris* quando utilizado sulfato de alumínio ou cloreto férrico como coagulantes e Tseng (1996) relatou a eficiência de remoção de *Microcystis aeruginosa* e *Chlorella vulgaris* quando utilizado especificamente sulfato de alumínio. Ressalta-se que na flotação há de remoção células intactas de algas, minimizando-se a ocorrência da lise celular, diminuindo sensivelmente a possibilidade de liberação de toxinas, caso sejam produzidas.

Em trabalho realizado com a água do açude Gavião, foi relatado ter sido alcançado 99,5% de remoção de células fitoplanctônicas por flotação e 99,4% por dupla filtração (em fase de elaboração)\*. Os autores comentaram que, apesar de o percentual de remoção encontrado ter sido alto, o total remanescente de cianobactérias, ainda foi elevado em se tratando de água para consumo humano (2.300 e 2.500 células/mL para o tratamento por flotação e por dupla filtração, respectivamente).

### 3.6.2. Técnicas para redução da concentração de subprodutos da cloração

No tratamento de água para consumo humano, destacam-se entre as técnicas utilizadas para reduzir a concentração de subprodutos da cloração, aquelas destinadas a remover os precursores dos subprodutos, especialmente a MON, e as destinadas a reduzir a concentração dos subprodutos da cloração propriamente ditos.

A ultrafiltração em membranas tem sido utilizada com o fim de remover substâncias húmicas, de modo a atenuar a formação de THM. Dependendo da massa molecular das substâncias, especialmente moléculas de menor tamanho em águas com baixa turbidez, pode-se fazer a adsorção prévia em carvão ativado, o que possibilita a cloração posterior com menor risco da formação de THM. Por outro lado, moléculas grandes e com massa molecular elevada, da ordem de 5.000 a 10.000 Daltons, são eficientemente coaguladas e depois removidas por sedimentação ou flotação ou filtração. Em águas superficiais que apresentam concentração elevada de MON e necessitam ser pré-oxidadas, há também a possibilidade de se utilizarem produtos alternativos ao cloro, tais como o ozônio, o dióxido de cloro, o permanganato de potássio e a radiação ultravioleta, assim como a cloração combinada com amônia. Contudo, a cloração ainda é o processo mais utilizado, quer seja devido ao menor custo ou às limitações associadas a outras técnicas, tais como complexidade operacional, baixa estabilidade química e dificuldade de manutenção de residual na água, ou por ainda se conhecer pouco sobre os possíveis efeitos à saúde ocasionados pelos subprodutos dos outros oxidantes. Neste contexto, e sabendo-se que os THMs são compostos orgânicos voláteis, a aeração também merece ser listada como uma alternativa para a redução da concentração de THM, tal como demonstrado nos resultados obtidos nesta pesquisa. Tendo em vista o mecanismo de formação dos subprodutos indesejados da cloração, recomenda-se que a aplicação de cloro, seja feita sempre que possível, somente após os processos de clarificação da água (sedimentação ou flotação ou filtração), para assegurar a remoção prévia de grande percentual dos precursores de subprodutos indesejáveis da cloração.

Um método de aplicação de derivados clorados é a amoniocloração, que corresponde à adição de amônia e do derivado clorado, o que possibilita reduzir a formação dos THMs, uma vez que as cloraminas inorgânicas, ou cloro residual combinado, levam à menor formação destes compostos. Embora a amoniocloração possibilite reduzir a formação de THMs, sabe-se que tricloramina formada não tem ação bactericida e que a monocloramina e a dicloramina apresentam menor poder de desinfecção do que o cloro livre. Neste sentido, segundo Macêdo e Barra (2002), o emprego de derivados clorados de origem orgânica tem

\* Sales et al., 2005.

sido defendido. Os derivados clorados de origem orgânica são mais estáveis em solução aquosa, o que implica uma liberação mais lenta de ácido hipocloroso, permanecendo efetivos por períodos de tempo maiores, mesmo na presença de matéria orgânica. Segundo os pesquisadores, com o uso dos derivados clorados de origem orgânica a probabilidade de formação de THMs é muito pequena ou insignificante comparada com os níveis formados pelos derivados clorados de origem inorgânica.

## 4. Metodologia da pesquisa

A investigação experimental relativa a esta pesquisa envolveu seis etapas, conforme descrito a seguir, incluindo: a) monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água da Região Metropolitana de Fortaleza, b) estudo da remoção de subprodutos da cloração por meio da aeração, c) avaliação da influência da biota algácea na qualidade da água bruta, d) relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton, e) remoção de precursores de subprodutos da cloração por meio de ensaios em bancada e em instalação-piloto, e f) testes de toxicidade de trialometanos.

### 4.1. Monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água

Os locais de coleta das amostras foram oito bairros da cidade de Fortaleza, duas cidades integrantes da Região Metropolitana de Fortaleza e a água tratada da ETA Gavião, totalizando 11 pontos: Messejana, Centro, Aldeota, Mucuripe, Floresta, Barra do Ceará, Montese, Cocorote, Caucaia, Maracanaú e ETA Gavião. Essas amostras foram transportadas ao laboratório em frascos mantidos em caixa de isopor sob baixa temperatura até o momento de se efetuarem as análises em cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa (GC-MS).

Os pontos de coleta foram definidos com o objetivo de avaliar a formação de THMs em função da distância à ETA, de modo a avaliar a variação espacial da concentração de THMs. As amostras foram coletadas nos dias 20/9, 11/10 e 1º/11/2002. Nas três coletas o cloro residual foi determinado *in loco*. Na terceira coleta, além do cloro residual, também foram determinados a temperatura e o pH da amostra. A metodologia da coleta consistiu em armazenar uma pequena amostra da água que sai das torneiras em residências localizadas nos diferentes pontos citados. Os frascos foram cuidadosamente lacrados a fim de evitar o contato do ar com a água, o que poderia ocasionar a volatilização de parte dos THMs. Depois de determinado o residual de cloro, a amostra era depositada no frasco de coleta e, antes de ser lacrada, recebia duas gotas de tiossulfato de sódio 5% para o retirar o residual de cloro (a fim de evitar a formação de THM depois da coleta).

O método de quantificação dos THMs envolveu a cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS). Os compostos clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiodorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromodiorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) foram analisados por



GC-MS nas seguintes condições: cromatógrafo gasoso (GC) equipado com detector de massa (MS), interfaceado com microcomputador; coluna capilar DB-5 ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); temperatura do injetor e da interface 250° C; programa de temperatura inicial do forno de 40° C por 2 min, aumentando 10° C/min até 150° C; fluxo do gás de arraste (H2) 1,8 mL/min; razão de split 1:10. Modo de aquisição SIM. Para a determinação das curvas de calibração de cada um dos compostos foi seguido o procedimento:

- padrões de THMs em diferentes concentrações foram preparados com água Milli-Q e injetados no GC-MS para identificação dos tempos de retenção;
- curvas analíticas por padronização externa foram obtidas com injeções dos padrões em cinco pontos de concentração na faixa de 20 a 100 µg/L. Por meio do tempo de retenção indicado em cada pico das curvas geradas no GC-MS, é possível identificar a presença de um dos quatro THMs estudados. A área do pico é a informação que viabiliza a determinação da concentração dos THMs nas amostras. A Figura 2 mostra a curva obtida e a Tabela 2 indica o tempo de retenção correspondente a cada pico.
- após a obtenção das curvas analíticas, foram feitas as determinações, injetando-se 2 µL da amostra diretamente na coluna capilar. As equações 1, 2, 3, e 4, determinadas por regressão linear, foram:

Clorofórmio:  $Y = -1846,2 + 90,4.X$  (r= 0,9963) (Eq. 1)

DiCloroBromoMetano:  $Y = -204,4 + 35,2.X$  (r= 0,9979) (Eq. 2)

DiBromoCloroMetano:  $Y = -346,5 + 66,8.X$  (r= 0,9909) (Eq. 3)

Bromofórmio:  $Y = -1806 + 42,4.X$  (r= 0,9950) (Eq. 4)

Em que: Y: área do pico (mV.s); X: concentração de THM (µg/L); r: coeficiente de correlação linear.

Tabela 2 – Tempo de retenção referente a cada pico.

Pico	THM	Tempo de retenção (min)
1	Clorofórmio (CHCl <sub>3</sub> )	1,757
2	Bromodiclorometano (CHBrCl <sub>2</sub> )	2,478
3	Dibromoclorometano (CHBr <sub>2</sub> Cl)	3,550
4	Bromofórmio (CHBr <sub>3</sub> )	4,781



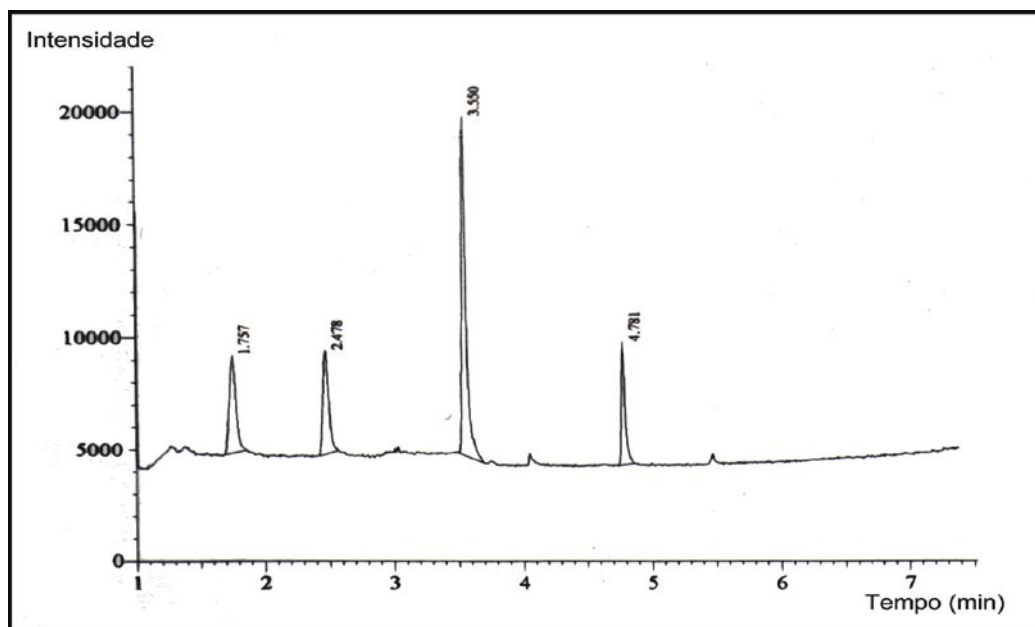


Figura 2 – Curvas obtidas pelo GC-MS

#### 4.2. Remoção de subprodutos da cloração

A água utilizada nesta etapa do trabalho foi proveniente da ETA Gavião (Pacatuba-CE), que utiliza cloro na pré-oxidação e na desinfecção final do efluente dos filtros. As amostras coletadas (pH 6,5 e 6,8; temperatura  $28 \pm 1$  °C) foram transferidas para frascos de jarteste e submetidas ao processo de aeração (agitação) com gradiente de velocidade de  $630 \pm 10$  s<sup>-1</sup> em tempos de 1, 3, 5, 10, 15 e 30 min. Após a aeração, as amostras foram preservadas em frascos de vidro escuros vedados contendo tiosulfato de sódio, e mantidas sob refrigeração. Em seguida foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG-MS), a fim de se determinar qual a concentração individual de clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), bromodiclorometano (CHBrCl<sub>2</sub>), dibromoclorometano (CHClBr<sub>2</sub>) e bromofórmio (CHBr<sub>3</sub>), antes e após o processo de aeração. Também foi determinado o cloro residual total de cada amostra. Todas as análises foram feitas em triplicata e as quantificações realizadas por curva de calibração usando o método do padrão externo.

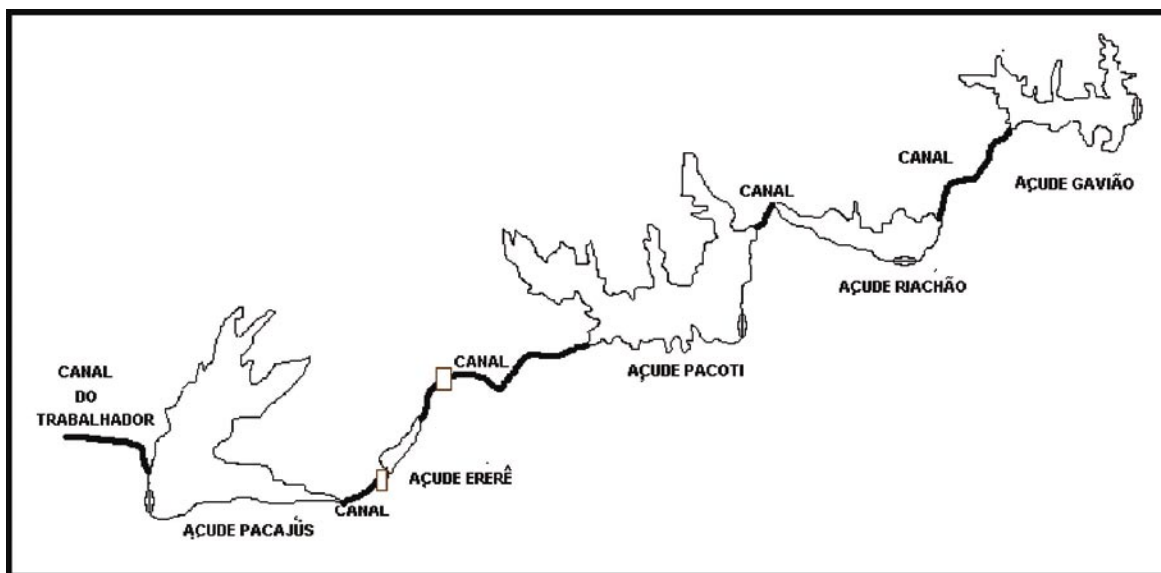
Para as determinações cromatográficas dos trihalometanos em CG-MS (SHIMADZU, modelo QP5050), injetou-se diretamente 2,0 L da amostra na coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), nas seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor e da interface 250°C, programa de temperatura inicial do forno de 40°C por 2 min, aumentando 10°C/min até 150°C. Fluxo do gás de arraste (H<sub>2</sub>) 1,8 mL/min. Razão de split 1:10. Modo de aquisição SIM.

A determinação do cloro residual foi realizada por espectrofotometria na região do visível (HACH, modelo DR-2000) utilizando-se cubeta de vidro com 2,5 cm de percurso ótico, com leituras no comprimento de onda de 530 nm.

### 4.3. Influência da biota algácea na qualidade da água bruta

O sistema de abastecimento de água de Fortaleza, inaugurado em 1981, atualmente atende a cerca de dois milhões de pessoas. Para garantir o suprimento deste sistema, mananciais formados pelo barramento de rios de diferentes bacias foram interligados (figura 3), tendo como corpo receptor final o açude Gavião, onde foi construída a ETA. O açude Gavião localiza-se no município de Pacatuba (CE), com as seguintes coordenadas de seus vértices: 1) 03°54'16.85"S e 038°34'53.83"W; 2) 03°54'35.94"S e 038°33'04.57"W e; 3) 03°56'57.65"S e 038°34'44.22"W (datum horizontal Córrego Alegre). Todos os pontos amostrados durante este estudo estão demarcados na figura 4, os pontos 1, 5, 6, 7 e 9 foram selecionados para serem monitorados por dois anos (até agosto/2004). Os demais foram monitorados somente durante o primeiro semestre. A profundidade média do açude é de 5m, mas chega a 12m no ponto 9.

As coletas no açude Gavião foram realizadas mensalmente de julho de 2002 a julho de 2003, nos cinco pontos citados anteriormente. Durante as coletas foram monitorados os seguintes parâmetros: pH (sonda YSI-60), perfil de oxigênio dissolvido e de temperatura na coluna d'água (sonda YSI-55), profundidade de extinção da luz (disco de Secchi), condutividade elétrica da água e salinidade (condutivímetro ORION). Durante as coletas também foram armazenadas amostras, tomadas em até três profundidades, utilizando-se garrafa de Van Dorn, para serem realizadas as seguintes análises em laboratório: identificação e quantificação do fitoplâncton, nitrito, nitrato, amônio, ortofosfato, fósforo e nitrogênio totais, carga sestônica, percentual de matéria orgânica particulada, clorofila @ e feofitina.



Fonte: Companhia de Água e Esgoto do Ceará (Cagece).

Figura 3 – Esquema do sistema de interligação dos açudes

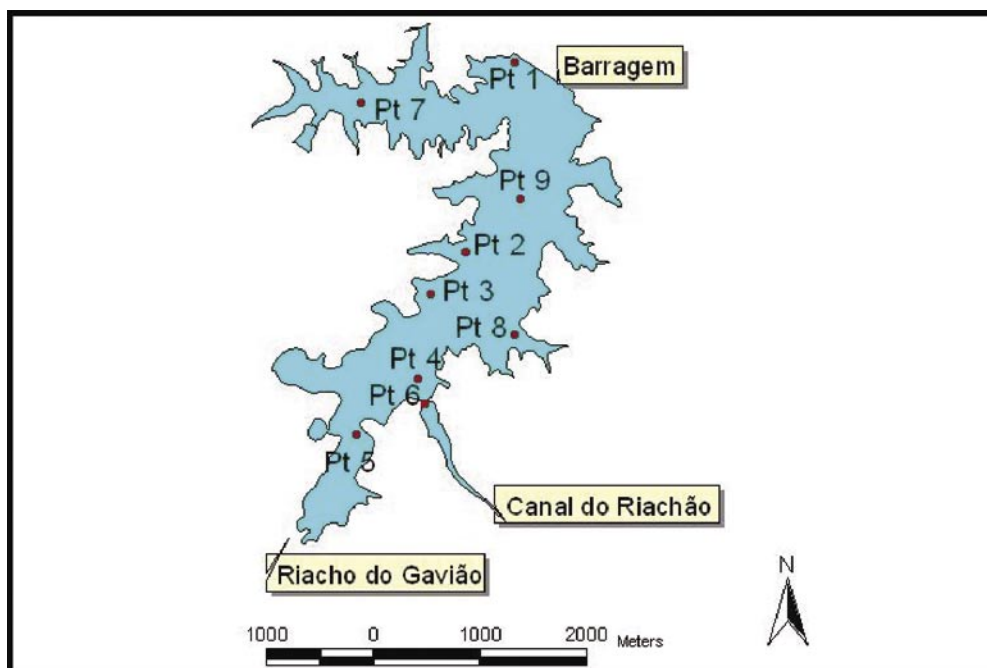


Figura 4 – Esquema do açude Gavião com demarcação dos pontos de amostragem

A quantificação dos nutrientes (séries nitrogenada e fosfatada) foi realizada por meio de métodos espectrofotométricos; a carga sestônica e o percentual de matéria orgânica particulada foram determinados a partir de método gravimétrico; clorofila @ e feofitina, pelo método monocromático (espectrofotometria), com a utilização da acetona como solvente. Os procedimentos para estas análises estão descritos em Eaton et al. (1995). Contudo, procedimentos laboratoriais mais simplificados foram verificados pela utilização de manuais técnicos para a análise da água (Carmouze, 1994; Hallegraeff et al., 1995; Paranhos, 1996) nos quais é descrita modificação no método de determinação de ortofosfatos (método fosfomolibdico) pela separação prévia da única solução reagente em duas, o que as tornou mais estáveis, e concentrações de ácido e molibdato aumentadas. Para o nitrito foi empregado o método da diazotização, utilizando apenas o reagente combinado e tornando mais prática sua determinação. Para o nitrogênio amoniacal foi utilizado o método do indofenolato e para o nitrato a redução em coluna de cádmio-cobre seguida do método para determinação do nitrito, sem grandes alterações para ambos. Nitrogênio e fósforo totais foram quantificados por digestão prévia, alcalina e ácida, respectivamente, com persulfato de potássio, seguidos dos métodos descritos para nitrato e ortofosfato, respectivamente.

A quantificação do fitoplâncton foi realizada em microscópio óptico, marca PZO, a 200 aumentos em câmara de Sedgwick-Rafter, segundo procedimentos descritos em Eaton et als. (1995) e a partir de amostras fixadas com lugol no momento da coleta. Foram contados pelo menos 100 indivíduos da espécie dominante, sendo o erro padrão estimado em 20%. A densidade, em número de células, das espécies dominantes (formas filamentosas) foi estimada multiplicando-se a densidade do organismo ( $\text{indiv. ml}^{-1}$ ) pelo número médio de células por tricoma (comprimento total/comprimento celular), valor obtido a partir de aproximadamente 100 medições para cada amostra. O biovolume ( $\text{mm}^3 \text{ l}^{-1}$ ) foi estimado apenas para as cianobactérias, multiplicando-se as suas densidades pelo seu volume médio,

considerando as dimensões médias tomadas em, pelo menos, 30 indivíduos de cada espécie. O volume dos organismos foi calculado a partir de modelos geométricos aproximados à forma dos indivíduos (Edler, 1979). Os organismos fitoplânctônicos foram identificados em nível específico, sempre que possível, de acordo com literatura recente. A identificação dos táxons foi feita com base no material fixado em solução de Transeau, solução de lugol e/ou material vivo. Os sistemas de classificação para a circunscrição infraclasse das cianobactérias (Divisão Cyanophyta/Cyanobacteria, classe Cyanophyceae) foram os de Komárek e Anagnostidis (1986; 1999) e Anagnostidis e Komárek (1988).

As amostras destinadas aos ensaios de toxicidade do fitoplâncton foram coletadas nos pontos 1, 5, 6 e 7, apresentados na figura 4, com rede de fitoplâncton de abertura de malha de 25µm. Os animais utilizados foram camundongos *albino-swiss*, machos, pesando entre 20g e 27g, testados em duplicata para cada ponto. Os extratos foram obtidos da seguinte forma: o concentrado da rede de fitoplâncton (figura 5) foi peneirado para remoção de detritos; este foi filtrado (ou poder-se-ia liofilizar, o que seria mais indicado); os filtros foram secos a 50°C durante 2h e pesados, subtraindo-se o valor do peso do filtro; ao somatório do peso das massas de algas foi adequado volume de água deionizada, de modo a obterem-se 1.000mg de massa algácea por quilo de peso corpóreo dos animais em 0,3mL (utilizou-se solução salina para valores maiores que 0,5ml); os filtros foram macerados com a água deionizada (ou solução salina) e o produto cuidadosamente colocado em tubo de centrifuga; o extrato sofreu processo de congelamento e descongelamento por, no mínimo, duas vezes; o extrato foi centrifugado a 2.400rpm por 20min e injetado intraperitonealmente (figura 6). O procedimento descrito foi baseado em Chorus e Bartram (1999). Quando houve mortes, os fígados dos camundongos foram retirados e pesados (figura 7) para observar-se se ocorreu aumento de peso. Estes ensaios foram repetidos no Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias/UFRJ, quando houve morte de qualquer dos animais. Nestas ocasiões foram feitas análises em Cromatografia Líquida de Alta Precisão (HPLC), com padrão para microcistinas (toxina que pode ser produzida, segundo literatura, pela *Planktothrix agardhii*, cianobactéria em floração no açude em que foi realizada esta pesquisa).



Figura 5 – Coleta de fitoplâncton

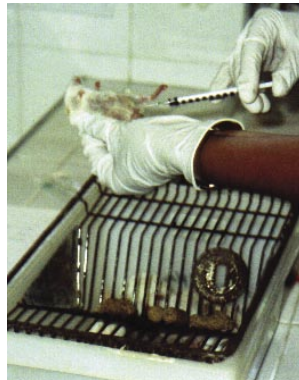


Figura 6 – Injeção intraperitoneal do lisado de células



Figura 7 – Retirada do fígado da cobaia

A distribuição espacial dos nutrientes no açude foi estimada pelo método de interpolação (krigagem), pela análise prévia da continuidade espacial das amostras e ajuste dos dados a uma equação descritora desta continuidade (nestes casos, a linear), utilizando-se o programa computacional Surfer v. 7. O mapa do açude foi gerado a partir do georreferenciamento e vetorização de imagem digitalizada do açude cedida pela Cogerh (Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos), com o auxílio de cartas da Sudene (escala 1:100.000, datum horizontal Córrego Alegre) e com a utilização dos programas computacionais ENVI v.3.2 (georreferenciamento) e ArcView GIS v.3.2 (vetorização de imagem do açude e clipagem dos mapas de distribuição com a vetorização gerada do açude).

#### **4.4. Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton**

Nesta etapa da pesquisa foi investigada a relação entre a turbidez e a densidade fitoplanctônica para as águas do açude Gavião, bruta e tratada. Assim, pretendeu-se avaliar se as medidas de turbidez poderiam ser utilizadas como indicativo da concentração da matéria orgânica de origem algogênica – a MOA, o que agilizaria a realização de ensaios posteriores, facilitando o monitoramento do fitoplâncton no que se refere à contribuição potencial no aumento da concentração de subprodutos indesejados resultantes da cloração da água.

Foram objeto de estudo amostras de água bruta proveniente do açude Gavião e de água tratada, proveniente de instalação-piloto de filtração direta descendente. As análises foram realizadas nos meses de julho e agosto de 2002, totalizando 75 amostras referentes a 15 carreiras de filtração, sendo coletadas, a cada carreira, uma amostra de água bruta e as demais provenientes dos quatro filtros da instalação-piloto. A quantificação do fitoplâncton foi realizada em microscópio óptico, marca PZO, a 100 aumentos em câmara de Sedgwick-Rafter, segundo procedimentos descritos em Eaton et al. (1995), a partir de amostras fixadas com solução de lugol. Da mesma forma que para o item 4.3, o erro padrão foi estimado em 20% para amostras de água bruta. Em amostras provenientes dos filtros, devido às baixas densidades encontradas, foram contados até 50 indivíduos da espécie dominante, de forma que o erro padrão estimado foi de aproximadamente 28% ou mais. O número médio de células por tricoma, necessário para o cálculo das densidades em número de células/mL, foi calculado separadamente para as amostras originadas do manancial, dos filtros sem pré-cloração e dos filtros com pré-cloração, tendo sido baseado nas medições de, aproximadamente, 200 indivíduos para cada tipo de amostra mencionado. O cálculo do biovolume e a identificação dos organismos fitoplanctônicos foram realizados como descrito no item 4.3. A determinação da turbidez das amostras foi realizada utilizando-se turbidímetro de bancada Hach modelo 2100 P. Para a análise estatística dos resultados, pela correlação de Pearson, utilizou-se o programa computacional Sigma Stat, sendo considerada significativa a correlação em que  $p < 0,05$ .

#### 4.5. Remoção de precursores de subprodutos da cloração

Na água que foi objeto de estudos desta pesquisa, os precursores dos subprodutos indesejados da cloração são representados principalmente pela biomassa fitoplânctônica. Desse modo, para estudar a remoção dos precursores fazia-se necessário avaliar a eficiência na remoção do fitoplâncton a partir de diferentes técnicas de tratamento de água, variando-se as condições operacionais e definindo-se os produtos químicos e as dosagens mais adequadas. Tendo em vista a constatação prévia de que havia correlação entre os valores de turbidez e a quantidade total de fitoplâncton, para maior simplicidade, a comparação da eficiência dos processos de tratamento baseou-se principalmente nos valores de turbidez das águas bruta e tratada. Os experimentos foram realizados em escalas de bancada e piloto.

Inicialmente, a partir das características da água, previu-se a avaliação de tecnologias de tratamento abrangendo a filtração direta descendente (com ou sem floculação), dupla filtração e flotofiltração. O tratamento por filtração direta de águas brutas que apresentam valores relativamente baixos de cor aparente e turbidez é uma das tecnologias de menor custo operacional e de implantação e é amplamente utilizada principalmente em alguns estados da região Nordeste. Atualmente, já se sabe que, embora as águas brutas da região possam apresentar estas características físicas, a presença excessiva de algas, indicadas pela contagem do fitoplâncton ou por meio de parâmetros indiretos tais como clorofila *a* e carbono orgânico total, geralmente exige a pré-oxidação da água bruta para viabilizar o tratamento por filtração direta. Nestas situações, há que se avaliar com cuidado os subprodutos decorrentes da pré-oxidação a fim de que eles possam ser mantidos dentro do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira. Com base na experiência da Cagece no tratamento da água do açude Gavião, o emprego da filtração direta descendente com ou sem floculação foi descartada. Assim, foram consideradas apenas as tecnologias de dupla filtração e flotofiltração no desenvolvimento desta etapa da pesquisa.

Inicialmente, fez-se o levantamento da qualidade da água do açude Gavião, a partir dos registros que constam na ETA relativos à cor aparente, turbidez, oxigênio consumido, pH, alcalinidade total, dureza total, cloreto, temperatura, fluoreto, CO<sub>2</sub> livre, clorofila-*a* e oxigênio consumido. Adicionalmente, durante a realização da pesquisa, procedeu-se à contagem e identificação do fitoplâncton das águas do Açude Gavião, além da medição de subprodutos da cloração (THM e HAA).

Os ensaios de tratabilidade foram realizados em duas etapas, em escala de bancada (com equipamentos de jarteste e flotatete, que são utilizados nas pesquisas realizadas no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará) e em instalações-piloto (flotofiltração e de dupla filtração) pertencentes à Cagece e localizadas na ETA Gavião.



#### 4.5.1. Ensaios em escala de bancada

Os ensaios em escala de bancada foram realizados com o objetivo de determinar os valores de parâmetros operacionais que poderiam ser adotados na instalação-piloto, já que do ponto de vista de comportamento hidrodinâmico esta última instalação reproduz melhor o que ocorre nas ETAs em escala real. Ensaios de bancada para avaliar a demanda de cloro da água bruta, visando ao emprego na instalação-piloto, não foram necessários em função da disponibilidade de dados na ETA Gavião, que permitiram definir a dosagem mais adequada daquele produto químico. Tendo em vista os resultados obtidos na pesquisa, que mostraram a possibilidade de redução da concentração de subprodutos indesejados da cloração melhorando a eficiência da coagulação, não houve necessidade de realizar ensaios com carvão ativado em pó (CAP) e amonificação, previstos no projeto original. Os produtos químicos utilizados durante a investigação experimental constam da tabela 3.

Tabela 3 – Produtos químicos utilizados no estudo de tratabilidade

Produto	Características
Alcalinizante	Hidróxido de sódio 0,1 N
Coagulante	Sulfato de alumínio – PA, marca Isofar
Coagulante	Sulfato de alumínio comercial (SAC): 18H <sub>2</sub> O, 0,3% de Fe e 14% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Coagulante	Cloreto férrico (CF) para análise – Vetec
Coagulante	Hidroxicloreto de alumínio (HAC): 23% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e basicidade 18% – Pan Americana
Polímero	Catiônico (auxiliar de coagulação usado na ETA Gavião) – SNF Brasil
Polímero	Sintético levemente catiônico (auxiliar de floculação) – FO 4140 PWG
Polímero	Natural (quitosana preparada com ácido clorídrico 1N)
Oxidante	Cloro – água de cloro obtida na tubulação de pré-cloração da ETA Gavião
Oxidante	Dióxido de cloro – preparado com reagentes fornecidos pela empresa Norteste

Notas: As soluções de coagulante e polímero eram preparadas diariamente utilizando-se como solvente água destilada (ensaios de bancada) e água tratada da ETA Gavião (ensaios em instalação-piloto). Os coagulantes eram preparados a 1%, o auxiliar de coagulação a 0,1% e o auxiliar de floculação a 0,02%.

Para caracterizar a água em termos de pH, turbidez e cor aparente utilizaram-se os seguintes instrumentos: potenciômetro modelo PM 608 de fabricação da Analion, turbidímetro modelo 2100P da marca Hach e espectrofotômetro modelo DR 2000 fabricado pela Hach. As leituras de cor aparente foram feitas no comprimento de onda de 455 nm (método 120 da Hach) utilizando-se cubeta de vidro de 2,5 cm de caminho ótico. Na tabela 4 são apresentadas as condições operacionais adotadas nos ensaios de bancada.

Tabela 4 – Condições operacionais dos ensaios realizados em escala de bancada

Ensaio em jarteste	Tempo de mistura rápida (s)	60
	Gradiente de velocidade médio de mistura rápida ( $s^{-1}$ )	600 a 1000
Ensaio em flotateste	Tempo de mistura rápida (s)	60
	Rotação na mistura rápida (rpm)	200 a 400
	Tempo de floculação (min)	5 a 15
	Rotação na floculação (rpm)	20 a 40
	Velocidade de flotação (cm/min)	10 a 20
	Recirculação (%)	5 a 15
	Pressão na câmara de pressurização ( $kgf/cm^2$ )	4 a 6

Notas: Nos ensaios, quando se fazia uso de polímero, este era adicionado 50 s após a adição do coagulante, mantendo-se a mistura rápida por mais 10 s, de modo a completar os 60 s. Nos ensaios em jarteste, após a mistura rápida a água era mantida sob agitação por 10 min com gradiente de velocidade médio de  $100 s^{-1}$ , de modo a se fazer a filtração em filtros de bancada, nos quais se utilizou areia com granulometria de 0,42 a 0,59 mm.

Na figura 8, é mostrado o flotateste utilizado na pesquisa, o que possuía seis frascos de acrílico com volume útil de um litro com seis paletas de 75mm x 25mm e tacômetro digital com rotação variável de 20rpm a 500rpm, o ponto de tomada de amostras nos frascos situa-se 5 cm abaixo do nível de água. O jarteste possuía configuração semelhante, exceto quanto ao volume útil dos frascos de acrílico (2 L) e a localização do ponto de tomada de amostra (7 cm abaixo do nível de água). No flotateste, o ar para promover a saturação da água contida na câmara de pressurização era proveniente de um compressor da marca Shultz, com 1,5 cv.

Nos ensaios em jarteste, inicialmente variaram-se as dosagens dos coagulantes primários SA (5 a 30mg/L), CF (5 a 30mg/L) e HCA (5 a 17,5mg/L) e o gradiente de velocidade médio de mistura rápida (600, 800 e  $1000s^{-1}$ ). Em seguida, com as dosagens e o gradiente de mistura rápida fixados, realizaram-se os ensaios usando o polímero como auxiliar de coagulação (0,5 a 2,5mg/L).

Nos ensaios em flotateste, as dosagens de coagulantes primários foram: SAC (40 a 80mg/L), CF (20 a 50mg/L) e HCA (20 a 50mg/L). Inicialmente fixou-se a dosagem de polímero em 0,2mg/L. No passo seguinte fixou-se a melhor dosagem de cada coagulante e variou-se a dosagem de polímero (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5mg/L).





Figura 8 – Flotatestes utilizado nos ensaios de bancada

#### 4.5.2. Ensaios em escala piloto

A instalação-piloto de dupla filtração era composta por uma unidade de mistura rápida mecanizada e por quatro pares de filtros. Cada par é formado por um filtro ascendente de areia grossa (FA), com diâmetro de 200mm, e um filtro descendente (FD) com diâmetro interno de 150 mm. Todos os filtros foram fabricados com tubos de fibra de vidro transparente com altura de três metros. O material filtrante utilizado está discriminado na tabela 5. A instalação-piloto, mostrada esquematicamente na figura 9, possui cinco bombas dosadoras para dosagem de coagulante, polímero, permanganato de potássio, dióxido de cloro e cloro. Os oxidantes podem ser aplicados antes dos filtros ascendentes ou entre estes e os filtros descendentes.

Tabela 5 – Material filtrante da instalação-piloto de dupla filtração

Filtro	Material	Subcamada	Tamanho dos grãos (mm)	Espessura (cm)
Ascendente	Camada Suporte	Fundo	25,4 a 19,0	10
		Primeira	12,7 a 19,0	10
		Segunda	6,4 a 12,7	10
		Terceira	3,2 a 6,4	15
		Quarta	6,4 a 12,7	7,5
		Superior	12,7 a 19	7,5
Descendente	Areia	Tamanho dos grãos: 1,0 a 2,4 mm	Tamanho efetivo: 1,4 mm	1,6 m
	Areia	Tamanho dos grãos: 0,42 a 1,41 mm	Tamanho efetivo: 0,56 mm	Espessura da camada: 0,7 m

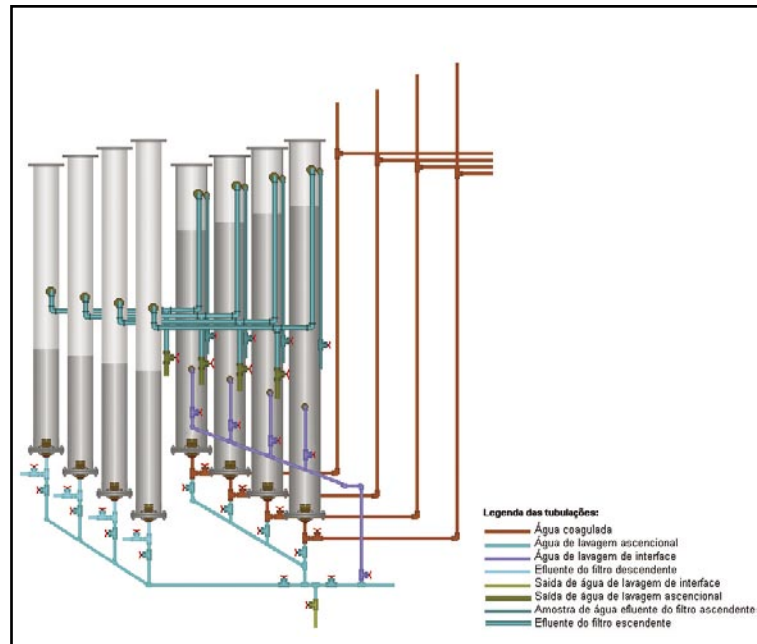


Figura 9 – Esquema da instalação piloto de dupla filtração

Na primeira etapa, as unidades de filtração denominadas 2 e 4 recebiam 2,0 mg/L de cloro entre os filtros ascendentes e descendentes. Nos filtros ascendentes 3 (A3) e 4 (A4) foram efetuadas, a cada 8 h, descargas de fundo intermediárias (DFI) com duração de 30s. As taxas de filtração utilizadas nos filtros ascendentes e descendentes foram respectivamente 325 e 180 m<sup>3</sup>. m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. A taxa de descarga de fundo foi de 800 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. Os parâmetros verificados a cada três horas durante os ensaios foram turbidez, cor aparente, pH, vazão, perda de carga e dosagem dos produtos químicos. As carreiras de filtração foram limitadas nos filtros ascendentes e descendentes respectivamente a 2,1 e 1,75 m de perda de carga devido a retenção de impurezas. A segunda etapa de ensaios na instalação-piloto de dupla filtração foi realizada nos meses finais de 2003 e iniciais de 2004. Os ensaios foram conduzidos variando-se as dosagens dos coagulantes e mantendo-se constantes as dosagens dos oxidantes, que receberam apenas alteração quanto ao ponto de aplicação. O primeiro par de filtros foi operado sem o uso de oxidante, no segundo par utilizou-se uma dosagem de cloro de 2,0 mg/L, no terceiro par uma dosagem de 1,0 mg/L de dióxido de cloro e no quarto par uma dosagem de permanganato de potássio de 0,25 mg/L. Quando os oxidantes foram aplicados antes dos filtros ascendentes chamou-se de pré-oxidação e quando a aplicação foi realizada entre os filtros chamou-se de oxidação intermediária. O coagulante utilizado foi o hidroxiclreto de alumínio, auxiliado por um polímero catiônico. As dosagens e a escolha dos coagulantes foram realizadas previamente tendo como objetivo a obtenção de água filtrada pelo filtro descendente com turbidez inferior a 0,5 uT. As amostras coletadas ao fim das carreiras de filtração eram analisadas quanto à remoção de turbidez e de algas. Para avaliar a remoção de substâncias precursoras da formação de subprodutos da desinfecção, as amostras dos efluentes dos filtros descendentes recebiam uma dosagem de 5,0 mg/L de cloro como desinfecção final e eram mantidas em recipientes hermeticamente fechados durante 24 horas. Após esse período o cloro residual era removido e as amostras eram enviadas para análises de quatro trihalometanos e cinco ácidos haloacéticos.

A instalação piloto de flotofiltração utilizada na pesquisa era composta basicamente por uma câmara de saturação, uma unidade de mistura rápida mecanizada, bombas dosadoras para aplicação de produtos químicos e bomba de recalque de água bruta, uma unidade de floculação em meio granular de seção retangular com as paredes construídas em acrílico transparente com 0,23 x 0,245 m de área e 2 m de altura e um filtro em acrílico transparente com mesma altura e seção da unidade de floculação. O sistema de recirculação e dissolução de ar era constituído por um conjunto motobomba para pressurização da água de recirculação, uma câmara de saturação que recebia ar de um compressor e um dispositivo de despressurização que era responsável também pela mistura da recirculação com a água floculada afluente à câmara de flotação. A pressão na câmara de pressurização era mantida em  $500 \pm 10$  kPa e a vazão de recirculação em 10%. A taxa de filtração adotada foi de  $255 \pm 15$  m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. Esses parâmetros operacionais foram adotados levando-se em consideração a experiência prévia da companhia estadual de saneamento no que se refere à operação desta instalação-piloto no tratamento da água do açude Gavião. Na figura 10 tem-se a representação esquemática da unidade de flotofiltração, a qual possui limitações hidráulicas que impossibilitam a otimização da floculação e uma análise completa da duração das carreiras de filtração. Os ensaios realizados nesta instalação tiveram caráter qualitativo, visando principalmente verificar a potencialidade do uso desta tecnologia como alternativa de tratamento da água do açude Gavião. Durante as carreiras de filtração foram monitorados o pH, a cor aparente e a turbidez da água bruta. Devido às limitações da instalação-piloto de flotofiltração, não foi determinada a perda de carga no filtro e a carreira de filtração teve de ser encerrada em tempo relativamente curto, graças à pequena carga hidráulica disponível para a retenção de impurezas.

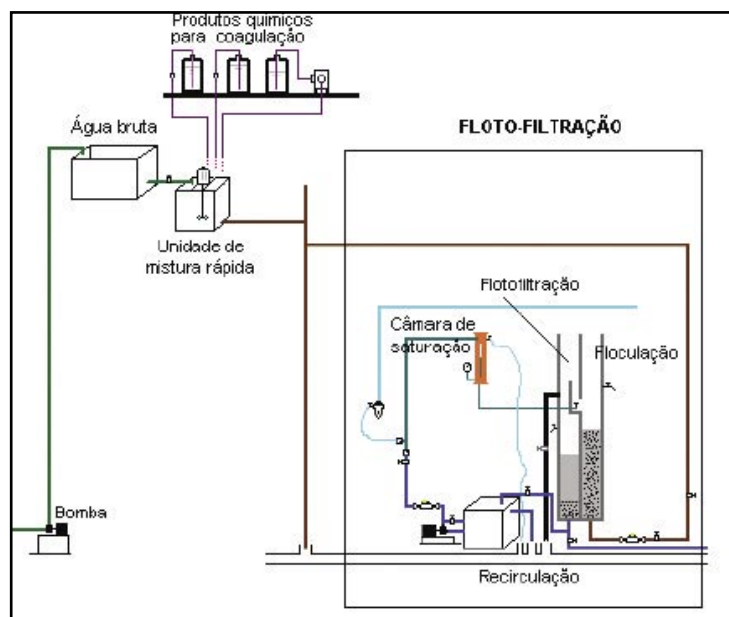


Figura 10 – Esquema da instalação piloto de flotofiltração

## 4.6. Testes de toxicidade

Tendo em vista a complexidade e o tempo necessário para a conclusão de estudos epidemiológicos associados aos subprodutos da cloração, procurou-se nesta pesquisa realizar testes de toxicidade com o objetivo de se fazer uma avaliação qualitativa do efeito agudo de trialometanos sobre alguns indicadores biológicos. Tratou-se de ensaios preliminares cujas técnicas e resultados merecem ser melhor investigados em pesquisas futuras. Os testes de toxicidade aguda em larvas de *Artemia salina*, desenvolvimento embrio-larval do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*, avaliação da IC<sub>50</sub> em linfócitos humanos pelo método do MTT, avaliação do potencial mutagênico em linfócitos humanos pelo método do cometa e avaliação do potencial hemolítico do clorofórmio são descritos nos parágrafos que se seguem.

Toxicidade aguda em larvas de *Artemia salina*. É uma metodologia desenvolvida para permitir a avaliação da toxicidade de extratos brutos, frações ou substâncias puras provenientes de produtos naturais. A sua utilização é reportada para testes com pesticidas, óleos, dispersantes e compostos químicos. Para a obtenção dos organismos-teste, cistos de *Artemia sp.* foram mantidos por 24 horas em um béquer com água do mar filtrada, sob aeração suave e iluminação intensa, até a eclosão do indivíduo, neste momento, em estágio de náuplio I. Essas larvas foram separadas em um segundo béquer e mantidas ali por mais 24 horas para atingirem o estágio de náuplio II. Os náuplios II foram incubados em número de dez por poço, em placas de 24 cavidades (Corning), tendo sido acrescentado clorofórmio em seis diferentes dosagens, variando de 0,01 a 5 g/l. Como controle negativo, foi utilizada água do mar filtrada, tendo sido este, também, o veículo de diluição das amostras. As placas foram incubadas à temperatura ambiente, durante 24 horas. Após esse tempo, foram contados os indivíduos vivos e mortos correspondentes a cada poço e correlacionados com os valores encontrados para os poços controle, tendo sido determinado o potencial de letalidade (DL50) da amostra pelo método dos probitos (Litchfield e Wilcoxon, 1949).

- Desenvolvimento embriolarval do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*. O teste avalia os efeitos subletais da substância-teste sobre o desenvolvimento embrionário de ovos de ouriço-do-mar, como retardamento no crescimento ou aparecimento de deformidades nos ovos. Trata-se de um teste de toxicidade bastante sensível e de metodologia já padronizada e amplamente empregada (Cetesb, 1992; Mastrotti, 1997). O método utilizado foi modificado da Norma Cetesb L5.250 de maio de 1999. Foram utilizados exemplares da espécie *Lytechinus variegatus*, coletados na praia de Lagoinha, município de Paraipaba, Ceará. Os animais foram mantidos em aquário com salinidade de 35‰, temperatura em torno de 25° C e aeração constante. A eliminação dos gametas foi induzida pela injeção de 3 ml de KCl 0,5 M na cavidade celômica (perivisceral) dos animais. Após a eliminação dos gametas, os óvulos foram lavados em uma proveta com água do mar filtrada. Os espermatozoides concentrados foram coletados e mantidos em geladeira até o momento do uso. Após a última lavagem, os óvulos foram ressuspensos em 100 mL de água do mar filtrada. A fecundação foi realizada pela adição de 1 mL da suspensão de espermatozoides (0,1 ml de suspensão concentrada de

espermatozoides em 4,9 mL de água do mar filtrada) à suspensão de óvulos (100 mL). Foram adicionados 500 ovos em cada tubo-teste contendo a amostra. Os testes foram realizados em multiplacas com 24 cavidades estéreis, em concentrações que variaram de 0,00001 a 0,1 g/L. Os ovos foram incubados num volume de 2,5 mL de cada amostra, mantidos à temperatura ambiente sob agitação constante. Após 24 horas do início do teste, foram adicionado 125 ml de formaldeído em cada tubo-teste para preservação dos organismos. Cem embriões foram contados em cada réplica para obtenção da porcentagem de embriões normais.

- Avaliação da IC50 em linfócitos humanos pelo método do MTT. Para avaliação da citotoxicidade do clorofórmio em linfócitos humanos, utilizou-se o método do MTT (Mosman, 1983), que tem a capacidade de analisar a viabilidade e o estado metabólico da célula. É uma análise colorimétrica baseada na conversão do sal 3-(4,5-dimetil-2-tiazol)-2,5-difenil-2-H-brometo de tetrazolium (MTT) em azul de formazan, a partir de enzimas mitocondriais presentes somente nas células metabolicamente viáveis. Os linfócitos humanos foram isolados por gradiente de ficoll a partir de sangue total e plaqueados na concentração de  $2,0 \times 10^6$  células/mL em placas multiwell de 96 poços. O clorofórmio foi acrescido em diferentes dosagens (3,9 a 250  $\mu\text{g/mL}$ ), e incubado por 72 horas em estufa a 5% de  $\text{CO}_2$  e a  $37^\circ\text{C}$ . Ao término deste, as placas foram centrifugadas e o sobrenadante removido. Em seguida, foram adicionados 200  $\mu\text{L}$  da solução de MTT (sal de tetrazolium 0,5 mg/mL), incubando-se por 3h. A absorbância foi lida após dissolução do precipitado com DMSO em espectrofotômetro de placa a 550 nm, determinando-se, assim, a concentração do clorofórmio capaz de inibir 50% do crescimento celular (IC50).
- Avaliação do potencial mutagênico em linfócitos humanos pelo método do cometa. O teste segue basicamente a metodologia descrita por Singh et al. (1988). As lâminas são previamente cobertas por solução de agarose de ponto de fusão normal a 1%. Posteriormente, são mantidas à temperatura ambiente por 5min até a solidificação da agarose. Esta camada é utilizada para promover a adesão da segunda camada de agarose de baixo ponto de fusão. Aproximadamente 20.000 células em 10  $\mu\text{l}$  são misturadas com 120  $\mu\text{l}$  de agarose de baixo ponto de fusão a 0,8% para formar a suspensão de células. Em seguida, a suspensão é aplicada rapidamente sobre a primeira camada de agarose, sendo a lâmina, então, coberta com a lamínula (24x60 mm) e mantida em baixa temperatura por 5min, até solidificar a agarose. Depois, a lamínula é retirada e a lâmina mergulhada em solução de lise (2,5 M NaCl, 100 mM EDTA, 10 mM Tris, 1% Triton X-100, 10% DMSO e 1% N-Lauroyl sarcosine; pH 10) a  $4^\circ\text{C}$  e protegida da luz. Após serem removidas da solução de lise, as lâminas são mergulhadas rapidamente em solução de neutralização (0,4 M tris; pH 7,5) e colocadas na posição horizontal na cuba de eletroforese. Esta deve estar em um “banho de gelo”, para manter a temperatura da eletroforese constante em torno dos  $4^\circ\text{C}$ . A cuba é, então, preenchida com a solução de eletroforese (1 mM EDTA, 300 mM NaOH; pH>13) recém-preparada, a um nível superior (0,25 cm, em média) às lâminas. Estas ficam em repouso por 20min para permitir o desenrolamento do DNA, o afrouxamento de suas ligações

e a exposição dos sítios álcali-lábeis. A eletroforese é conduzida usando 25 V e 300 mA por 20 min. Todos esses passos são realizados na presença de baixa luminosidade. Após a eletroforese, as lâminas são retiradas da cuba e mergulhadas na solução de neutralização por 5min. As lâminas são fixadas com etanol a 100%. Posteriormente, são coradas com 50 µL de solução de Brometo de Etídio (20 µg/mL) e, em seguida, cobertas com lamínula para serem analisadas.

- Avaliação do potencial hemolítico do clorofórmio. Esta metodologia permite avaliar o potencial da substância-teste em causar lesões na membrana plasmática da célula, seja pela formação de poros ou pela ruptura total. O sangue utilizado foi coletado de indivíduos sadios e diluído em 30 volumes de solução salina (NaCl 0,85% + CaCl<sub>2</sub> 10mM). Os eritrócitos foram lavados duas vezes em solução salina por centrifugação (5.000 rpm por 3 min), para redução da contaminação plasmática, e ressuspensos em solução salina para se obter uma suspensão de eritrócitos (SE) a 2%. Esses experimentos foram realizados em multiplaca com 96 cavidades. Cada poço recebeu 100 µL de solução salina contendo clorofórmio em concentrações crescentes e 100 µL de SE. O controle positivo foi obtido com Triton X-100 1%. Após incubação de 1 hora sob agitação constante à temperatura ambiente (26 ± 2°C), as amostras foram centrifugadas (5.000 rpm por 3 min) e o sobrenadante transferido para uma outra placa para a medida da absorbância no espectrofotômetro a 540 nm.

## 5. Resultados e discussão

Considerando-se os objetivos propostos no projeto encaminhado à **Funasa**, pode-se dizer que a principal limitação deste produto final refere-se à apresentação da “revisão da literatura detalhada sobre o risco à saúde decorrente da presença de subprodutos da cloração e as técnicas destinadas ao estudo do aparecimento de tumores cancerígenos”. Essa atividade ficou sob a responsabilidade de um estudante de Medicina que não a concluiu de modo satisfatório. Recentemente, o coordenador desta pesquisa solicitou ao CNPq um bolsista para realizar esta atividade. Caso o pedido seja deferido, o texto final da revisão da literatura poderá ser encaminhado à **Funasa** mesmo após a conclusão deste projeto. Outro ponto que merece comentário refere-se ao objetivo de “avaliar a contribuição de uma bacia hidrográfica quanto à carga de nutrientes de um manancial e sua relação com o processo de eutrofização, visando propor um modelo matemático e sugerir medidas mitigadoras do problema”. Este objetivo não pôde ser contemplado tendo em vista que o manancial estudado apresenta floração durante todo o ano. Ressalta-se, contudo, que houve avanços significativos no estudo do tema e resultados não previstos no projeto original foram incorporados a esta pesquisa, tal como pode ser observado neste relatório final.

## 5.1. Características da água bruta

Na tabela 6 é apresentado o resumo da variação de alguns parâmetros utilizados na caracterização da água do açude Gavião no ano de 2000. Observa-se que, embora a água apresente valores de turbidez relativamente baixos, o oxigênio consumido e a concentração de clorofila<sup>a</sup> são elevados, indicando a presença excessiva de fitoplâncton que pode causar grandes dificuldades no tratamento da água. Durante a realização da pesquisa, procurou-se obter condições operacionais que possibilitassem reduzir a níveis aceitáveis as densidades fitoplanctônicas na água filtrada.

Tabela 6 – Características da água do açude Gavião no ano 2000

Parâmetro	Mínimo	Médio	Máximo
Cor aparente uH	18	34	66
pH	7,58	8,07	8,10
Turbidez (UT)	1,7	3,5	6,9
O <sub>2</sub> Consumido (mg/L)	6,1	8,1	9,6
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	50,0	59,6	76,0
Cloretos (mg/L)	114,0	158,9	275,0
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	70,0	113,7	198,0
Ferro (mg/L)	0,02	0,07	0,14
Clorofila-a (mg/m <sup>3</sup> )	5,9	32,7	92,9
Fluoretos (mg/L)	0,23	0,36	0,48

Fonte: Dados obtidos na ETA Gavião (Cagece).

Na tabela 7 são mostrados os parâmetros de caracterização da água bruta durante os ensaios realizados. Observa-se que as variações foram relativamente pequenas, o que facilita a comparação dos resultados obtidos em dias diferentes.



Tabela 7– Características da água bruta durante o estudo de tratabilidade (1ª etapa da investigação experimental em escalas de bancada e piloto)

Parâmetro	Valor
Turbidez (UT)	7,4 a 9,9
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	7,2
Cor aparente (uH)	93 a 115
Cor verdadeira (uH)	14 a 15
pH	7,3 a 7,6
Oxigênio consumido (mg O <sub>2</sub> /L)	7,4 a 8,5
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38 a 44
Temperatura (°C)	27

## 5.2. Monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água

Nas tabelas 8, 10 e 12 são apresentados os resultados das concentrações de THM obtidas nas análises por cromatografia gasosa. Nas tabelas 9, 11 e 13 apresentam-se as médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para cada uma das três coletas. Na tabela 14 tem-se a média das médias das três coletas. Na figura 11 é mostrado o gráfico de distribuição para a média das médias das coletas. Já as tabelas 15 e 16 apresentam valores de cloro residual para a primeira coleta (tabela 15) e deste parâmetro mais os valores de pH e de temperatura para as outras duas coletas (tabela 16).

Tabela 8 – Resultados da 1ª coleta. Amostras coletadas em 20/9/2002

Amostras	CHCl <sub>3</sub> (µg/L)	CHBrCl <sub>2</sub> (µg/L)	CHBr <sub>2</sub> Cl (µg/L)	CHBr <sub>3</sub> (µg/L)	TTMH (µg/L)
Messejana	54,17	33,75	25,44	ND	113,36
Centro	61,89	41,46	18,81	ND	122,16
Aldeota	67,43	24,84	13,10	ND	105,37
Mucuripe	79,6	26,5	13,70	ND	119,79
Floresta	62,31	27,91	11,65	ND	101,87
Barra do Ceará	52,61	21,50	19,05	ND	93,16
Montese	78,11	26,94	16,81	ND	121,86
Cocorote	-	-	-	-	--
Caucaia	74,71	37,09	16,85	ND	128,65
Maracanaú	64,15	19,96	15,02	ND	99,13
ETA Gavião	72,93	32,28	8,47	ND	113,68



Tabela 9 – Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 1ª coleta

	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	TTHM
Médias (µg/L)	66,79	29,22	15,89	0,00	111,90
Desv. Pad.	9,45	6,84	4,69	0,00	11,60
CV	7,06	4,28	3,39	--	9,65

Tabela 10 – Resultados da 2ª coleta. Amostras coletadas em 11/10/2002

Amostras	CHCl <sub>3</sub> (µg/L)	CHBrCl <sub>2</sub> (µg/L)	CHBr <sub>2</sub> Cl (µg/L)	CHBr <sub>3</sub> (µg/L)	TTHM (µg/L)
Messejana	58,90	34,95	15,84	ND	109,69
Centro	76,13	50,41	22,54	ND	149,08
Aldeota	69,13	39,04	14,20	ND	122,37
Mucuripe	70,44	47,60	13,79	ND	131,83
Floresta	62,75	41,46	19,50	ND	123,71
Barra do Ceará	73,31	37,41	16,27	ND	126,99
Montese	57,77	43,36	15,15	ND	116,28
Cocorote	53,12	44,34	15,17	ND	112,63
Caucaia	48,90	56,54	13,33	ND	118,77
Maracanaú	42,93	48,48	11,68	ND	103,09
ETA Gavião	39,01	32,43	13,40	ND	84,84

Tabela 11 – Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 2ª coleta

	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	TTHM
Médias (µg/L)	59,31	43,27	15,53	0,00	118,12
Desv. Pad.	10,99	6,56	3,16	0,00	12,89
CV	5,40	6,60	4,92	--	9,16

Tabela 12 – Resultados da 3ª coleta. Amostras coletadas em 1º/11/2002

Amostras	CHCl <sub>3</sub> (µg/L)	CHBrCl <sub>2</sub> (µg/L)	CHBr <sub>2</sub> Cl (µg/L)	CHBr <sub>3</sub> (µg/L)	TTMH (µg/L)
Messejana	71,38	60,72	14,93	ND	147,03
Centro	78,55	49,81	23,91	ND	152,27
Aldeota	62,07	68,41	12,64	ND	143,11
Mucuripe	67,62	36,97	12,54	ND	117,13
Floresta	63,32	16,86	11,03	ND	91,20
Barra do Ceará	48,69	57,33	13,17	ND	119,18
Montese	-	-	-	-	--
Cocorote	68,54	47,94	12,13	ND	128,60
Caucaia	61,64	30,88	12,81	ND	105,34
Maracanaú	59,80	36,99	17,20	ND	113,99
ETA Gavião	53,02	45,27	17,74	ND	116,03

Tabela 13 – Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para a 3ª coleta

	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	TTMH
Médias (µg/L)	63,46	45,12	14,81	0,00	123,39
Desv. Pad	8,69	15,27	3,88	0,00	19,35
CV	7,30	2,95	3,82	--	6,38

Tabela 14 – Média das médias das três coletas

	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	TTMH
Média das médias (µg/L)	63,19	39,21	15,41	0,00	117,80

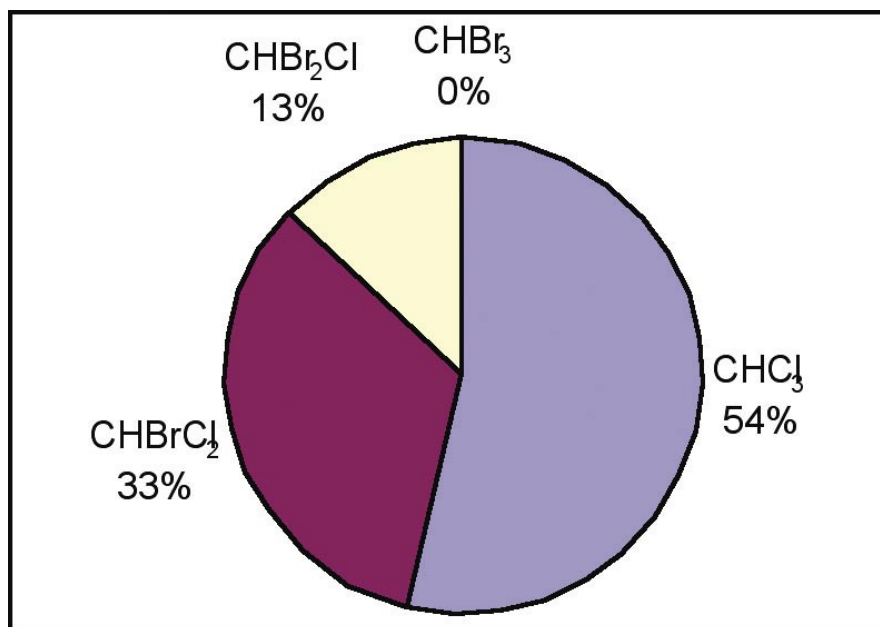


Figura 11 – Distribuição percentual para a média das médias das três coletas

Tabela 15 – Valores de residual de cloro na 1ª e 2ª coleta

Amostras	Residual de cloro (mg/L)	
	1ª Coleta	2ª Coleta
1. Messejana	2,2	2,6
2. Centro	0,5	2,5
3. Aldeota	2,0	1,9
4. Mucuripe	1,2	1,2
5. Floresta	0,9	1,7
6. Barra do Ceará	1,2	0,9
7. Montese	0,5	1,2
8. Cocorote	--	1,2
9. Caucaia	1,0	0,9
10. Maracanaú	2,7	2,2
11. ETA Gavião	2,6	2,9
<b>Médias</b>	<b>1,5</b>	<b>1,7</b>

Tabela 16 – Valores de residual de cloro, pH e temperatura na 3ª coleta

Amostras	Horário	Temperatura (°C)	pH	Residual de cloro (mg/L)
1. Messejana	9:00	28	7,2	2,7
2. Centro	10:00	28	7,1	0,9
3. Aldeota	10:20	29	7,1	1,2
4. Mucuripe	10:40	29	7,1	0,7
5. Floresta	11:40	30	7,0	1,3
6. Barra do Ceará	12:00	28	7,0	0,6
7. Montese	--	--	--	--
8. Cocorote	9:00	29	7,1	0,8
9. Caucaia	12:30	34	6,9	1,0
10. Maracanaú	13:35	30	7,2	2,0
11. ETA Gavião	8:30	28	7,3	2,7
<b>Médias</b>	--	<b>29,3</b>	<b>7,1</b>	<b>1,4</b>

Os valores que constam nas tabelas 8 a 14 e na figura 11 mostram que, entre os subprodutos quantificados, o THM com maior potencial de formação na rede de abastecimento foi o clorofórmio, seguido do bromodiclorometano e do dibromoclorometano. Observa-se também que o bromofórmio não foi detectado em nenhuma amostra. A média das médias das três coletas (tabela 14) indicou o valor de 117,8 µg/L de TTHM. De acordo com a Portaria nº 518/2004/MS, a concentração máxima permitida de TTHM na água é 0,1 mg/L. Os desvios-padrão mostram a dispersão dos resultados das amostras em cada coleta. Os resultados de TTHM das 31 amostras foram organizados em um gráfico de concentração de TTHM em ordem crescente de concentração, conforme mostrado na figura 12.

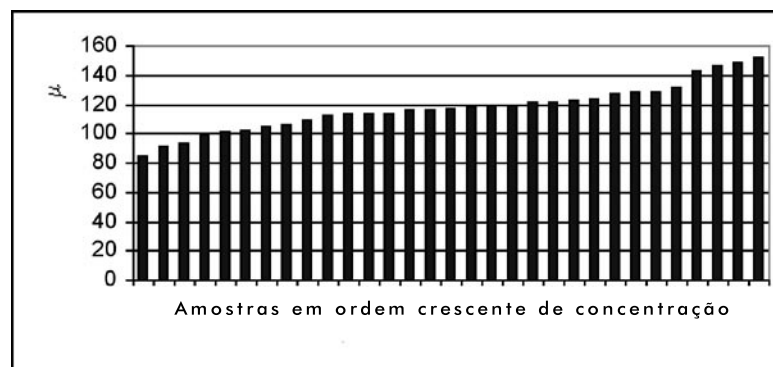


Figura 12 – Concentração de TTHM em ordem crescente

Pela figura 12 observa-se que das 31 amostras apenas quatro apresentaram concentração de TTHM abaixo de 100 µg/L, ou seja, 87,1% apresentaram concentração de TTHM acima do padrão. Contudo, quando são considerados os algarismos significativos, tal como consta no padrão de potabilidade vigente no Brasil, em que o valor máximo permissível de THM é fixado em 0,1 mg/L, conclui-se que apenas uma amostra superou este valor.

Os resultados obtidos foram organizados de forma a avaliar a influência do tempo de detenção (distância), da concentração de cloro residual, do pH e da temperatura no potencial formador de THMs, tal como mostrado nas figuras 13 a 18. Na tabela 17 tem-se a distância relativa dos pontos de amostragem em relação ao início do sistema de distribuição (saída da ETA Gavião).

Tabela 17 – Distância da ETA aos respectivos pontos de coletas

Amostra	Distância em relação a ETA (km)
1. Messejana	7,71
2. Centro	20,77
3. Aldeota	20,64
4. Mucuripe	25,26
5. Floresta	24,79
6. Barra do Ceará	27,81
7. Montese	18,49
8. Cocorote	18,02
9. Caucaia	30,95
10. Maracanaú	11,06
11. ETA Gavião	0,0

Os resultados obtidos na primeira e na segunda coletas, apresentados nas tabelas 8 e 10, quando organizados em função da distância do ponto de amostragem em relação à ETA (figuras 13 e 14), exibem uma tendência de aumento na formação de THM com o tempo que a água permanece na rede. Já o mesmo tipo de organização dos resultados obtidos na terceira coleta (figura 15), mostra que a formação de THM diminuiu com o aumento do tempo que a água permaneceu na rede, contrariando a tendência esperada.

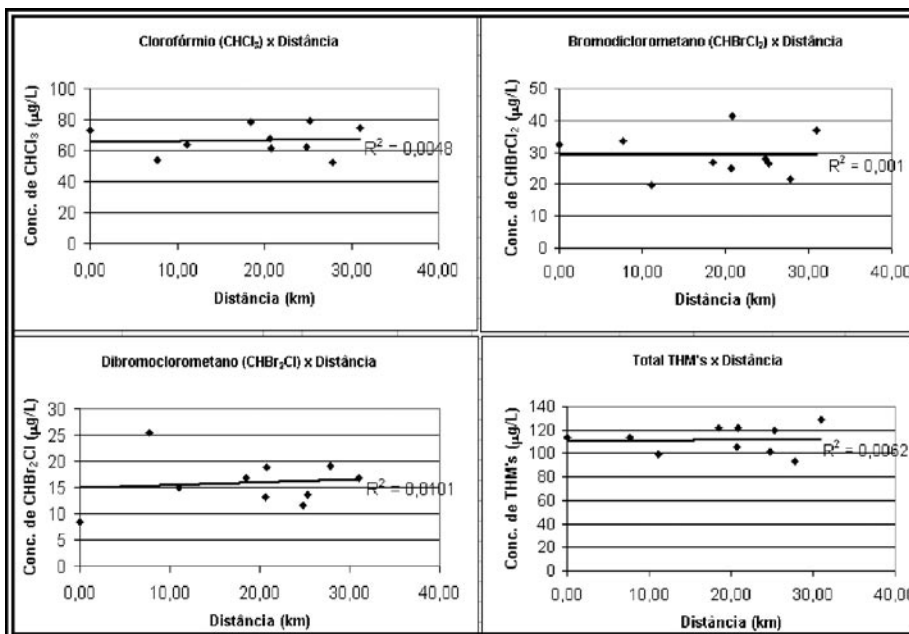


Figura 13 – Concentração de THM em função da distância à ETA (1ª coleta)

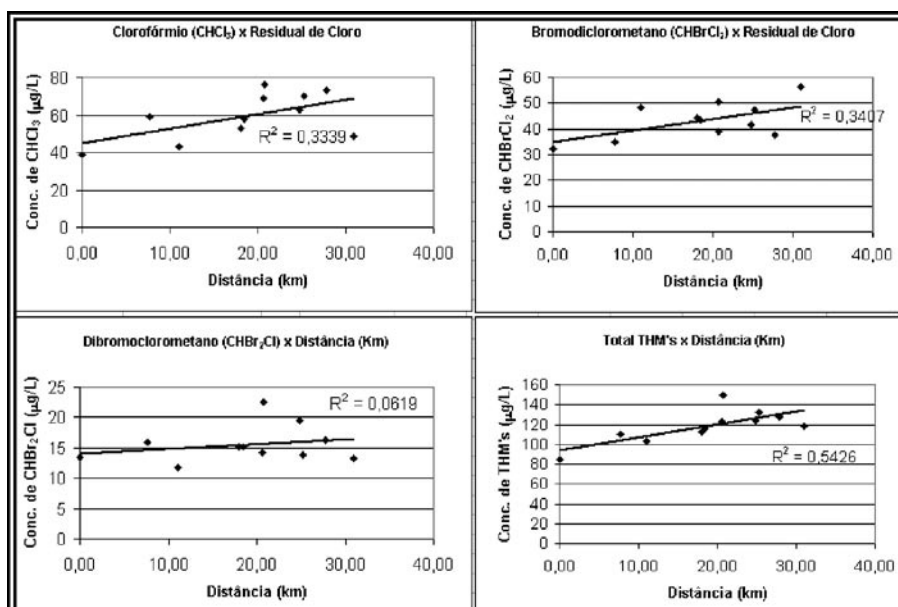


Figura 14 – Concentração de THM em função da distância à ETA (2ª coleta)

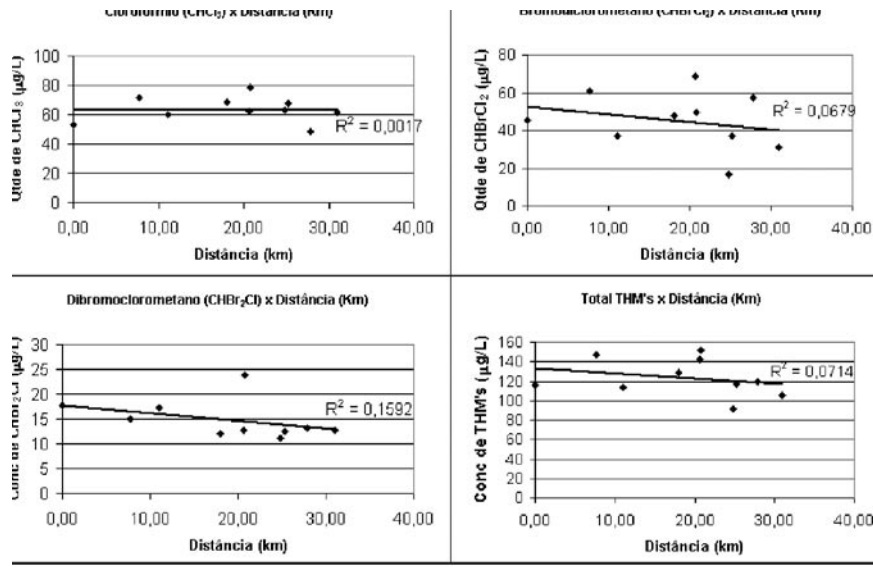


Figura 15 – Concentração de THM em função da distância à ETA (3ª coleta)

Os mesmos resultados obtidos na primeira e segunda coleta, quando organizados em função da concentração de cloro residual, mostram que a formação de THM diminuiu com o aumento da concentração de cloro residual detectada na rede (figuras 16 e 17). Esse comportamento também era esperado, pois um baixo valor de residual de cloro, indica que ele possa ter reagido com a MON para formar os THM. Já os resultados obtidos na terceira coleta comportaram-se de forma contrária à descrita anteriormente, a concentração de THM aumentou com o aumento do cloro residual (figura 18).

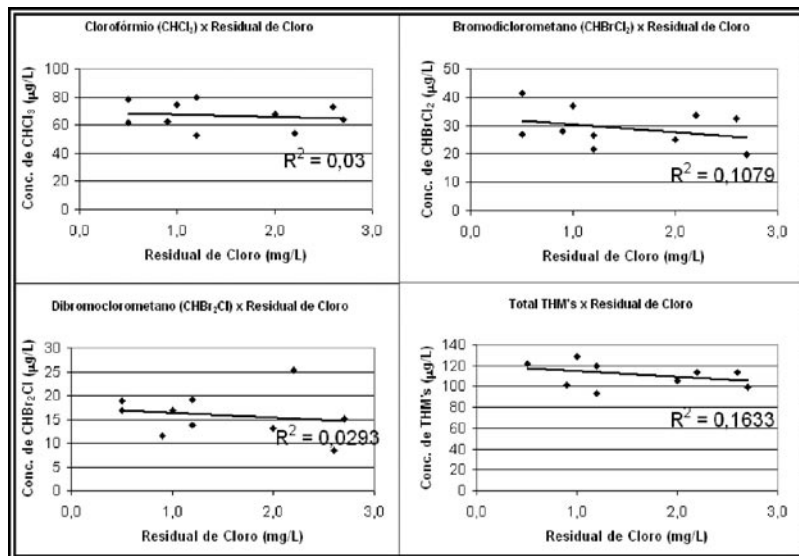


Figura 16 – Concentração de THM em função do cloro residual (1ª coleta)

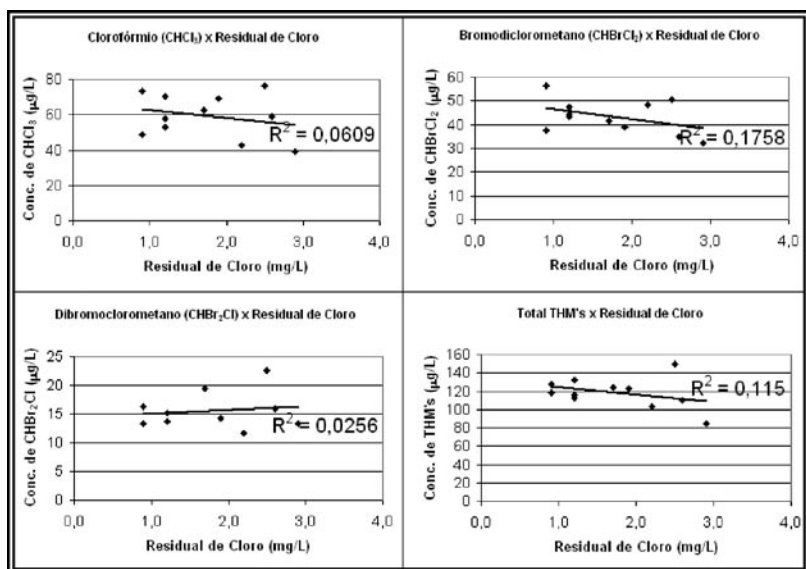


Figura 17 – Concentração de THM em função do cloro residual (2<sup>a</sup> coleta)

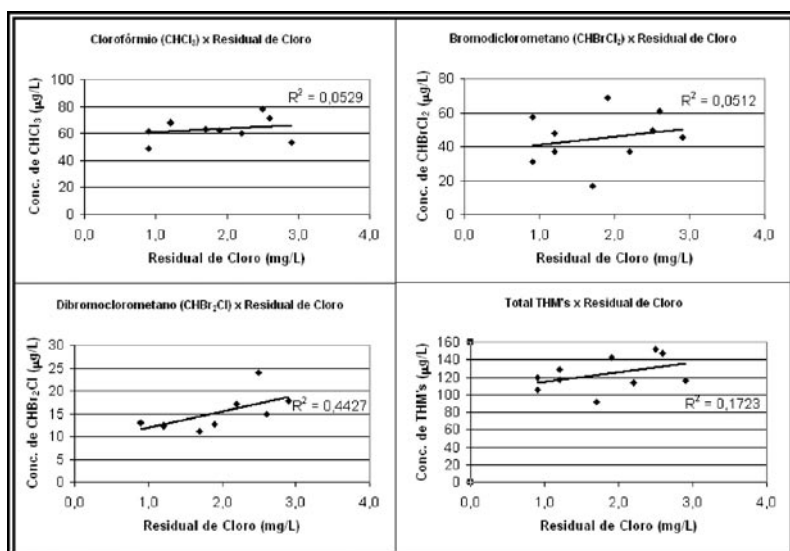


Figura 18 – Concentração de THM em função do cloro residual (3<sup>a</sup> coleta)

As observações quanto à formação de THM relacionado ao pH da água só foram realizadas na terceira coleta. Conforme pode ser observado na figura 19, houve tendência de aumento da concentração de THM nas amostras que apresentavam maiores valores de pH, confirmando o que normalmente é relatado na literatura.



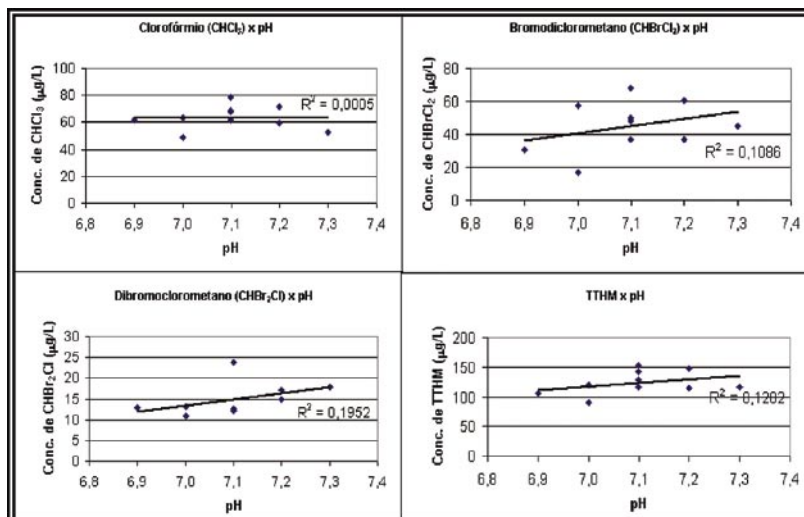


Figura 19 – Concentração de THM em função do pH da água na rede (3ª coleta)

As observações quanto ao comportamento da formação de THM em função da temperatura da água também só pôde ser feita na terceira coleta. Esta amostragem revelou que a formação de THM comportou-se de forma contrária ao descrito na literatura. Foi observada diminuição da concentração de THM com o aumento da temperatura da água na rede (figura 20).

A aparente discrepância das amostras relativas à 3ª coleta, no que se refere à diminuição de THM com o aumento da distância e com o aumento da temperatura e do cloro residual, merece maior investigação, pois os resultados contrariam o esperado a partir de relatos na literatura. Uma análise mais detalhada deve considerar, por exemplo, a existência de pontos de recloração na rede de abastecimento, e a possível redução de THM com o aumento da temperatura e da distância em função de estas condições favorecerem a volatilização dos compostos. No presente caso, deve-se considerar ainda a possibilidade de erros associados à coleta, preservação e análise das amostras.

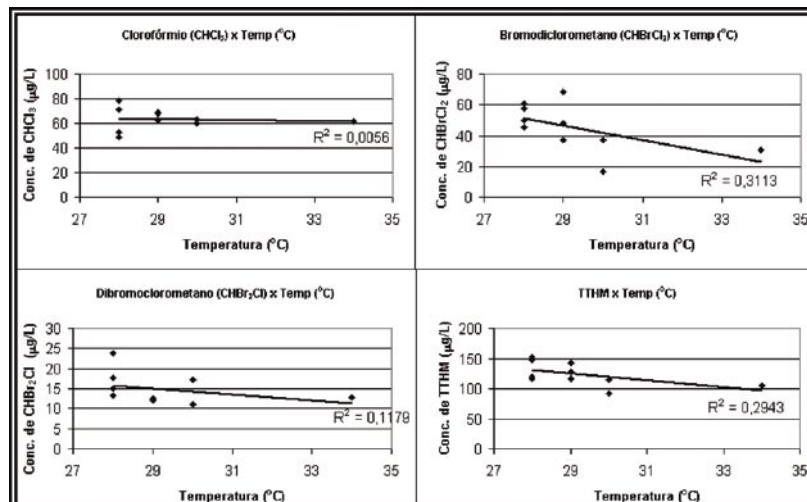


Figura 20 – Comparação entre THMs da 3ª coleta e a temperatura da água na rede

### 5.3. Remoção de subprodutos da cloração por aeração

Nas figuras 21 e 22 tem-se a representação gráfica da remoção percentual e da concentração de clorofórmio, bromodiodorometano, dibromodiodorometano em função do tempo de aeração. O bromodiodorometano não foi quantificado nas amostras devido sua concentração estar abaixo do limite de detecção da técnica (10 µg/l). Na figura 21, pode-se observar que após 15 min de aeração, com exceção do clorofórmio, o bromodiodorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ) e o dibromodiodorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}_2$ ) foram totalmente removidos, enquanto a taxa de variação da remoção de clorofórmio foi de 11,2%, indicando nesse caso a necessidade de um período maior de tempo de aeração. A não-remoção total de clorofórmio pode ser devida ao fato de encontrar-se em maior concentração em relação aos demais trihalometanos presentes nas amostras estudadas. O processo mostrou-se reprodutível como pode ser observado na figura 23, na qual é apresentado o perfil da remoção dos THMs em amostras areadas em dias diferentes. A remoção dos trihalometanos totais, mostrada na figura 24, sugere que no tempo de aeração de 15 min foi possível remover cerca de 63,5% dos trihalometanos totais.

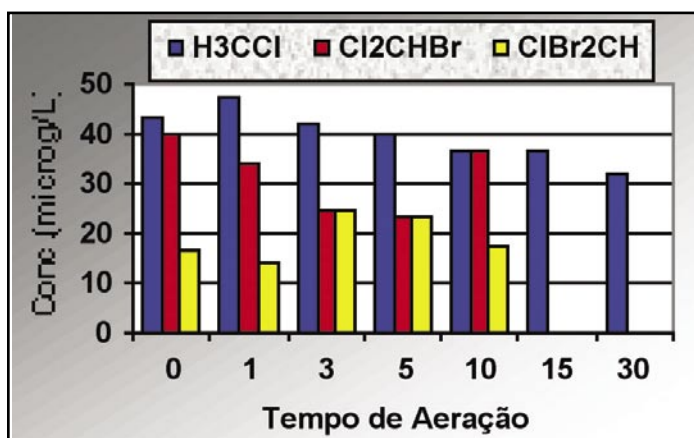


Figura 21 – Variação da concentração de THM em função do tempo de aeração (Experimento 1)

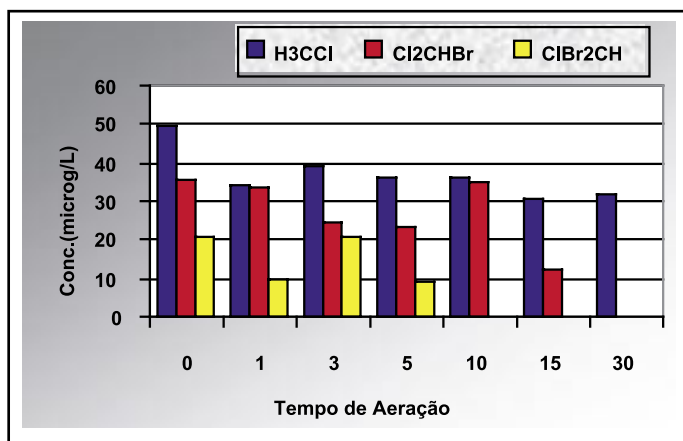


Figura 22 – Variação da concentração de THM em função do tempo de aeração (Experimento 2)

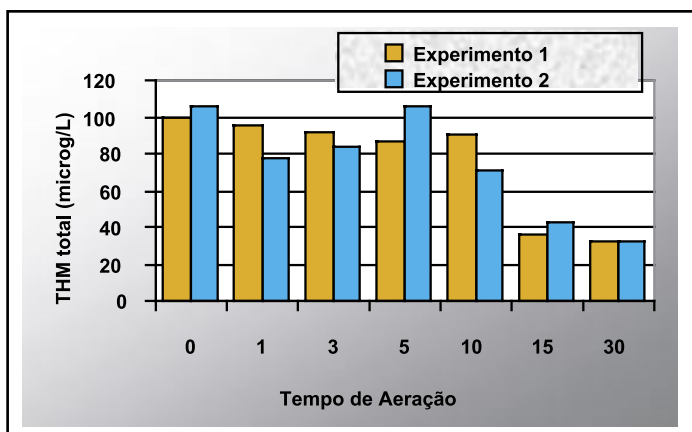


Figura 23 – Variação da concentração de THM total em função do tempo de aeração

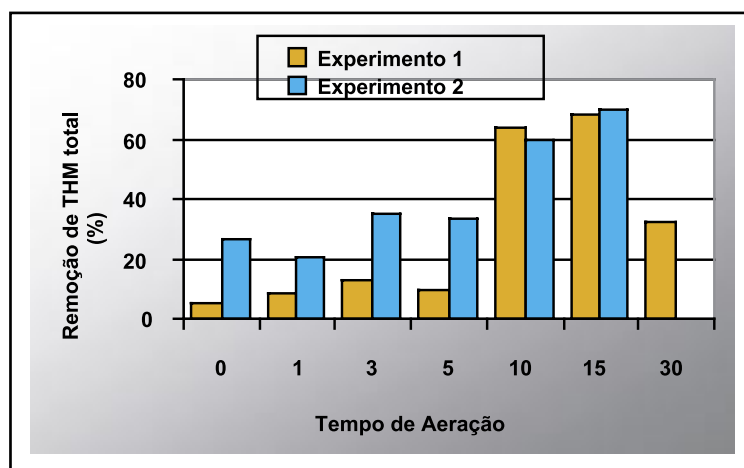


Figura 24 – Percentual de remoção de THM total em função do tempo de aeração

O resultado das análises de cloro residual nas amostras aeradas é apresentado na figura 25. As representações gráficas referem-se aos valores médios de três determinações de cloro residual. Na figura 26 pode-se observar que no intervalo de tempo de 0 a 3 min houve uma pequena perda de cloro livre, de aproximadamente 12%, ao passo que de 5 min a 30 min a perda de cloro livre durante o processo de aeração foi pouco significativa, indicando uma tendência na estabilização do cloro residual no processo, como mostrado na figura 25.

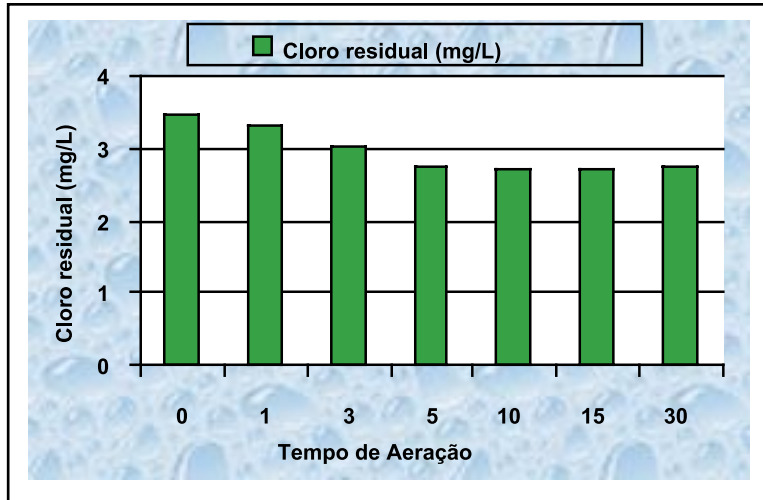


Figura 25 – Variação da concentração de cloro residual em função do tempo de aeração (Experimento 2)

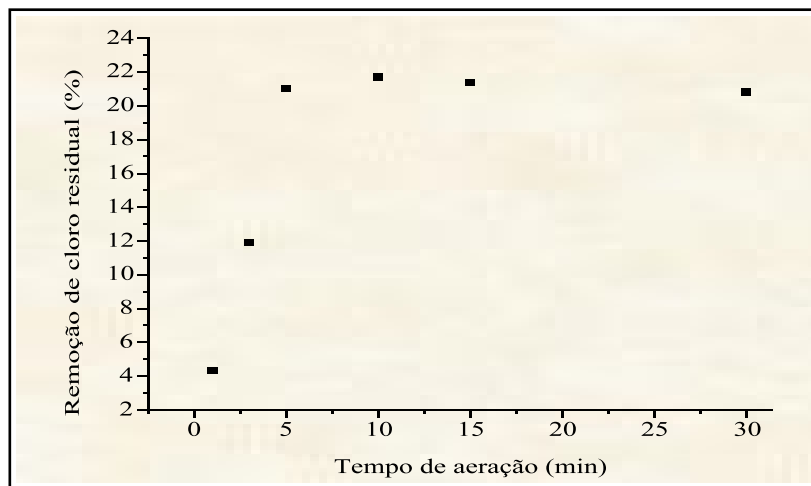
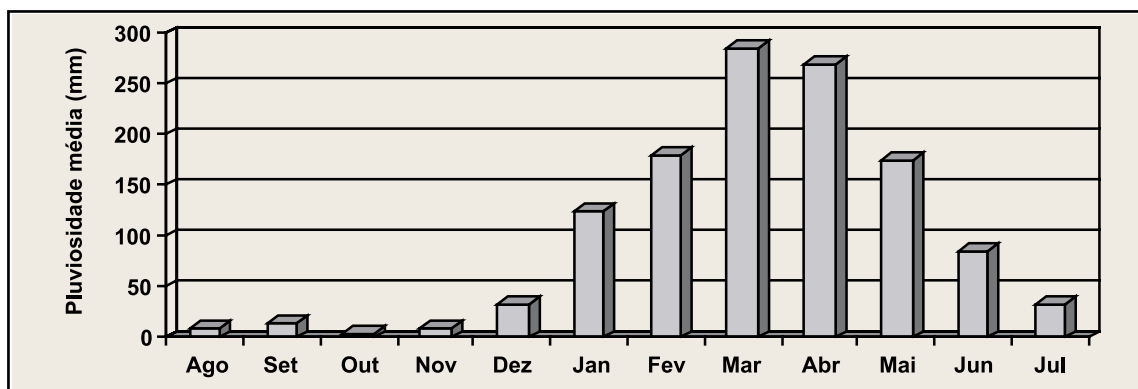


Figura 26 – Percentual de remoção de cloro residual em função do tempo de aeração (Experimento 2)

#### 5.4. Influência da biota algácea na qualidade da água bruta

A partir do modelo de variação sazonal do fitoplâncton no açude, foram definidos dois períodos: a) de julho/2002 a janeiro/2003 – período de altas biomassa; b) de fevereiro/2003 a junho/2003 – período de declínio de biomassa. Tais períodos coincidiram, de forma geral, com o padrão histórico de distribuição das chuvas para o município de Pacatuba (figura 27) que descreve bem as duas estações regionais: verão seco e inverno chuvoso. Durante o período seco (julho a dezembro) predominam ventos fortes e quase total ausência de chuvas; e durante o período chuvoso (janeiro a junho) predominam alta pluviosidade e redução da velocidade dos ventos.



Fonte: Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (Funceme).

Figura 27 – Distribuição mensal das chuvas, no município de Pacatuba: média dos totais históricos de pluviosidade de 1979 a 2001

A partir da análise dos dados médios dos parâmetros abióticos aferidos (tabela 18), a água do açude Gavião pode ser definida como mesotrófica a eutrófica, de acordo com sistemas internacionais de classificação do estado trófico (OECD, 1992) e com os valores totais de nutrientes (N e P) e de clorofila @; quase sempre de altas razões nitrogênio/fósforo (N/P e NID/PO<sub>4</sub><sup>-</sup> > 16), tendo em vista a relação ótima identificada por Redfield (1958); mas deficiente em nitrogênio inorgânico dissolvido durante o período seco, segundo valores apontados por Reynolds (1999) como limitantes ao crescimento fitoplanctônico; de elevada contribuição de material orgânico no total do material particulado em suspensão (carga sestônica); de pH levemente alcalino a levemente ácido, no segundo período.

Tabela 18 – Valores médios para os parâmetros abióticos aferidos durante o período de estudos, onde: P e N-totais são, respectivamente, fósforo e nitrogênio totais; N/P, razão nitrogênio-fósforo (os totais); NID, nitrogênio inorgânico dissolvido e; M.O.P., material orgânico particulado\*

	Período seco (jul/2002-jan/03)	Período chuvoso (fev/2003-jun/2003)
N-NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µmol L <sup>-1</sup> )	3,3	6,1
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µmol L <sup>-1</sup> )	0,1	0,2
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µmol L <sup>-1</sup> )	1,3	1,2
NID (µmol L <sup>-1</sup> )	4,9	6,7
N-total (µmol L <sup>-1</sup> )	43,0	35,6
P-PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (µmol L <sup>-1</sup> )	0,2	0,6
P-total (µmol L <sup>-1</sup> )	1,6	1,9
N/P	27	19
NID/P-PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	25	11
Clorofila @ (µg L <sup>-1</sup> )	43,8	33,5

\* Concentrações de nutrientes em µmol e nas figuras 5 e 6, em µg.

	Período seco (jul/2002-jan/2003)	Período chuvoso (fev/2003-jun/2003)
Feofitina @ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	11,8	31,6
pH	7,6	6,4
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	464	323
Salinidade (ppm)	0,2	0,1
Carga sestônica ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,2	6,7
Matéria orgânica (%)	89,2	85,3
Extinção da luz (m)	2,6	2,9

O açude apresentou padrão de circulação da coluna d'água do tipo polimítico descontínuo, com estratificação térmica duradoura nos pontos 6 e 9, dentro do período chuvoso (figura 28). Os aportes de nutrientes se deram de forma mais acentuada durante o inverno, quando as chuvas aumentam a vazão do rio Gavião (represado, originou o açude) e do canal do açude Riachão (canal que liga os açudes Riachão e Gavião), ponto de maior aporte de nutrientes (figuras 29 e 30). Também ocorre carregamento interno de nutrientes pela liberação, principalmente de fosfato, a partir do sedimento, no ponto mais profundo e central do açude (ponto 9). Este aporte ocorre mais intensamente durante o inverno, quando os ventos são mais fracos e o hipolímnio se torna anóxico.

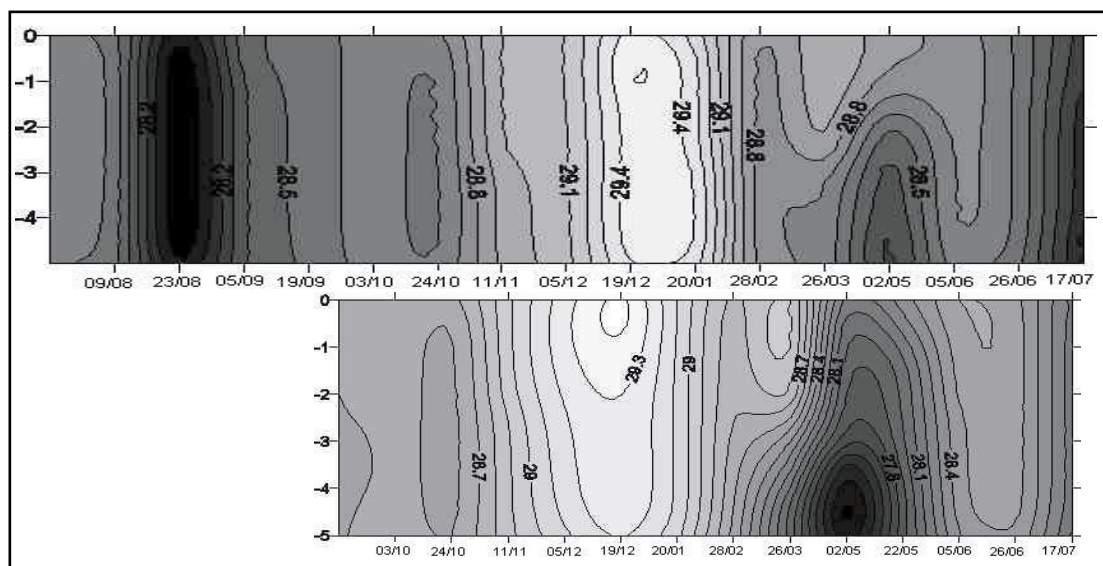


Figura 28 – Isolinhas do perfil de temperatura da água do ponto 1 (acima) e do ponto 6 (abaixo), durante o período de estudos, em profundidades de até 5m (eixo das ordenadas)

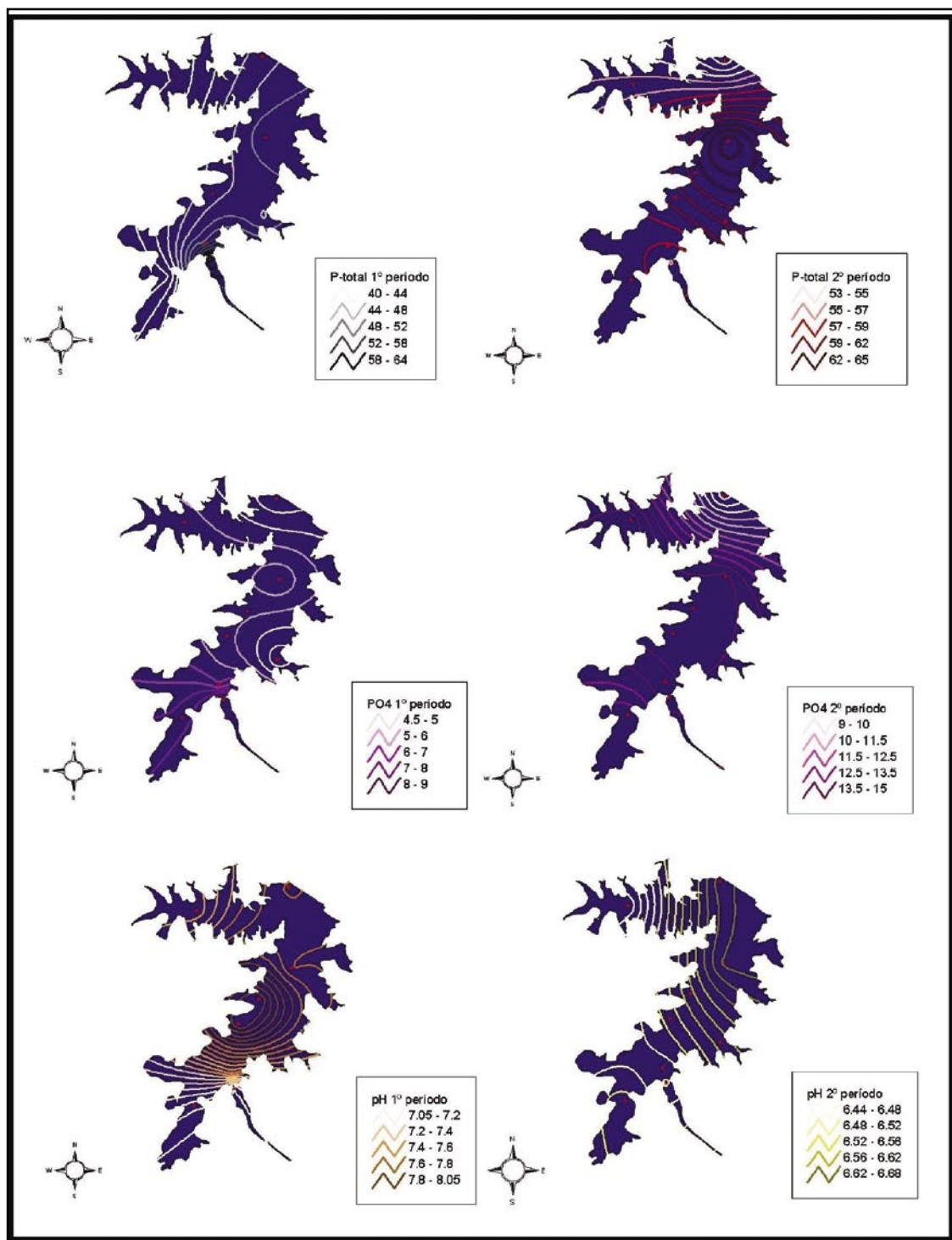


Figura 29 – Estimativa da distribuição horizontal de parâmetros abióticos no açude, utilizando método de interpolação (krigagem) dos valores médios pontuais por período de ocorrência. Foram plotados os valores do período seco (julho/2002 – janeiro/2003), do lado esquerdo, e os valores do período chuvoso (fevereiro/2003 – junho/2003), do lado direito, e, de cima para baixo, os parâmetros: fósforo total, ortofósforo (ambos em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e pH



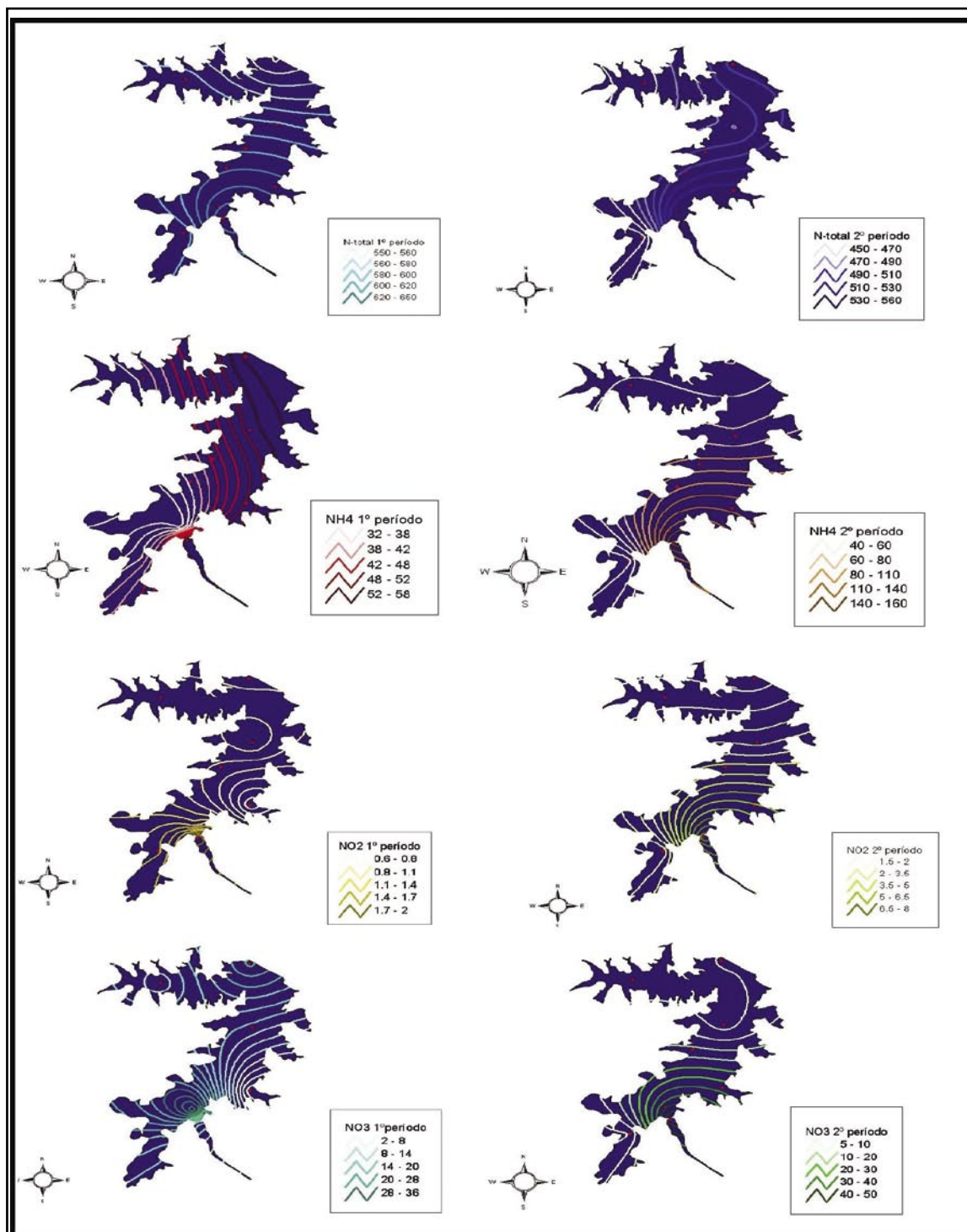


Figura 30 – Estimativa da distribuição horizontal de parâmetros abióticos no açude, utilizando método de interpolação (krigagem) dos valores médios pontuais por período de ocorrência. Foram plotados os valores do período seco (julho/2002 – janeiro/2003), do lado esquerdo, e os valores do período chuvoso (fevereiro/2003 – junho/2003), do lado direito, e, de cima para baixo, os parâmetros: nitrogênio total, amônio, nitrito e nitrato (todos em µg.L-1)



Uma avaliação qualitativa aliada à quantificação do fitoplâncton indicou a predominância quase absoluta de cianobactérias, classe Cyanophyceae, destacando-se a espécie *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anagnostidis & Komárek (figura 31) como dominante e observando-se importante contribuição da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju (figura 32), ambas potencialmente tóxicas.

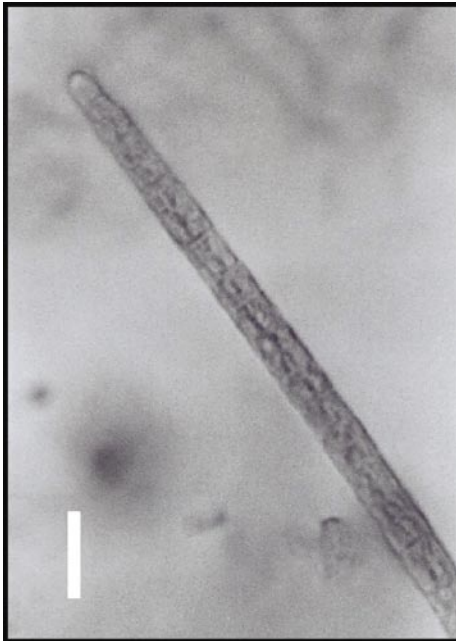


Figura 31 – Fotomicrografia da espécie *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anagnostidis & Komárek. (Escala = 10µm)

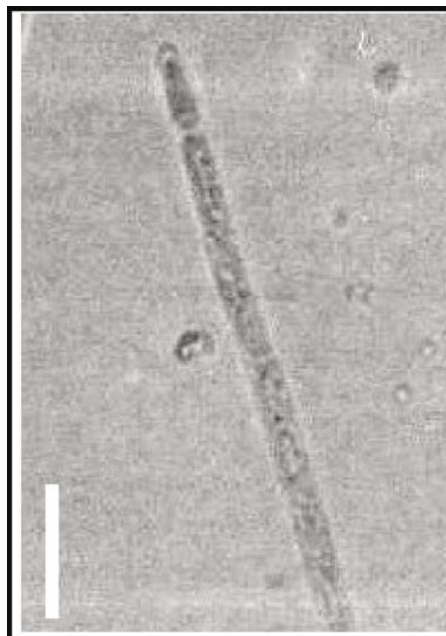


Figura 32 – Fotomicrografia da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju. (Escala = 10µm)

O fitoplâncton, na água bruta, perfaz totais de  $1,4 \times 10^5$  a  $5,3 \times 10^5$  em densidade de células por mL (figura 33), em que as espécies *P. agardhii* e *C. raciborskii* variaram de  $1,0 \times 10^5$  a  $4,6 \times 10^5$  e de  $0,02 \times 10^5$  a  $0,3 \times 10^5$ , respectivamente, durante todo o período de estudos. Em termos de biovolume, estas últimas apresentaram valores de 4,5 a  $21,7 \text{ mm}^3 \text{ L}^{-1}$  e 0,1 a  $1,3 \text{ mm}^3 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente. *P. agardhii* foi dominante durante todo o período, respondendo quase totalmente pela variação da biomassa fitoplanctônica, como pode ser observado na figura 34.

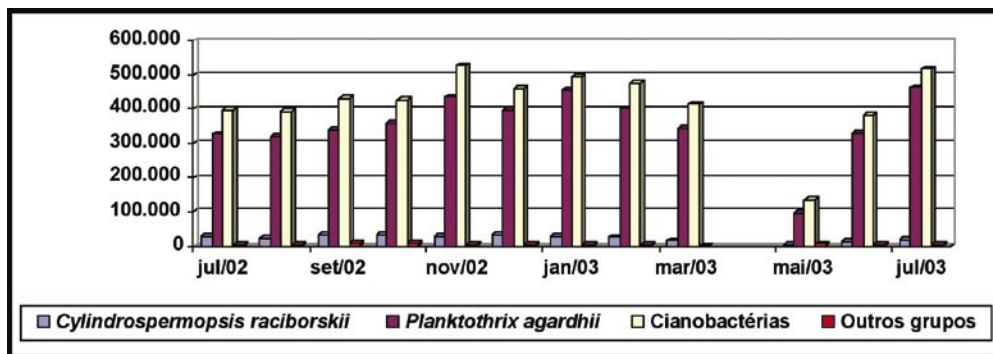


Figura 33 – Contribuição, em número de células por mililitro, das principais espécies de cianobactérias, do total de cianobactérias e dos demais grupos fitoplanctônicos juntos (Diatomáceas, Clorófitas, Zignematófitas, Criptófitas e Dinófitas) no fitoplâncton total

O modelo sazonal de distribuição de densidades do fitoplâncton no açude (figuras 33 e 34) foi de altas densidades durante o período seco, e declínio das densidades após o início do período chuvoso (janeiro a junho).

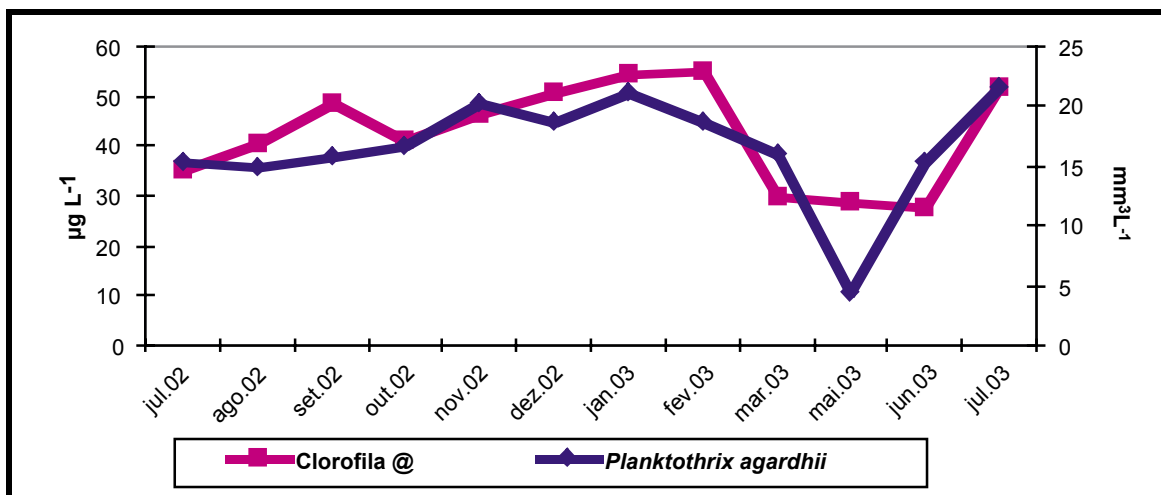


Figura 34 – Variação sazonal do fitoplâncton com valores de clorofila @ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e variação da cianobactéria dominante, *Planktothrix agardhii* ( $\text{mm}^3 \text{ L}^{-1}$ )

A espécie fitoplanctônica dominante, *P. agardhii* (antes *Oscillatoria agardhii*), é uma cianobactéria “filamentosa” que não possui bainha mucilaginosa envolvendo-a e, por isso, ao enfileiramento de suas células dá-se o nome de tricoma em contraposição a filamento. Os tricomas de *P. agardhii* são solitários e permanecem homoganeamente dispersos na coluna d’água. A presença de aerótopos no conteúdo celular confere flutuabilidade a esta espécie, embora a regulação de sua posição na coluna d’água seja pouco pronunciada. Esta relativa ineficiente flutuabilidade, quando empiricamente comparada à flutuabilidade de colônias de *Microcystis*, pode ser devida à forma pouco hidrodinâmica dos seus tricomas que apresentam alta razão superfície/volume, contrapondo-se à relativa baixa razão superfície/volume das colônias de *Microcystis*. Esta espécie é extremamente bem adaptada a baixas intensidades luminosas e, pela alta turbidez que pode ocasionar, pode suprimir o crescimento de outras espécies fitoplanctônicas por limitar a entrada de luz na coluna d’água (Chorus e Bartram, 1999). *P. agardhii* possui cepas confirmadamente produtoras de hepatotoxinas, especificamente microcistina (Chorus e Bartram, 1999).

Durante o período de estudos, os bioensaios com camundongos indicaram ausência de toxicidade ou, se houve, esta não foi detectável por este ensaio. Seis camundongos chegaram a morrer em ensaios diferentes de forma esporádica. Amostras foram enviadas ao Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho/UFRJ, mas os mesmos resultados não foram reproduzidos. Análises em HPLC, dessas mesmas amostras, indicaram presença de substância desconhecida em concentrações importantes, mas inconsistente com o padrão para microcistinas.

### 5.5. Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton

Na tabela 19 estão sumarizados os valores médios para as contribuições percentuais das espécies/grupos fitoplanctônicos da água do açude Gavião durante o período em foi realizada esta etapa da pesquisa, quando foram observados totais de  $2,4 \times 10^5$  a  $3,7 \times 10^5$  em densidades de células por mL, em que as espécies mais abundantes, *Planktothrix agardhii* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, variaram de  $2,0 \times 10^5$  a  $2,9 \times 10^5$  células mL<sup>-1</sup> e de  $0,07 \times 10^5$  a  $0,3 \times 10^5$  células mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Em termos de biovolume na água bruta estas duas espécies apresentaram valores de 17 a 25 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup> e 0,3 a 1,0 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>, respectivamente. Já a turbidez variou, durante o período de estudos, de 7,74 a 11,1 uT, na água bruta. Na água filtrada sem pré-cloração, as densidades fitoplanctônicas, em células mL<sup>-1</sup>, variaram entre  $0,9 \times 10^5$  e  $2,2 \times 10^5$ , correspondendo a valores de 2,7 a 6,8 uT. Na água filtrada pré-clorada, o fitoplâncton variou entre  $0,04 \times 10^5$  e  $0,5 \times 10^5$  células por mL, correspondendo a valores de 0,5 a 2,5 uT.

Tabela 19 – Contribuição percentual média, durante o período de estudos, das principais espécies/grupos fitoplanctônicos, tendo por base a densidade de células mL<sup>-1</sup>, no manancial estudado

Espécies/grupos fitoplanctônicos	Contribuição percentual média
<i>Planktothrix agardhii</i>	79,0 %
<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	5,5 %
Outras cianobactérias	14,6 %
Outros grupos de algas	0,9 %

Em relação à espécie fitoplanctônica dominante, *Planktothrix agardhii*, suas células são mais curtas que largas (5,6µm de diâmetro e 3,5µm de comprimento, em média)<sup>1</sup>, apresentando formato discóide. Esta espécie apresentou importante variação no comprimento dos tricomas em função da origem da amostra (tabela 20). As diferenças podem ser devidas: a) a seletividade da malha da rede de fitoplâncton; b) à quebra dos tricomas devido à turbulência ocorrida no processo de captação da água e na caixa de mistura rápida; c) à tendência de os maiores tricomas ficarem retidos no leito filtrante e; d) à ação do cloro sobre os tricomas, reduzindo seu comprimento.

Tabela 20 – Valores médios das medidas tomadas nas populações de *Planktothrix agardhii*, de origens diversas

	Células por tricoma	Biovolume (µm <sup>3</sup> )	Comprimento dos tricomas (µm)	Número de medições
Rede de fitoplâncton	106	9.132	371	41
Água bruta	70	6.029	245	260
Filtros sem cloro	57	4.934	200	220
Filtros com cloro	37	3.201	130	220

A espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* também é uma cianobactéria filamentosa, mas, com tricomas curtos (96,4µm de comprimento, em média) e células mais longas que largas (3,6µm de diâmetro e 6,1µm de comprimento, em média), resultando em poucas células por tricoma (valor médio encontrado de 16). Esta espécie também possui aerótopos em seu conteúdo celular, seus tricomas são solitários e dispersos na coluna d'água, mas não tão homoganeamente quanto os de *Planktothrix agardhii*. Como seria

<sup>1</sup> Valores válidos para a população estudada.

de se esperar, esta espécie também é adaptada a condições de baixa luminosidade na coluna d'água. *Cylindrospermopsis raciborskii* é relatado na literatura como produtor de cilindrospermopsina (Chorus e Bartram, 1999; Falconer, 1999; MacGregor e Fabro, 2000), um alcalóide hepatotóxico. Recentemente, no entanto, foram isoladas toxinas apresentando efeitos neurotóxicos, pertencentes ao grupo das saxitoxinas, a partir de cepas brasileiras (Lagos *et al.*, 1999; Molica *et al.*, 1998; e Nascimento *et al.*, 2000).

Através de diagramas de dispersão (figura 35), observou-se que, em grande parte, a variação na turbidez pôde ser atribuída à variação nas densidades fitoplanctônicas, quer fossem expressas em células por mL, indivíduos por mL ou biovolume ( $\text{mm}^3 \text{L}^{-1}$ ). As correlações estão sumarizadas na tabela 21, relacionando a turbidez e os dados quantitativos do fitoplâncton.

Tabela 21 – Correlações entre espécies dominantes, grupos de algas e fitoplâncton total, com densidades expressas como células  $\text{mL}^{-1}$ , indivíduos  $\text{mL}^{-1}$  e  $\text{mm}^3$  de biovolume  $\text{L}^{-1}$ , e os valores de turbidez

	C. raciborskii	P. agardhii	Outras ciano bactérias	Outros grupos	Fitoplâncton total	
Células $\text{mL}^{-1}$	0,835	0,960	0,855	0,663	0,965	Turbidez
Indivíduos $\text{mL}^{-1}$	0,828	0,931	0,866	0,865	0,960	Turbidez
$\text{mm}^3$ de biovolume $\text{L}^{-1}$	0,824	0,959	-	-	-	Turbidez

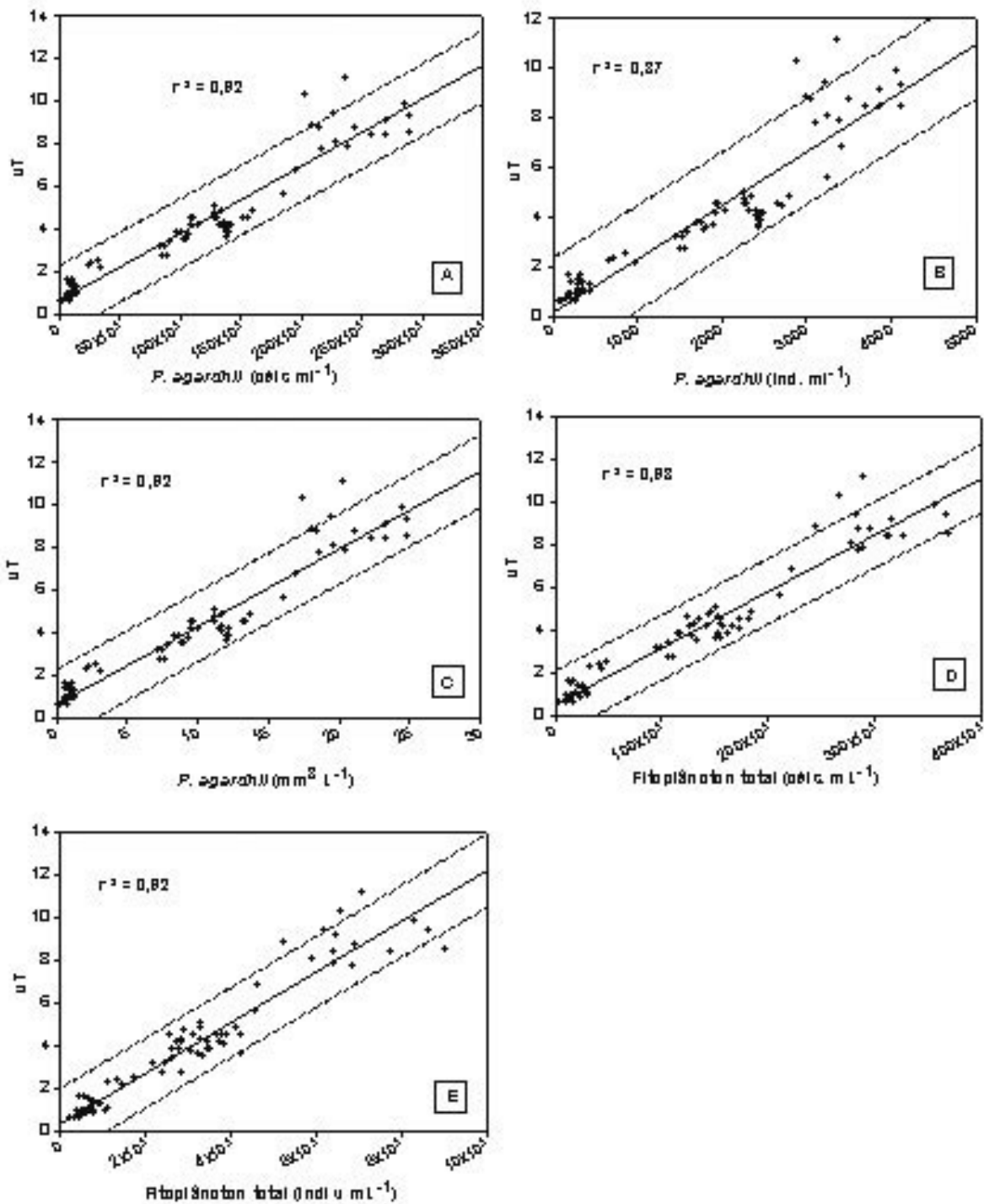


Figura 35 – Diagramas de dispersão dos dados quantitativos do fitoplâncton total (D e E) e da espécie *Planktothrix agardhii* (A, B e C) em relação aos valores de turbidez com visualização da linha de regressão (cheia), intervalo de previsibilidade com 95% de confiança (linhas pontilhadas) e  $r^2$ . Os dados são apresentados em células por mL (A e D), indivíduos por mL (B e E) e biovolume,  $mm^3L^{-1}$  (C)

A turbidez é uma medida da resistência oferecida pela água à passagem da luz em virtude da presença de materiais em suspensão, entre eles: matéria orgânica coloidal, silte, matéria orgânica particulada e dissolvida, o plâncton e outros microorganismos. Segundo Babbitt et al. (1962):

Turbidez é uma medida opcional da matéria em suspensão na água. Turbidez absoluta é o decréscimo fracional da luz monocromática incidente através de um centímetro da amostra, incluindo luz difundida e transmitida. Turbidez nefelométrica é uma medida empírica da turbidez baseada na medida das características difusoras da luz (efeito Tyndall) da matéria em suspensão em uma amostra.

Modernamente, o método de medida nefelométrico da turbidez é preferido ao método direto, devido à maior sensibilidade e precisão deste. Esse método é baseado na comparação da intensidade da luz difundida pela amostra sob condições definidas com a intensidade da luz difundida por uma suspensão padrão de referência sob as mesmas condições (Eaton et al., 1995).

A correlação entre a turbidez e a massa ou número de partículas em suspensão é difícil porque o tamanho, a forma e o índice de refração das partículas afetam as propriedades de difusão da luz da suspensão. Interferem nestas medidas a presença de materiais em suspensão que absorvam luz e a cor verdadeira, isto é, a presença de substâncias dissolvidas que absorvam luz (Eaton et al., 1995).

Apesar de a turbidez ser um parâmetro inespecífico, podendo ser influenciado por muitas variáveis, observou-se que, para a água do açude Gavião, este parâmetro descreveu muito bem as variações dos organismos fitoplanctônicos (ou MOA – Matéria Orgânica Alógênica), tendo sido encontrada forte correlação entre estes parâmetros ( $r = 0,965$ ). Tal fato deveu-se possivelmente:

- à inexpressiva contribuição de material sólido inorgânico em suspensão (carga sestônica formada por 78% a 100% de material orgânico, no manancial);
- às elevadas densidades fitoplanctônicas presentes mesmo na água filtrada da instalação-piloto (3.500 a 223.000 células/mL);
- à fina dispersão mantida pela espécie fitoplanctônica dominante, *Planktothrix agardhii*.

Merece ser destacado que esta etapa da pesquisa demonstrou que mesmo atendendo ao padrão de potabilidade vigente no Brasil no que se refere ao valor máximo da turbidez da água filtrada, essa turbidez pode resultar em densidades fitoplanctônicas muito elevadas, implicando a riscos sanitários para a população abastecida. Tal fato deveu-se à inespecificidade da medida de turbidez, pelo que se recomenda que na próxima revisão do padrão de potabilidade essa questão seja considerada, o que poderá levar à exigência de quantificação do fitoplâncton também na água filtrada e não apenas na água bruta como é estabelecido atualmente.

## 5.6. Remoção de precursores de subprodutos da cloração

A etapa da pesquisa destinada ao estudo da remoção de precursores de subprodutos indesejados da cloração baseou-se no estudo da eficiência de produtos químicos utilizados no tratamento da água (coagulantes, auxiliares de coagulação e oxidantes) e de diferentes tecnologias de tratamento, com destaque para a dupla filtração e a flotofiltração, para a qualidade de água estudada. Inicialmente realizaram-se os ensaios em bancada e posteriormente em escala piloto. Apresenta-se a seguir a discussão dos resultados.

### 5.6.1. Ensaios de bancada

**Ensaios de filtração direta** – Tendo-se em vista a otimização da tecnologia de tratamento por filtração direta, foram realizados ensaios de bancada em jarreste, utilizando-se filtros de areia de bancada, conforme comentado no subitem 4.5.1. Nas figuras 36 a 38 tem-se a representação gráfica dos resultados dos ensaios realizados em jarreste para determinar a influência da dosagem por tipo de coagulante, bem como do gradiente de velocidade médio de mistura rápida, na qualidade da água filtrada.

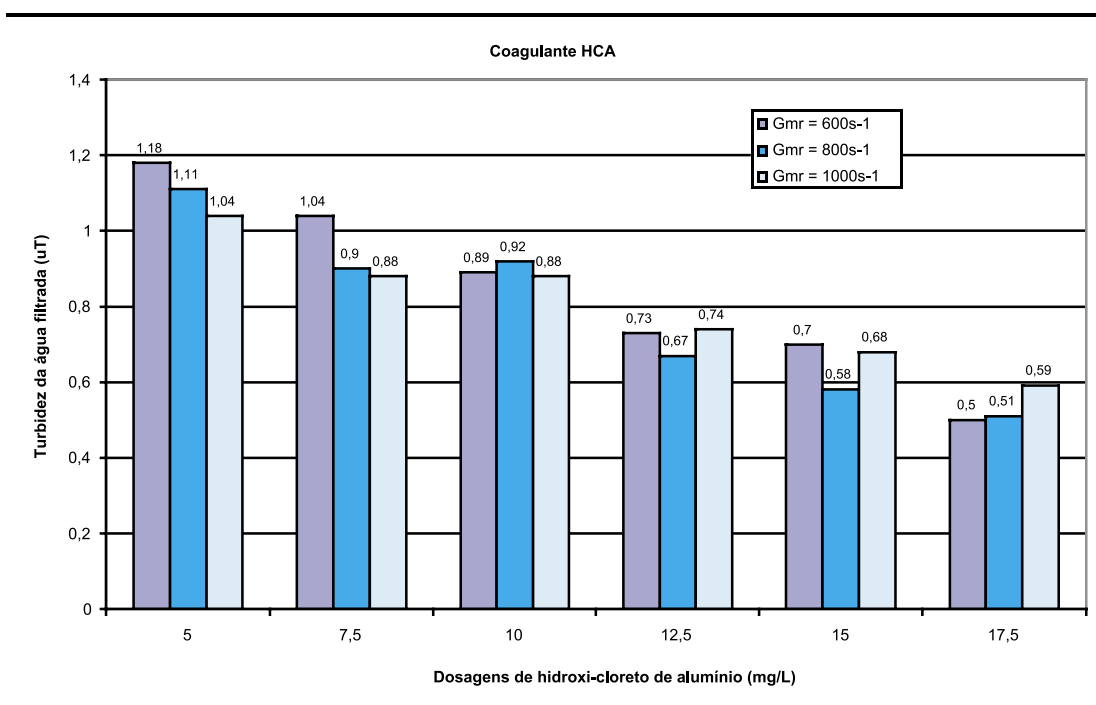


Figura 36 – Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida (Gmr) na coagulação com hidróxido de alumínio (HCA) – Ensaio em jarreste



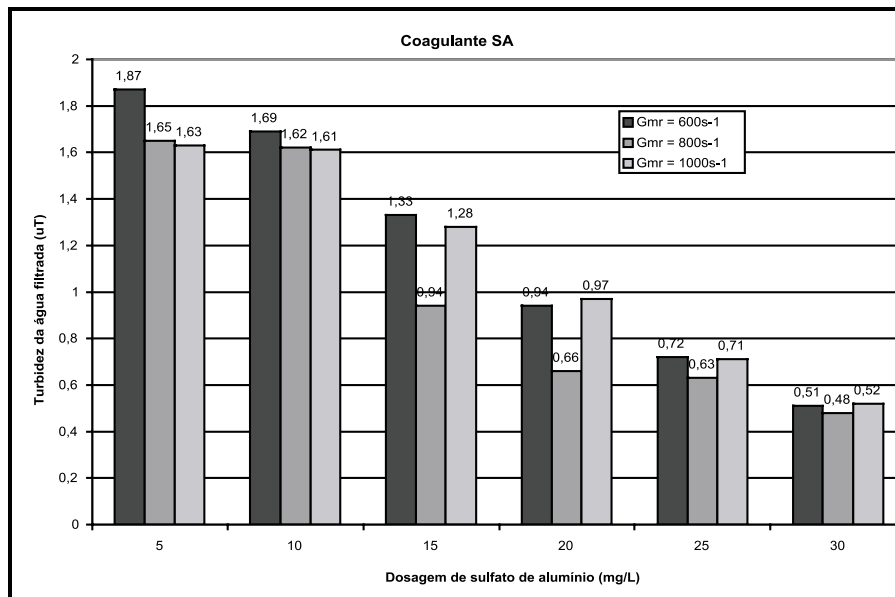


Figura 37 – Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida (Gmr) na coagulação com sulfato de alumínio (SA) – Ensaio em jarteste

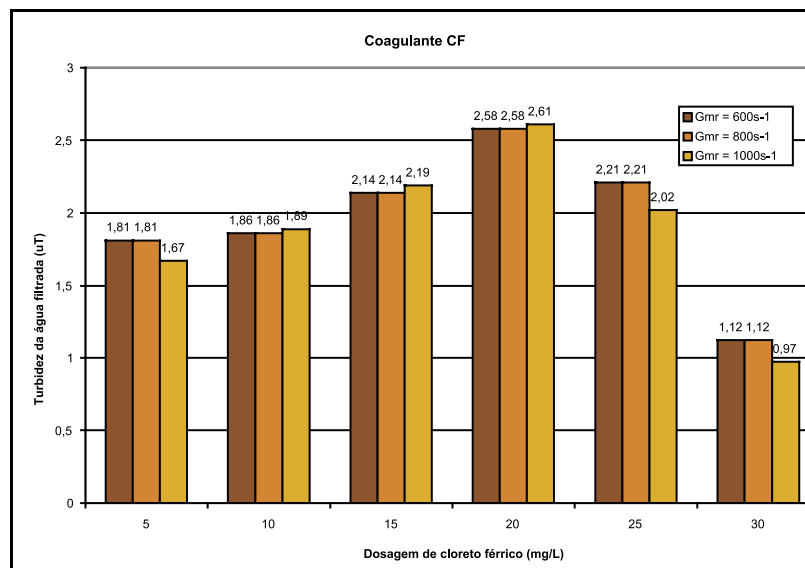


Figura 38 – Influência do gradiente de velocidade médio de mistura rápida (Gmr) na coagulação com cloreto férrico (CF) – Ensaio em jarteste

Na figura 37 são mostrados os resultados dos ensaios nos quais foi utilizado polímero catiônico como auxiliar de coagulação. As dosagens de HCA, SA e CF foram estabelecidas a partir dos resultados anteriores (figuras 36 a 38), tendo sido: HCA = 7,5 mg/L; SA = 15 mg/L; e CF = 15 mg/L. Quanto ao gradiente de velocidade médio de mistura rápida, não se observou diferença significativa nos valores de turbidez com seu incremento, cujos desvios padrão entre os gradientes testados foram de 0,06; 0,10 e 0,05 uT, para os ensaios com HCA, SA e CF, respectivamente, tendo sido estabelecido o gradiente de 800 s<sup>-1</sup>, em um tempo de mistura rápida (Tmr) de 60 s.

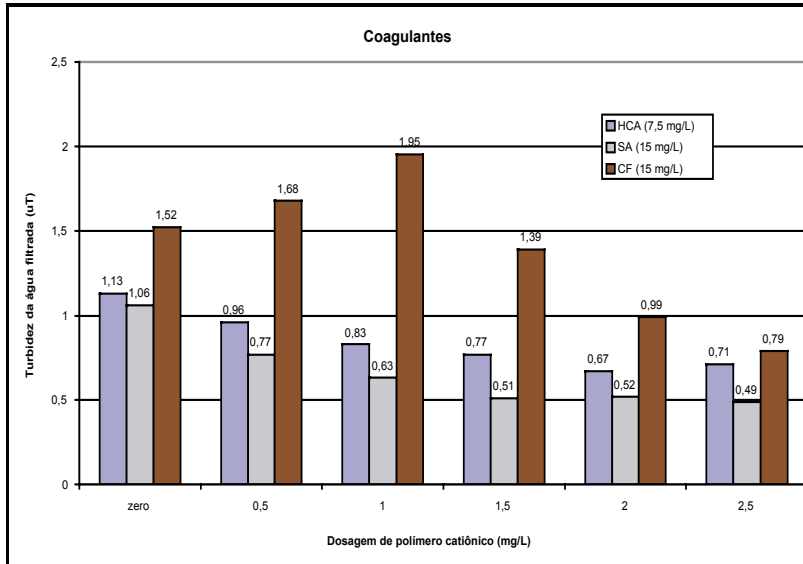


Figura 39 – Influência da dosagem de polímero na qualidade da água filtrada – Ensaio em jarreste

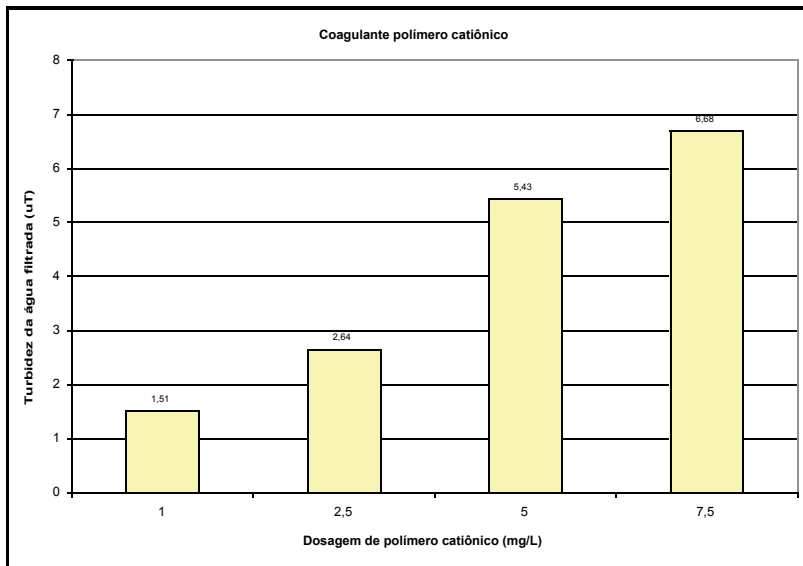


Figura 40 – Resultados do ensaio em jarreste utilizando-se apenas polímero como coagulante

Na Figura 40 têm-se os resultados do ensaio realizado visando avaliar a possibilidade de tratamento da água utilizando apenas polímero catiônico como coagulante primário. Com estes dados preliminares, observou-se que os melhores resultados de qualidade de água foram obtidos com a utilização de coagulante e polímero combinados (figura 39). Novos experimentos foram então idealizados, sendo agora fixada uma dosagem de polímero para cada coagulante e variando-se as dosagens destes em torno da dosagem otimizada anteriormente e cujos resultados são apresentados nas figuras 40 a 43.

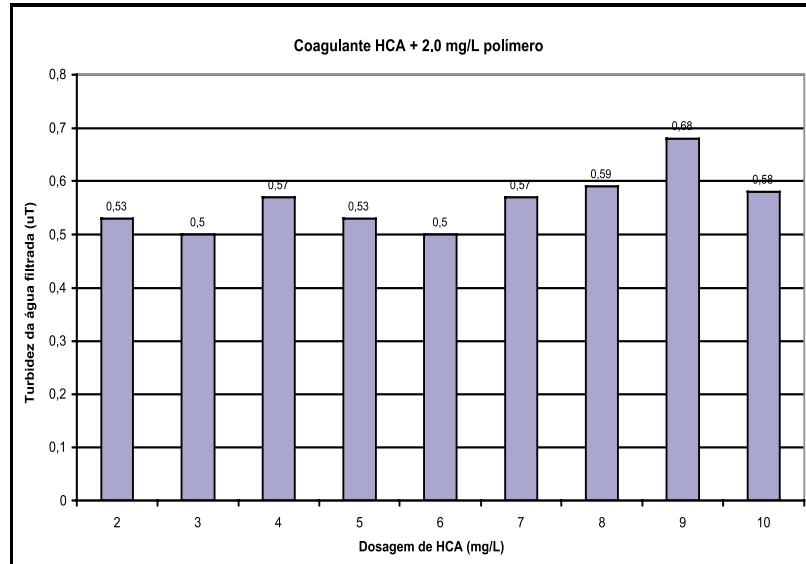


Figura 41 – Resultados dos ensaios em jarteste utilizando-se HCA e polímero catiônico como auxiliar de coagulação

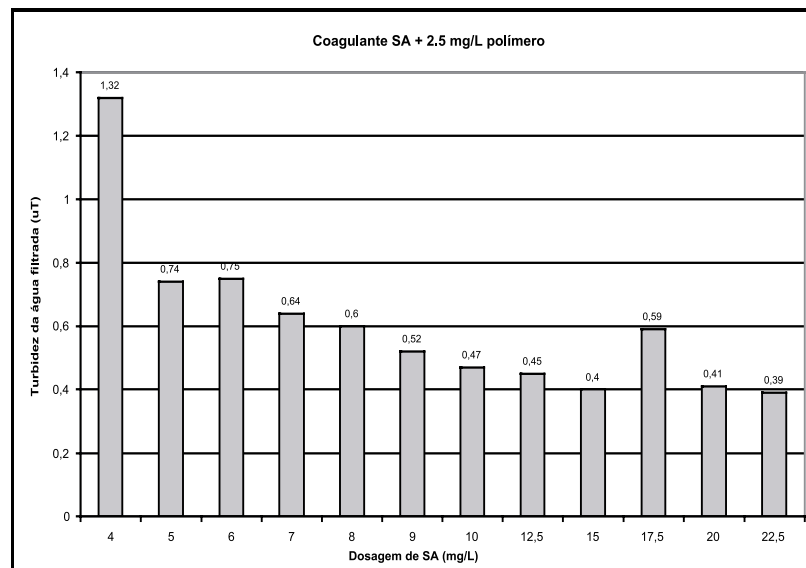


Figura 42– Resultados dos ensaios em jarteste utilizando-se SA e polímero catiônico como auxiliar de coagulação

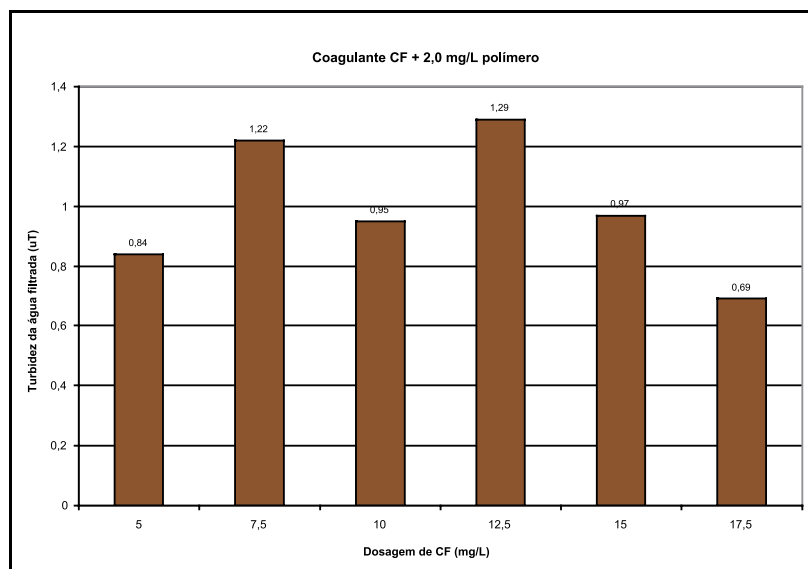


Figura 43 – Resultados dos ensaios em jarreste utilizando-se CF e polímero catiônico como auxiliar de coagulação

Assim, a partir dos últimos resultados, observou-se que o HCA foi mais eficiente na remoção da turbidez, pois em 90% das dosagens testadas foram obtidos valores de turbidez abaixo de 0,6 uT. Tal marca só não foi ultrapassada em aproximadamente 60% das dosagens testadas de SA e em nenhuma das dosagens de CF. As dosagens de coagulante e de polímero otimizados e os valores de turbidez e cor aparente remanescentes correspondentes são mostrados na tabela 22.

Tabela 22 – Dosagens de coagulante e de polímero otimizados e valores de turbidez e cor aparente remanescentes com e sem polímero

Tipo de Coagulante	Dosagem de coagulante (mg/L)	Dosagem de polímero (mg/L)	Turbidez remanescente (uT)		Cor aparente remanescente (uH)	
			Sem polímero	Com polímero	Sem polímero	Com polímero
HCA	10	2,0	0,90	0,60	20	16
SA	15	2,5	1,1	0,40	16	13
CF	15	2,5	1,5	0,95	73	27

**Ensaio de flotofiltração** – Foram realizados ensaios para determinar o melhor coagulante no caso da flotação, entre o HCA, o SA e o CF, utilizando-se polímero levemente catiônico como auxiliar de floculação, e para a otimização dos parâmetros de flotação. Posteriormente, foram realizados ensaios para testar a eficácia de um auxiliar de coagulação biodegradável, a quitosana.

Na figura 44 tem-se a representação gráfica da turbidez remanescente da água flotada nos ensaios de bancada em função da dosagem de HCA, SA e CF. Em todos os experimentos foi utilizada dosagem de 0,2 mg/L de polímero levemente catiônico como auxiliar de floculação. O tempo total de mistura rápida foi de 60 s, a recirculação 10%, o tempo de floculação 10 min e a rotação média de mistura rápida e de floculação de 300 e 30 rpm, respectivamente. As amostras foram coletadas com velocidade de flotação média de 10 cm/min.

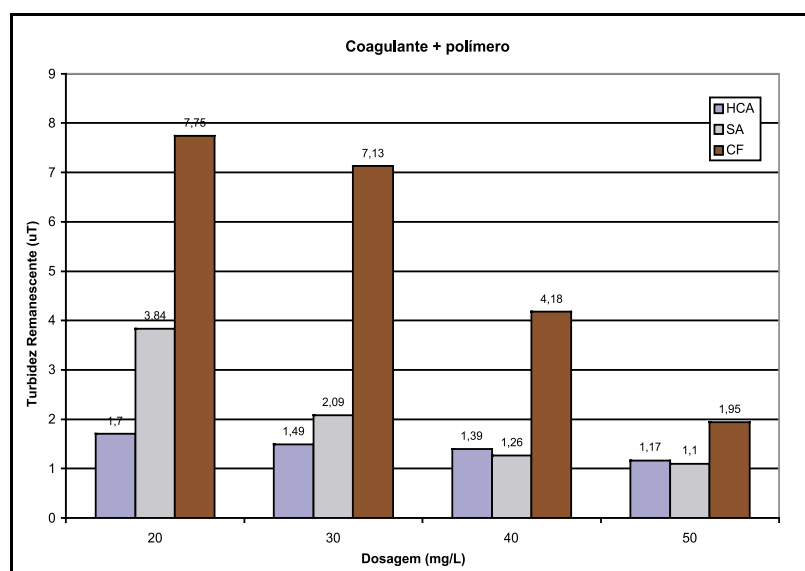


Figura 44 – Turbidez remanescente na água flotada em função da dosagem de

A partir dos resultados mostrados na figura 42, foram realizados novos ensaios combinando-se as dosagens dos coagulantes nas quais foram obtidos melhores resultados de remoção de turbidez e variadas dosagens do polímero auxiliar de floculação (tabelas 23 a 25).

Tabela 23 – Resultados dos ensaios realizados com cloreto férrico

Dos. Coag. (mg/L)	Dos. Pol. (mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
50	ND	8,68	170	6,37
50	0,1	5,45	103	6,37
50	0,2	2,61	39	6,39
50	0,3	1,60	30	-
50	0,4	1,77	34	-
50	0,5	1,65	37	-

Tabela 24 – Resultados dos ensaios realizados com hidroxicloreto de alumínio

Dos. Coag.(mg/L)	Dos. Pol.(mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
20	Zero	4,52	57	7,54
20	0,1	1,92	28	7,52
20	0,2	1,81	25	7,50
20	0,3	1,35	22	7,51
20	0,4	1,19	20	7,52
20	0,5	1,12	20	7,54
40	0,1	1,15	19	7,35
40	0,2	1,08	13	7,37
40	0,3	0,97	11	7,39
40	0,4	0,99	11	7,37
40	0,5	1,03	11	7,33
50	0,1	1,52	20	7,28
50	0,2	1,63	31	7,31
50	0,3	1,75	23	7,34
50	0,4	1,35	22	7,33
50	0,5	1,26	15	7,33

Tabela 25 – Resultados dos ensaios realizados com sulfato de alumínio

Dos. Coag.(mg/L)	Dos. Pol.(mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
40	0,1	2,68	35	6,77
40	0,2	1,82	24	6,81
40	0,3	1,64	21	6,79
40	0,4	1,34	19	6,77
40	0,5	1,56	23	6,79
50	0,1	1,90	21	6,67
50	0,2	1,46	24	6,69
50	0,3	1,83	22	6,67
50	0,4	1,19	20	6,68
50	0,5	1,03	12	6,67

Embora os melhores resultados tenham sido obtidos ao utilizar-se o HCA como coagulante, os demais ensaios de flotação em bancada foram realizados com SA, uma vez que esse produto apresenta custo bastante reduzido em relação ao HCA e pelo fato de as diferenças na qualidade da água flotada não terem sido significativas. Não foram levados em conta aspectos relativos ao tratamento e disposição de lodo gerado, mas apenas os relativos ao custo de aquisição do coagulante.

Nos ensaios de bancada realizados utilizou-se o sulfato de alumínio para análise (PA), com elevado grau de pureza e de custo mais elevado que o produto comercial utilizado nas ETAs. A fim de verificar a eficiência de ambos e a possível influência de impurezas na definição dos parâmetros otimizados de flotação com o sulfato de alumínio, foram realizados experimentos de bancada com os dois produtos.

Os resultados dos ensaios para determinar as dosagens do SA comercial (SAC) e do Sapa equivalentes são mostrados nas tabelas 26 e 27. A dosagem do produto PA estabelecida foi de 50 mg/L, tendo-se variado a dosagem do produto comercial em 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L. Assim, foi encontrada a equivalência da dosagem de 50 mg/L do SA PA com a dosagem de 70 mg/L do SAC (40%), tendo sido encontrada diferença consistente no pH resultante da dosagem de ambos, o que poderia influenciar nos resultados de otimização dos parâmetros de flotação.

Tabela 26 – Turbidez da água flotada em função da dosagem de polímero-sulfato e alumínio

Dos. Coag.(mg/L)	Dos. Pol.(mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
50	0,3	1,12	13	6,72
50	0,4	1,21	12	6,77
50	0,5	1,07	12	6,80

Tabela 27 – Turbidez da água flotada em função da dosagem de coagulante e de polímero (SA comercial)

Dos. Coag.(mg/L)	Dos. Pol.(mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
40	0,3	2,25	29	6,82
40	0,4	2,00	30	6,87
40	0,5	1,42	28	6,87
50	0,3	2,75	17	6,73
50	0,4	1,99	16	6,80
50	0,5	1,93	15	6,76
60	0,3	1,91	15	6,65

Dos. Coag.(mg/L)	Dos. Pol.(mg/L)	Velocidade de flotação = 10cm/min		
		Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH
60	0,4	1,51	12	6,63
60	0,5	1,41	15	6,62
70	0,3	1,44	12	6,49
70	0,4	1,19	12	6,48
70	0,5	1,14	15	6,48
80	0,3	1,59	16	6,27
80	0,4	1,50	19	6,28
80	0,5	1,42	20	6,26

Com relação aos parâmetros de flotação, na figura 45 foram plotados os valores de turbidez remanescente para condições de mistura rápida, variando de 200 a 400 rpm, tendo sido verificados melhores resultados de qualidade de água ao incrementarem-se as rotações. Na figura 46 estão representados os resultados relativos à avaliação da influência das condições de floculação na qualidade da água flotada, observando-se leve tendência a melhores resultados em rotação de floculação de 20 rpm.

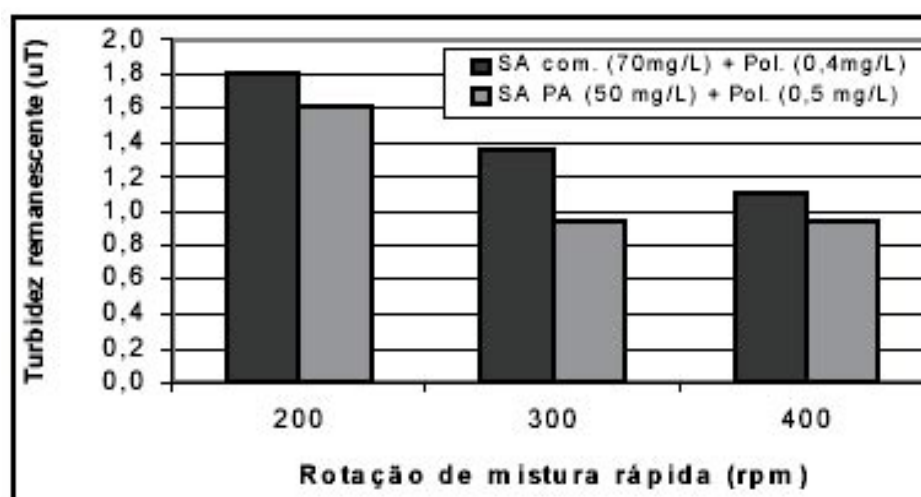


Figura 45 – Influência da intensidade de agitação na mistura rápida



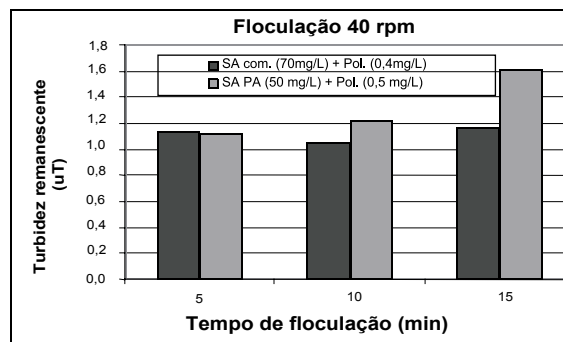
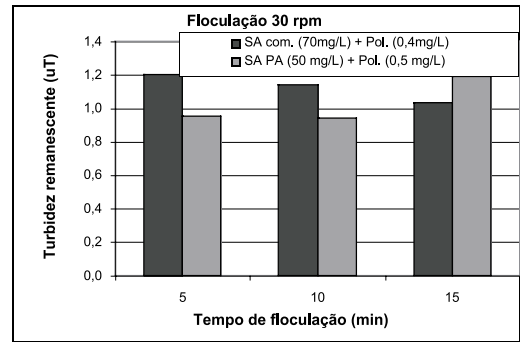
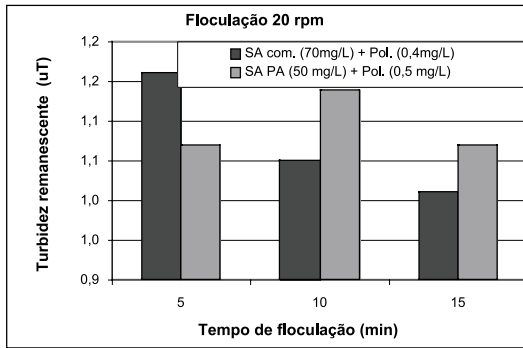


Figura 46 – Influência das condições de floculação

Pela figura 47 observa-se que para a faixa de velocidade de flotação ( $V_f$ ) estudada esse parâmetro exerceu pouca influência na qualidade da água flotada. Conforme mostra a figura 48, as taxas de recirculação de 5% e 10% possibilitaram valores de turbidez da água flotada muito semelhantes, em torno de 1,2 uT.

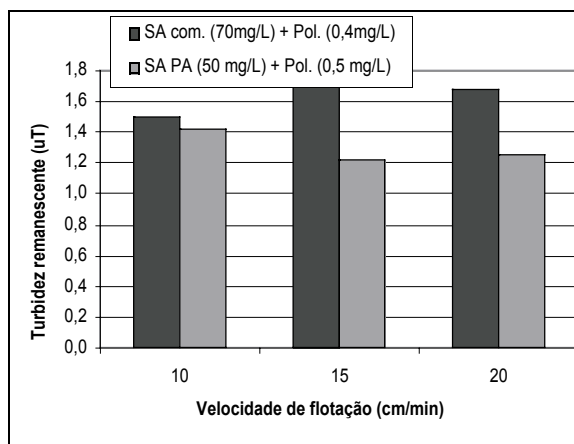


Figura 47 – Influência da velocidade de flotação

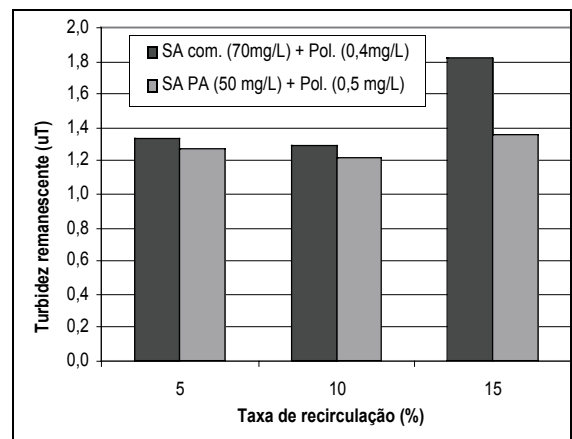


Figura 48 – Influência da taxa de recirculação

A não ser pela diferença observada entre as dosagens de SAC e Sapa para a obtenção de valores remanescentes de turbidez semelhantes, os resultados de otimização para os parâmetros de flotação avaliados, em geral, foram semelhantes ou com diferenças não significativas, indicando não ter havido interferência qualitativa significativa das impurezas presentes no SAC nos processos envolvidos.

Considerando-se a utilização do SAC, foi definido que: as dosagens do coagulante e do polímero FO4140 ótimas foram de 70 e 0,4mg/L, respectivamente; a velocidade de flotação adotada e que resultou na menor turbidez foi a de 10cm/min, embora as diferenças nos valores de turbidez não tenham sido significativas; em relação às taxas de recirculação, foi adotada a de 10% (embora esta não tenha diferido significativamente da de 5%), objetivando-se ter maior confiabilidade nos resultados e levando em consideração as limitações da instalação piloto que seria utilizada durante o estudo. Ressalta-se, contudo, que a menor taxa de recirculação possibilitaria reduzir os custos operacionais.

Na figura 49 tem-se a representação gráfica dos resultados realizados sob as condições de mistura rápida, floculação, velocidade de flotação e taxa de recirculação otimizadas anteriormente, filtrando-se as amostras de água flotada em filtros de bancada, podendo-se observar que foi possível obter água filtrada com turbidez inferior a 0,5 uT nas três granulometrias de areia estudadas.

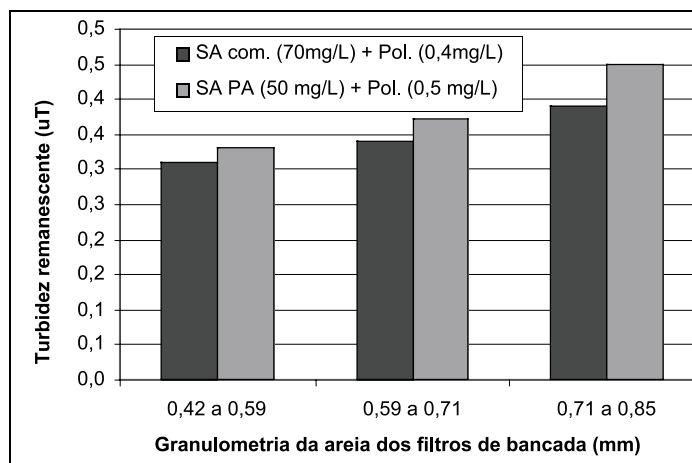


Figura 49 – Turbidez da água filtrada

A filtração nos filtros de bancada com granulometria de 0,42 a 0,59; 0,60 a 0,71 e 0,71 a 0,85mm, resultou em valores de turbidez remanescente média de 0,30; 0,35 e 0,40uT, respectivamente, e cor aparente igual a 2uH. O pH da água flotada variou de 6,3 a 6,5.

Para testar a eficiência da quitosana no processo de coagulação, foram realizados ensaios posteriores.

A quitosana, um derivado desacetilado da quitina, é um polímero catiônico biodegradável com alto peso molecular. Pode ser um potencial substituto para os sais de alumínio (utilizados como coagulante) ou polímeros sintéticos (usados como auxiliar de coagulação ou de floculação) em sistemas de tratamento de água porque podem:

- evitar problemas de saúde causados pelo alumínio residual e por polímeros sintéticos;
- produzir lodo biodegradável; e
- reutilizar os esqueletos de crustáceos.

Segundo Huang et al. (1999), a quitosana pode ser modificada utilizando-se vários sistemas de pré-tratamento, incluindo dissolução em solução ácida e diversas condições de desacetilação, para melhorar as condições de coagulação. Em processos de tratamento de água, principalmente na remoção de íons metálicos perigosos, como cobre, chumbo, mercúrio e urânio, a quitosana vem sendo utilizada. Spinelli et al. (2001), ao simular o tratamento convencional em escala de laboratório, observaram que a quitosana foi eficiente na coagulação de água com turbidez relativamente baixa; a turbidez da água filtrada foi três vezes menor quando comparada à coagulação utilizando-se sulfato de alumínio. Os pesquisadores mencionam ainda que a quitosana representa um avanço em direção ao equilíbrio auto-sustentável, já que no lodo produzido não há metais ou qualquer outra espécie potencialmente nociva às espécies vivas além daquelas previamente existentes na água bruta.

Na tabela 28 têm-se as características da água bruta utilizada durante a investigação experimental relativa a esta etapa do trabalho, não tendo havido amplitude de variação significativa nos parâmetros determinados durante os ensaios, o que facilitou comparação e discussão dos resultados.

Tabela 28 – Características da água bruta durante os ensaios com quitosana

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	7,5 a 8,7
Cor aparente (uH)	82 a 92
Cor verdadeira (uH)	14 a 15
PH	7,23 a 7,98
Matéria orgânica (mg O <sub>2</sub> /L)	8,3 a 8,6
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	46,4 a 48,2
Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	51,7 a 55,7
Cloretos (mg Cl/L)	73,8 a 75,2
Temperatura (°C)	27 a 28

Na figura 50 tem-se o diagrama de coagulação referente à turbidez remanescente a partir da utilização do SAC e do HCA como coagulantes, onde a dosagem de quitosana como auxiliar de coagulação foi igual a 0,6mg/L. A partir da figura 50 foram definidas as dosagens de 30 e 50 mg/L para o SAC e o HCA, respectivamente, para a posterior otimização da dosagem de quitosana. Os valores remanescentes de pH, turbidez e cor aparente da água flotada foram 6,48; 1,66 uT e 13 uH, para o SAC, e 6,68; 1,13 uT e 12 uH, para o HCA. Ressalta-se que água flotada com turbidez em torno de 1,5 uT seria um valor razoável para pré-filtração numa ETA em escala real.

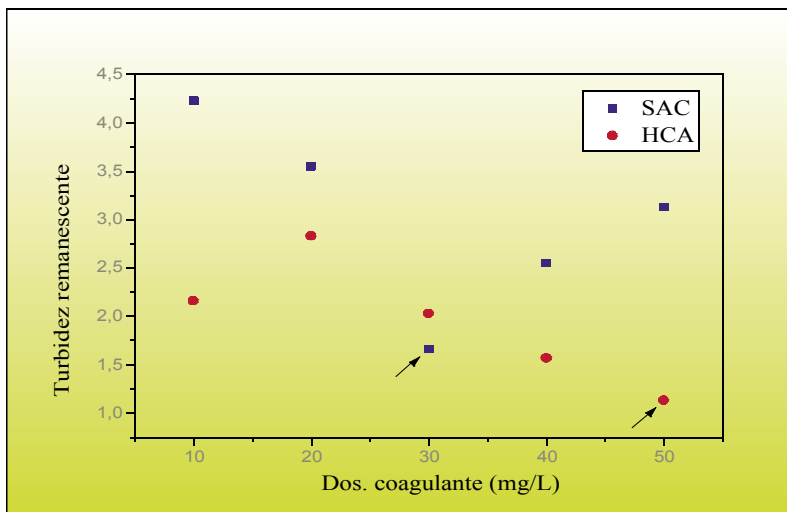


Figura 50 – Turbidez remanescente da água flotada em função da dosagem dos coagulantes SAC e HCA, e quitosana como auxiliar de coagulação (0,6mg/L)

A turbidez remanescente da água flotada com a variação da dosagem de quitosana está representada na figura 51. Percebe-se que os menores valores de turbidez remanescente foram obtidos com 0,7 e 0,6 mg/L de quitosana associada ao SAC e HCA, respectivamente. O pH da água flotada foi igual a 6,41 com uso de SAC e 6,68 com HCA.

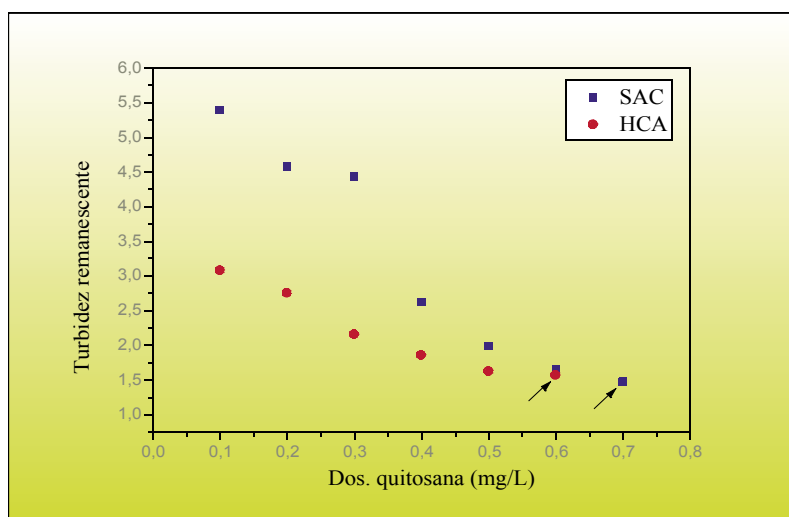


Figura 51 – Turbidez remanescente da água flotada em função da dosagem de quitosana sem ajuste de pH de coagulação (30mg/L de SAC e 50mg/L de HCA)

As figuras 52 e 53 mostram que o incremento do pH aumenta a turbidez remanescente da água flotada. Independente do tipo de coagulante estudado, a melhor remoção de turbidez é observada a valores de pH mais baixos.

Huang et al (1999) relatam que o número de grupos amino protonados da quitosana aumentam com o decréscimo do pH. Os pesquisadores comentam ainda que, embora sejam observados menores valores de turbidez remanescente com pH mais baixo, os flocos são pequenos, isso pode ser atribuído à variação na configuração da quitosana. Em soluções neutras, os flocos produzidos pela quitosana são maiores e mais densos, por possuir estrutura mais encaracolada. Em soluções ácidas, sua estrutura é mais estendida, logo há produção de flocos menores e mais desprendidos. Levando em consideração os comentários dos pesquisadores, o uso da quitosana mostra ser viável no tratamento de água por flotação, já que o processo não requer flocos grandes e densos à semelhança dos que são necessários quando a clarificação da água é feita empregando-se a decantação antecedendo as unidades de filtração rápida. Contudo, são necessárias novas pesquisas que demonstrem a viabilidade econômica do emprego deste produto.

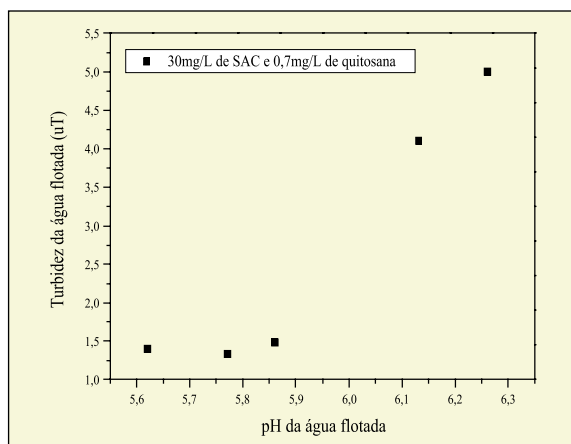


Figura 52 – Turbidez remanescente da água flotada em função do pH (coagulação com SAC)

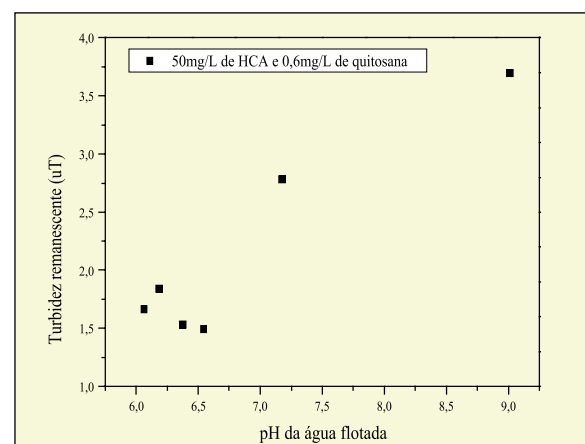


Figura 53 – Turbidez remanescente da água flotada em função do pH (coagulação com HCA)

As dosagens do polímero FO4140 utilizadas na flotação foram 0,4 e 0,3mg/L, respectivamente, com 50mg/L de SAC e 30mg/L de HCA. As dosagens da quitosana foram as estabelecidas anteriormente: 0,7mg/L com 30mg/L de SAC e 0,6mg/L com 50mg/L de HCA. Comparando-se a quitosana com o polímero sintético FO4140 (figuras 54 e 55), percebe-se que, independente do tipo de coagulante utilizado ou do tipo de tecnologia, o polímero FO4140 foi mais eficiente na remoção de turbidez. Com relação à dosagem do SAC como coagulante (figura 54), a utilização da quitosana como polímero tendeu a produzir água de melhor qualidade na sedimentação antes que na flotação, para as condições em que foram realizados os experimentos ( $V_f=10$  cm/min e  $V_s=2$  cm/min). Já pela figura 55, a quitosana associada ao HCA tendeu a produzir água de melhor qualidade para a flotação antes que para a sedimentação, indicando que provavelmente, por esta associação, formaram-se flocos com menor velocidade de sedimentação, levando a melhores resultados na flotação. A diferença nos valores de turbidez da água flotada e da decantada, neste caso, foi em torno de 8,0uT. Com o polímero sintético associado a qualquer dos coagulantes, não se observou diferença significativa na turbidez remanescente entre a água flotada e a decantada.

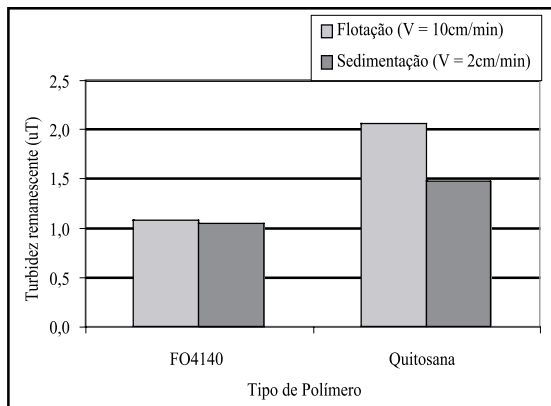


Figura 54 – Turbidez remanescente da água flotada e decantada com as dosagens otimizadas de FO4140 e quitosana (coagulação com SAC: 60mg/L + 0,4mg/L de FO4140 e 30mg/L + 0,7mg/L de quitosana)

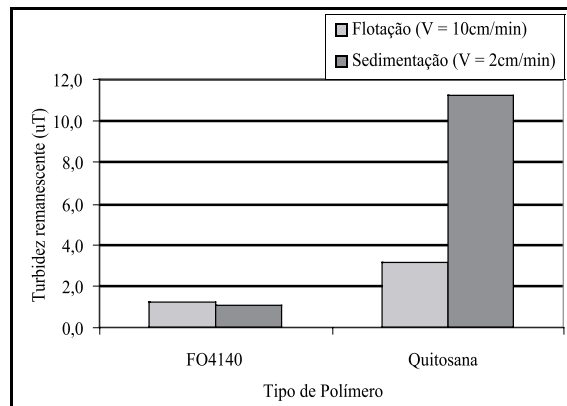


Figura 55 – Turbidez remanescente da água flotada e decantada com as dosagens otimizadas de FO4140 e quitosana (coagulação com HCA: 30mg/L + 0,3mg/L de FO4140 e 50mg/L + 0,6mg/L de quitosana)

### 5.6.2. Ensaios em escala piloto

Os ensaios realizados em escala de bancada foram importantes para que se fizesse a definição de algumas condições operacionais para as instalações-piloto de dupla filtração e de flotofiltração, especialmente no que se refere ao tipo e dosagem dos coagulantes e auxiliares de coagulação e de floculação. Apresentam-se a seguir os resultados obtidos nesta etapa da pesquisa com a participação da Companhia de Água e Esgoto do Ceará.

Na tabela 29 são apresentadas as variações máximas e mínimas dos parâmetros monitorados na água bruta durante os ensaios iniciais realizados nas instalações-piloto. O coagulante primário utilizado nas unidades de dupla filtração foi o HCA com dosagem de 10mg/L mais 2,0mg/L de polímero como auxiliar de coagulação. Conforme comentado anteriormente, as taxas de filtração média foram de 180m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> para os filtros ascendentes e de 325m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> para os filtros descendentes.

Tabela 29 – Características da água bruta durante os ensaios iniciais na instalação-piloto

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	6,8 a 11,9
Cor aparente (uH)	92 a 156
Cor verdadeira (uH)	14 a 16
pH	7,3 a 7,6
Oxigênio consumido (mg O <sub>2</sub> /L)	7,4 a 7,8
Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	38,0 a 44,1
Temperatura (°C)	27 a 28
Concentração de algas (ind/mL)	4 x 10 <sup>5</sup> a 5 x 10 <sup>5</sup>
Sólidos suspensos totais (mg SST/L)	7,0 a 7,2

Na figura 56 são apresentadas as durações das carreiras de filtração e, na figura 57, as perdas de carga correspondentes ao encerramento das carreiras nas unidades de dupla filtração. Na unidade 4 de dupla filtração houve obstrução do piezômetro, com isso a leitura da perda de carga apresentou um resultado incoerente. Percebe-se que com descargas de fundo intermediárias (DFI) houve aumento médio de 40% na duração das carreiras. Com base nos resultados pode-se ainda prever aumento em torno de 12h na duração da carreira de filtração, desde que sejam adotadas descargas de fundo nos filtros ascendentes a cada 8h. Com base em trabalhos desenvolvidos com a água estudada, verificou-se que a taxa de filtração dos filtros ascendentes deve ser de 180 a 240m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> e nos filtros descendentes de 280 a 320m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> Com essas taxas é possível a obtenção de carreiras de filtração com duração razoável e produção de água filtrada com qualidade que atenda ao padrão de potabilidade.

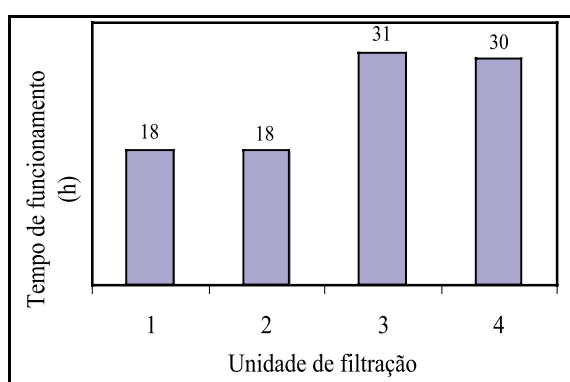


Figura 56 – Tempo de funcionamento (h) das unidades de filtração da instalação piloto de dupla filtração

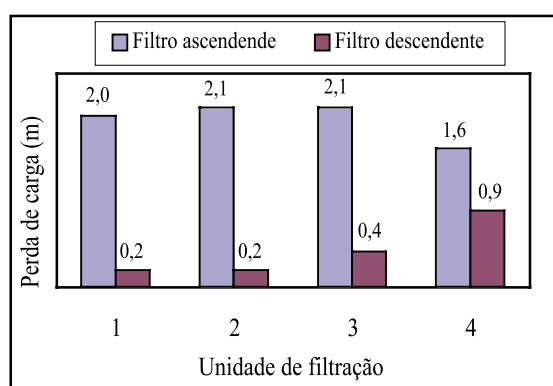


Figura 57 – Perda de carga (m) de encerramento das carreiras dos filtros ascendentes e descendentes

A turbidez remanescente dos efluentes dos filtros ascendentes durante todas as carreiras iniciais variaram em média de 0,40 a 0,55 uT e a cor aparente remanescente de 3 a 12 uH. Nos filtros descendentes que não foram submetidos a descarga de fundo intermediária, a turbidez remanescente foi de 0,40 a 0,50 uT na unidade sem intercloração e de 0,30 a 0,40 uT naquela com intercloração. A cor aparente remanescente nos respectivos filtros foi de 9 a 11 uH e 1 uH. No filtro com descarga de fundo intermediária sem intercloração a turbidez e a cor aparente remanescentes foram iguais a 0,40 uT e 1 uH, respectivamente. Nos filtros com descarga de fundo intermediária e com intercloração a turbidez remanescente foi de 0,35 a 0,40 uT e a cor aparente remanescente variou de 3 a 10 uH. O pH de coagulação esteve entre 7,3 e 7,5.

Foram obtidos valores de turbidez continuamente inferiores a 0,5 uT quando foi empregada a dosagem de 10 mg/l de HCA, 2 mg/l de polímero catiônico e 2 mg/l de cloro entre os filtros ascendente e descendente. Os resultados apresentados nas figuras 58 a 61 referem-se ao ensaio realizado em 2/8/2003, durante o qual as unidades de filtração F1 e F3 foram operadas sem pré-oxidação, ao passo que se fez a aplicação de 2,0 mg/l de cloro entre as unidades de escoamento ascendente e descendente dos filtros F2 e F4. A dosagem de HCA foi de 10 mg/l e de polímero catiônico 2,0 mg/l. As descargas de fundo

intermediárias (DFI) foram realizadas nas unidades de filtração ascendentes F3 e F4, com taxa média de 800 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d e duração de 30 s. Durante estas carreiras de filtração, a água bruta apresentou as seguintes características: turbidez (6,5 a 8,5 uT), cor aparente (86 a 100 uH), pH (7,31 a 7,61).

Os picos de turbidez que podem ser observados na figura 58 correspondem aos instantes em que foram efetuadas as DFI. Contudo, como mostrado na figura 59, as unidades de filtração descendente funcionaram como uma barreira sanitária, garantindo a produção de água que atendessem ao padrão de potabilidade durante toda a carreira de filtração. Os melhores resultados em termos de qualidade da água foram obtidos no conjunto em que se fez a intercloração.

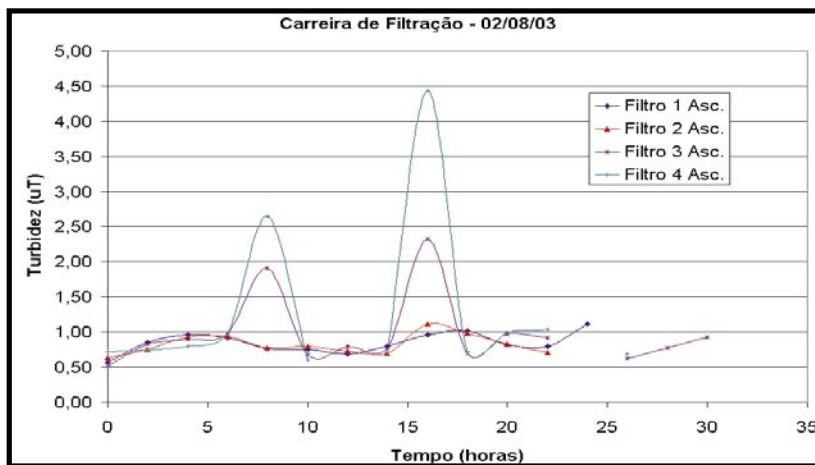


Figura 58 – Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 2/8/2003)

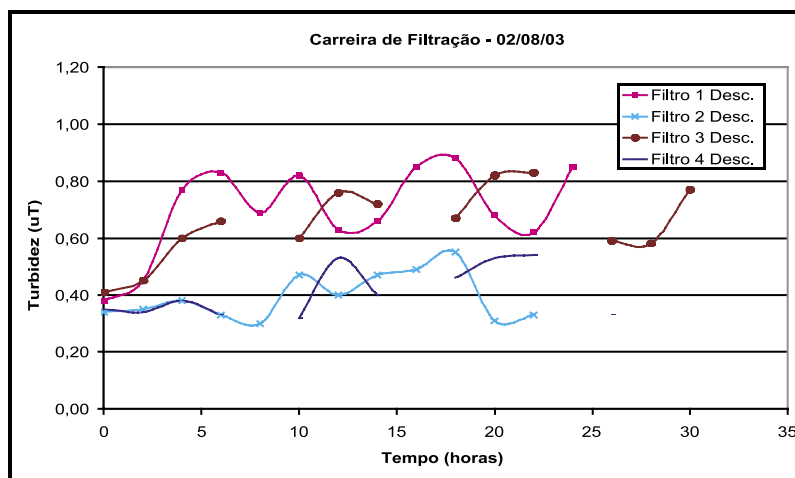


Figura 59 – Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 2/8/2003)



Na figura 60 pode-se observar a redução da perda de carga nos filtros F2 e F4 após as DFI dadas com 8, 16 e 24 h de funcionamento. À exceção das unidades de filtração ascendente com DFI, a redução da perda de carga no tempo deve ser atribuída a imprecisões na leitura da altura do líquido manométrico.

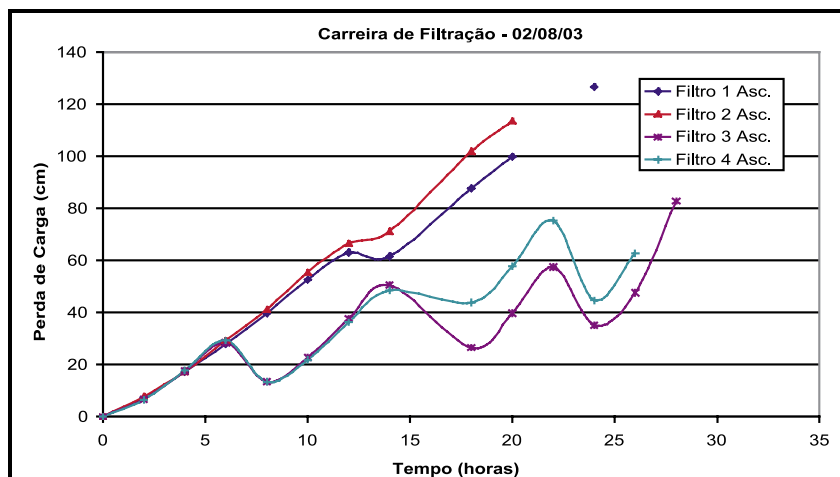


Figura 60 – Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 2/8/2003)

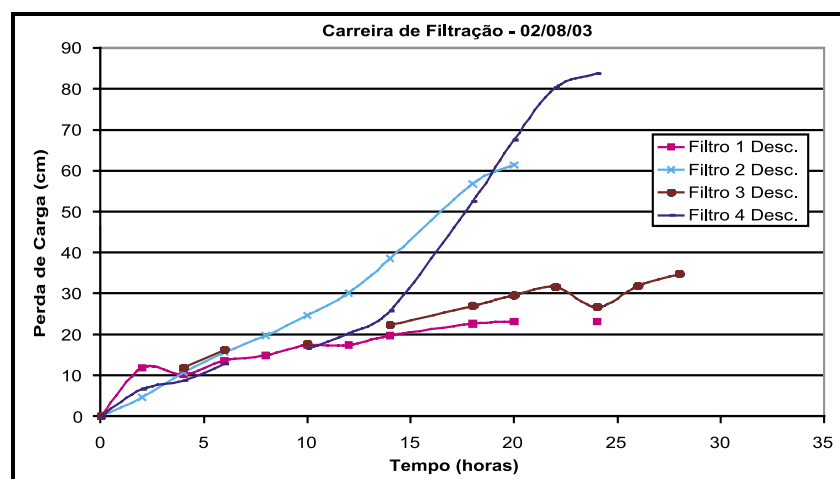


Figura 61 – Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 2/8/2003)

Embora tenham sido observados valores de turbidez que atendiam ao padrão de potabilidade, a comparação com resultados anteriores de ensaios realizados na ETA Gavião mostravam que, sob as mesmas condições operacionais, era possível obter valores de turbidez ainda menores. Tal fato exigiu a realização de novos experimentos para investigar a razão deste fato, tendo sido constatado que o ponto de aplicação do polímero influenciava a qualidade da água filtrada, assim como as características do próprio HCA, após a realização de ensaios com amostras de lotes diferentes. Nas figuras 62 a 65 tem-se a representação gráfica dos resultados dos ensaios realizados utilizando-se 10 mg/L de HCA e 1, 2, 3 e 4 mg/L de polímero catiônico nas unidades de filtração 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Neste

ensaio, realizado em 5/8/2003, não foram efetuadas DFI nem pré-cloração, objetivando-se avaliar se era possível prescindir da utilização de cloro no tratamento da água, uma vez que este oxidante pode levar à produção de subprodutos indesejados. O experimento durou apenas seis horas, uma vez que se tratava de ensaio exploratório.

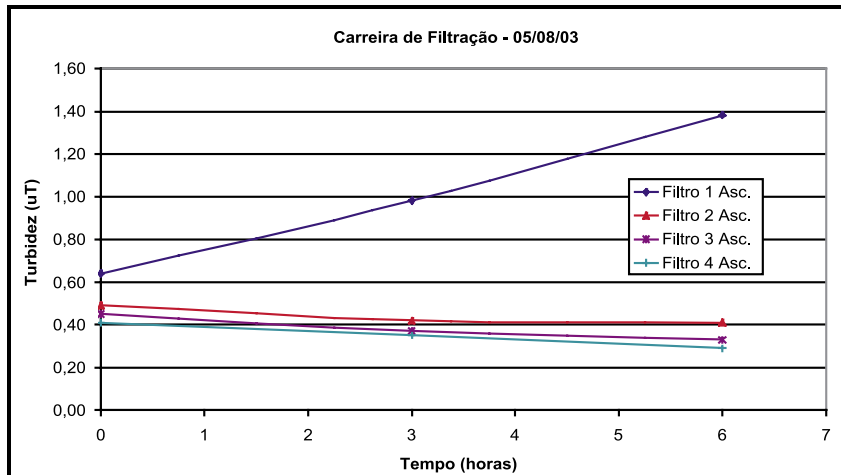


Figura 62 – Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 5/8/2003)

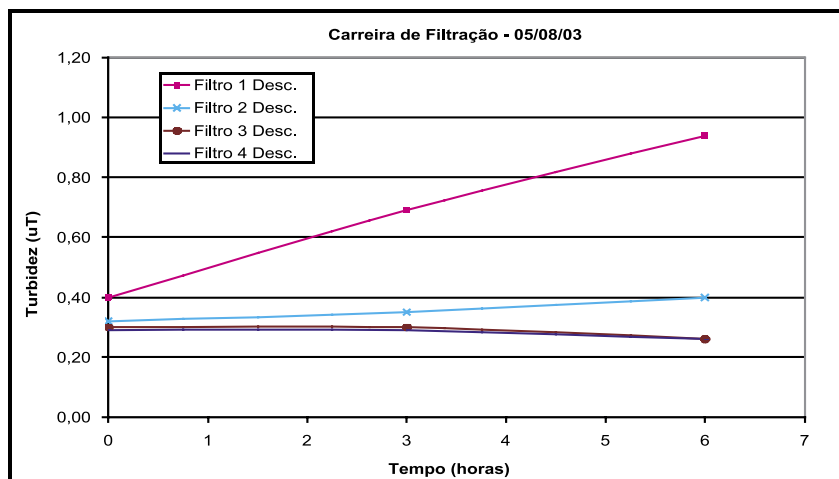


Figura 63 – Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 5/8/2003)

Os resultados mostraram que era possível obter água filtrada com turbidez inferior a 0,5 uT utilizando-se 10 mg/L de HCA com 2,0 mg/L de polímero catiônico, prescindindo-se da pré-oxidação, o que é vantajoso quando se pretende reduzir os subprodutos indesejados resultantes da cloração.

Comparando-se as figuras 64 e 65, observam-se perdas de carga relativamente baixas nas unidades de filtração descendentes, o que demonstra que a maior parte das impurezas estava sendo retida nos filtros anteriores. No ensaio do dia 5/8/2003, a água bruta apresentou as seguintes características: turbidez (6,4 a 7,1 uT), cor aparente (81 a 89 uH), pH (7,45 a 7,74), alcalinidade total (38 mg CaCO<sub>3</sub>/L) e oxigênio consumido (7,8 O<sub>2</sub> mg/L).

Nas figuras 66 a 69 tem-se a representação gráfica dos resultados do ensaio iniciado em 16/08/2003. Neste experimento, tinha-se como objetivo avaliar a possibilidade de se fazer o tratamento da água combinando-se o HCA e o polímero de modo a se reduzir o gasto global com estes produtos químicos. Utilizou-se a dosagem de 5,0 mg/L de HCA, 3,0 mg/L de polímero catiônico e 2,0 mg/L de cloro, este último aplicado no efluente das unidades de filtração ascendente F2 e F4. As DFI foram realizadas nos filtros F3 e F4 após 8 e 16 h de funcionamento. A carreira de filtração teve que ser encerrada após aproximadamente 18 h em decorrência de ter faltado energia elétrica na ETA Gavião, fato que coincidiu com o período em que estava se esgotando os 2,0 m de carga hidráulica disponível para retenção de impurezas na filtração ascendente, conforme mostrado na figura 68, em dois dos quatro filtros ascendentes. Caso o ensaio continuasse nas duas unidades de dupla filtração cuja perda de carga era inferior a 1,50 m, estima-se que a duração das carreiras de filtração nestas unidades teria resultado entre 35 e 50 h. Durante este ensaio a água bruta apresentou as seguintes características: turbidez (7,1 a 8,0), cor aparente (89 a 99), pH (7,44 a 7,71), alcalinidade total (45 mg CaCO<sub>3</sub>/L) e oxigênio consumido (8,4 mg O<sub>2</sub>/L). Observa-se na figura 67 a importância da intercloração para viabilizar a obtenção de água filtrada com menor turbidez (filtros F2 e F4). Contudo, o aumento da dosagem de polímero implicou elevação da perda de carga nas unidades de filtração ascendente, conforme mostrado na figura 66, indicando que o emprego de 3,0 mg/L de polímero não era adequado, em decorrência da redução da duração das carreiras de filtração.

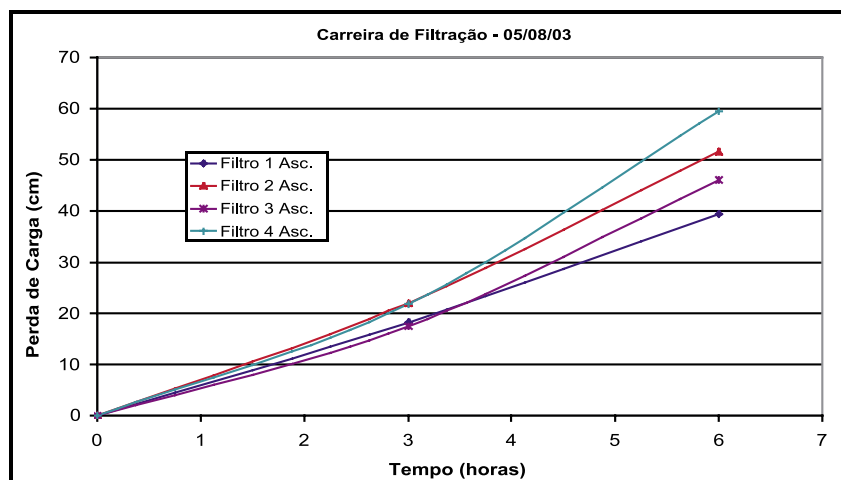


Figura 64 – Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 5/8/2003)

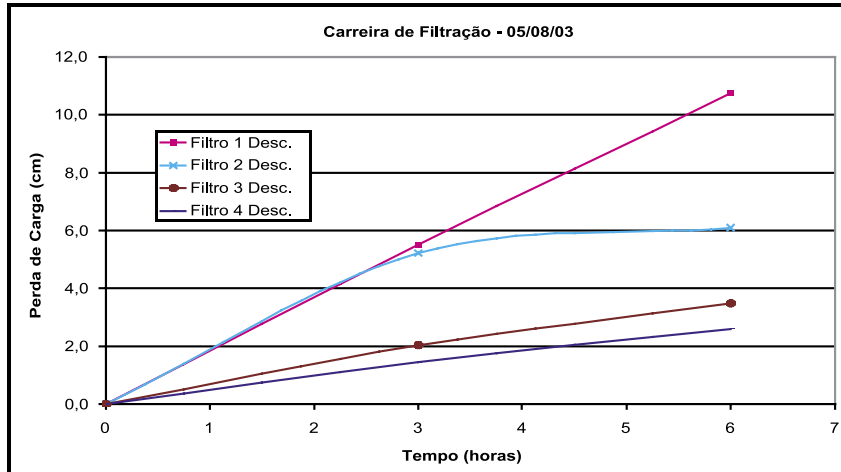


Figura 65 – Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 5/8/2003)

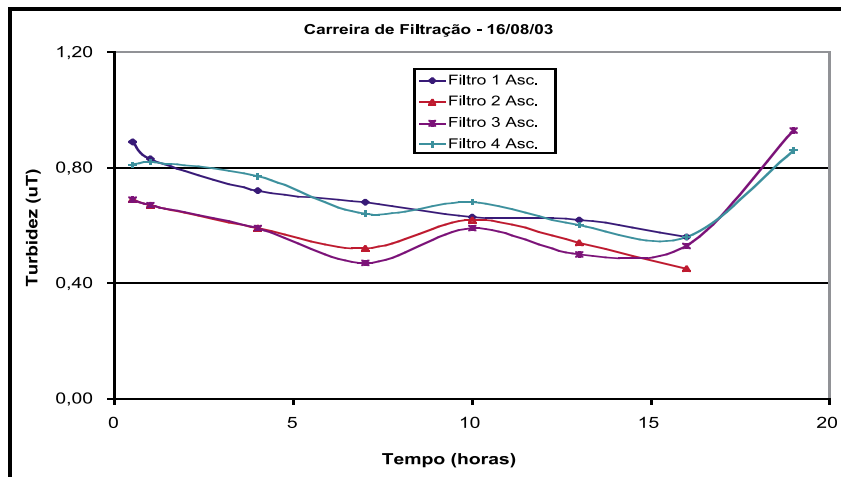


Figura 66 – Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003)

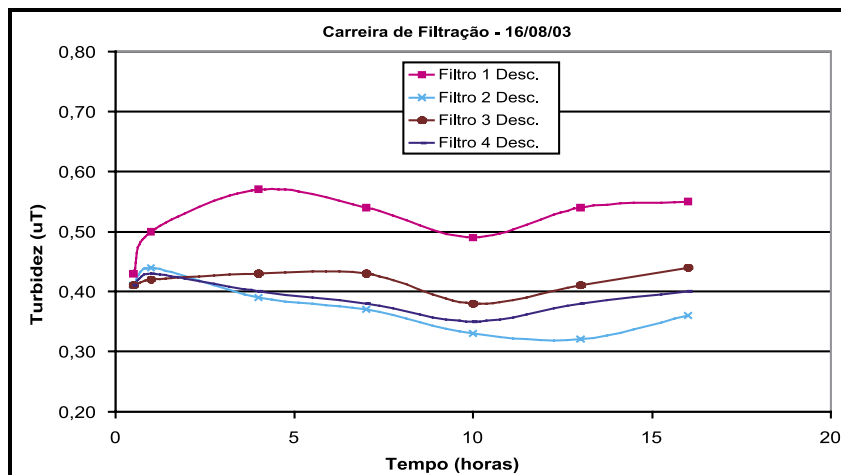


Figura 67 – Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003)

Nas figuras 70 a 73 estão representados os resultados de turbidez e perda de carga durante o ensaio realizado em 20/8/2003, com o emprego de 10 mg/L de HCA, 2,0 mg/L de polímero catiônico e feita a intercloração aplicando-se 2,0 mg/L de cloro nas unidades de filtração F2 e F4. As DFI foram realizadas em F3 e F4 após 8 e 16 h de funcionamento. Durante o experimento a água bruta apresentou as seguintes características: turbidez (6,8 a 13), cor aparente (92 a 156), pH (7,3 a 7,6), alcalinidade total (44 mg CaCO<sub>3</sub>/L) e oxigênio consumido (7,2 mg O<sub>2</sub>/L).

Dois fatos chamam a atenção no ensaio do dia 20/8/2003: i) a pequena recuperação de carga hidráulica após a DFI; ii) a elevada perda de carga nas unidades de filtração ascendente (Figura 72) em comparação ao ensaio do dia 2/8/2003 (figura 60), que foi realizado sob as mesmas condições operacionais. Enquanto em 2/8/2003 a perda de carga máxima após 25 h de operação era de aproximadamente 1,2 m, em 20/8/2003 esse valor foi atingido com menos de 12 h de funcionamento. Posteriormente, constatou-se que esse fato deveu-se ao desenvolvimento excessivo de algas na camada suporte da unidade de filtração ascendente. Ressalta-se, contudo, que no caso de ETA em escala real o mesmo não deverá ocorrer uma vez que os filtros não são construídos de material transparente, o qual facilita a penetração de luz e o desenvolvimento das algas, tal como na instalação-piloto. Destaca-se ainda que, após filtrar o efluente das unidades ascendentes em membrana de 0,45 µm, a turbidez resultante variou de 0,22 a 0,30 uT, o que indica que os valores apresentados na figura 71 devem ser ainda menores, levando-se em conta que o turbidímetro utilizado nos ensaios deve estar registrando uma turbidez residual que torna o valor lido maior que o valor real.

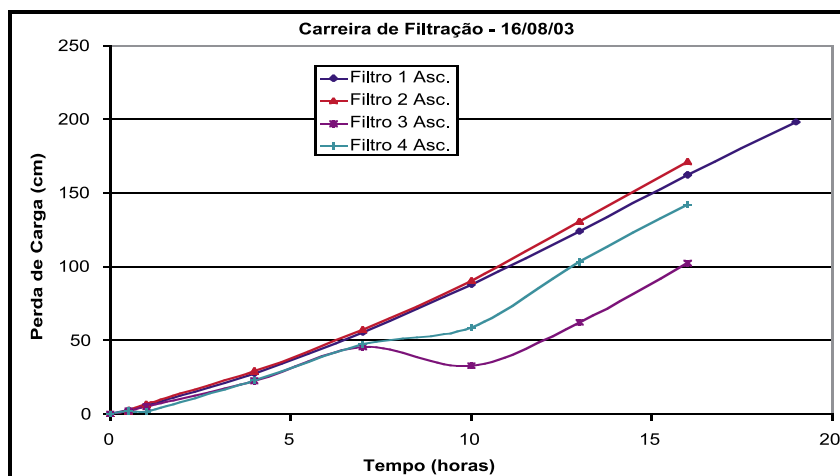


Figura 68 – Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 16/8/2003)

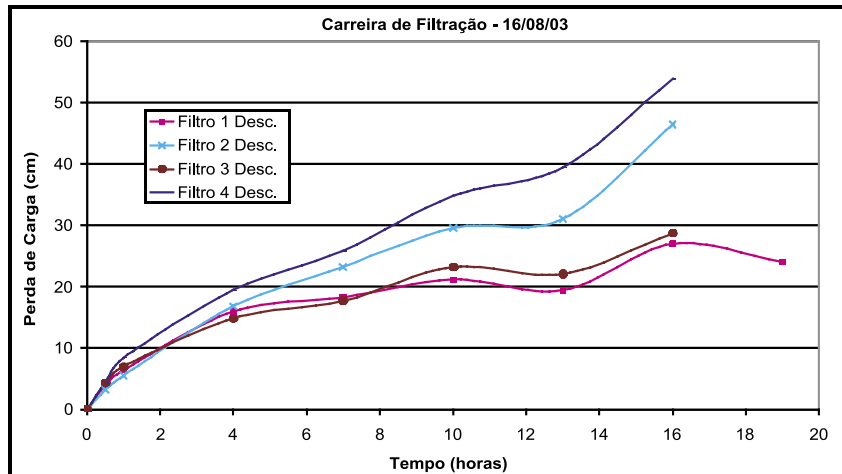


Figura 69 – Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 16/8/2003)

Embora tenham sido obtidos resultados satisfatórios em termos de remoção de turbidez da água estudada por meio da dupla filtração, foram realizados ensaios na instalação-piloto de flotofiltração, em conformidade com a proposta original da pesquisa. Nos ensaios de flotofiltração as carreiras foram encerradas com 3h de duração devido às limitações da instalação. A turbidez da água floculada, flotada e filtrada variaram de 4,5 a 7,0 uT; 1,7 a 1,4 uT e 0,3 a 0,4uT, respectivamente. Quanto à cor aparente remanescente para as mesmas amostras de água as variações foram de 39 a 70 uH, 10 a 17 uH e 4 a 7uH, respectivamente. O pH de floculação foi de 6,4 a 6,5. Após 30 min de operação da unidade de flotofiltração observou-se a produção de 1,5 cm de manta de lodo. Pelos ensaios de flotofiltração, mesmo com caráter apenas qualitativo, pode-se considerar a viabilidade de taxas de flotação entre 180 e 220m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> e taxa de recirculação de 10%. Apesar de a dosagem de coagulante ter sido relativamente alta, o residual de alumínio encontrado na água filtrada foi de 0,03mg Al/L. O valor máximo permitido na portaria que estabelece o padrão de potabilidade vigente no Brasil é de 0,2mg Al/L.

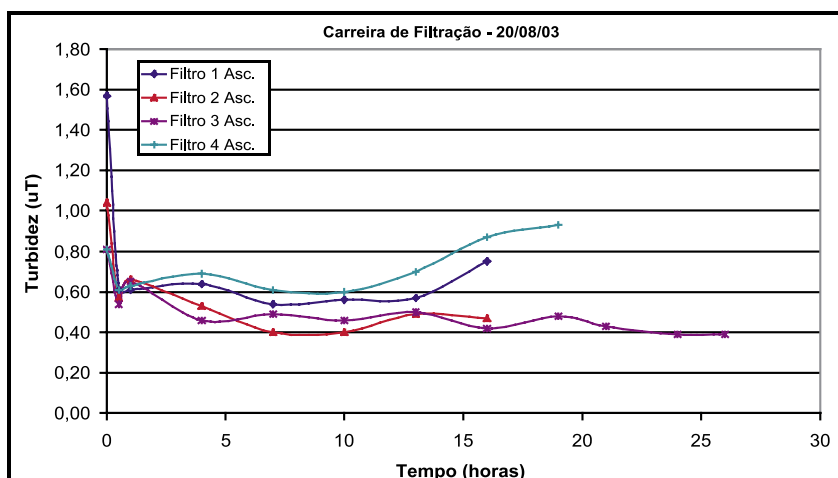


Figura 70 – Turbidez no efluente das unidades de filtração ascendente (ensaio 20/8/2003)

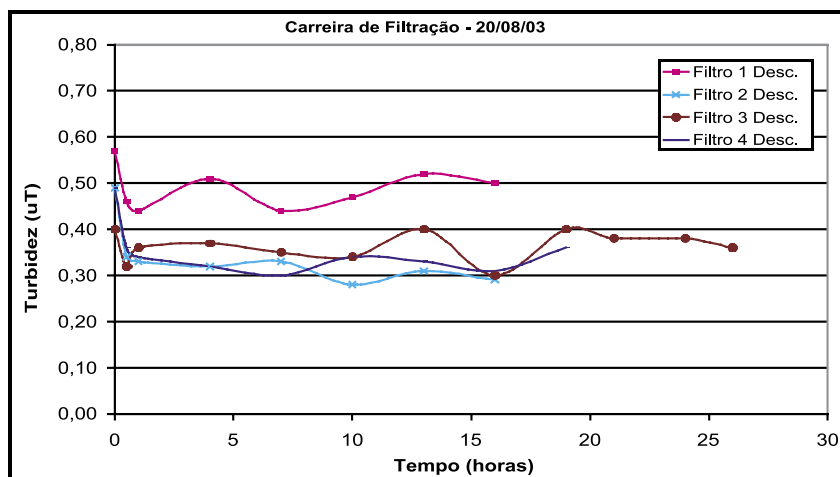


Figura 71 – Turbidez no efluente das unidades de filtração descendente (ensaio 20/8/2003)

Na tabela 30 constam os resultados da carreira de filtração realizada com 70 mg/L de sulfato de alumínio comercial; 0,4 mg/L de polímero FO4140 e taxa de recirculação de 10%. O polímero e o coagulante foram preparados à concentração de 0,01 e 2,0%, respectivamente. Na tabela 31 têm-se os resultados do ensaio realizado com a dosagem de 50 mg/L de sulfato de alumínio e mantendo-se as demais condições citadas anteriormente. Observa-se que nos dois casos obteve-se água filtrada com turbidez cujo valor atenderia ao padrão de potabilidade brasileiro, mas somente com a dosagem de 70 mg/L de sulfato de alumínio resultou turbidez inferior a 0,5 uT, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de bancada.

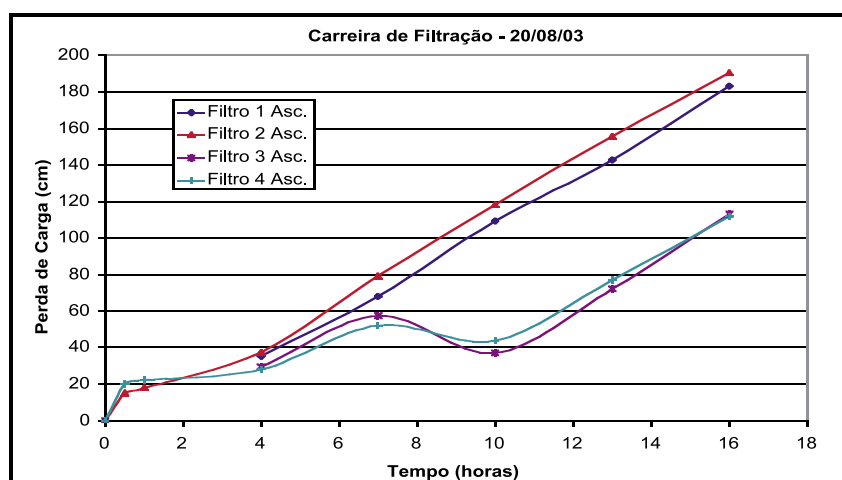


Figura 72 – Perda de carga nas unidades de filtração ascendente (ensaio 20/8/2003)

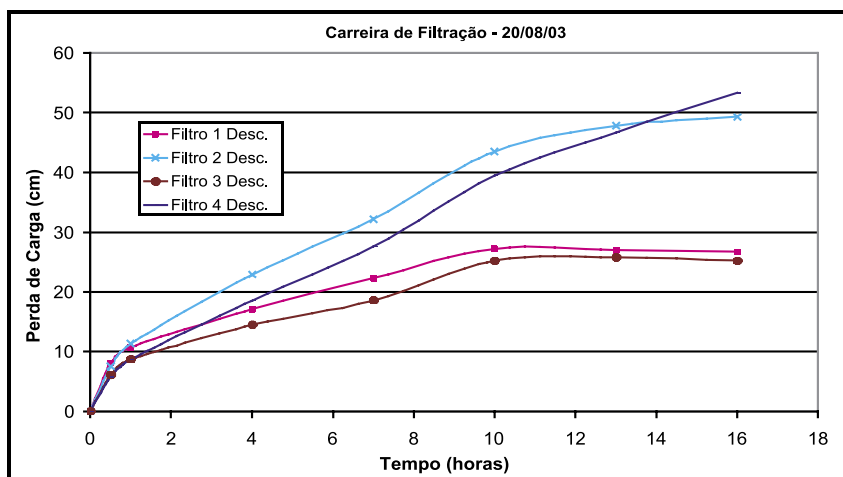


Figura 73 – Perda de carga nas unidades de filtração descendente (ensaio 20/8/2003)

Deve-se mencionar novamente a limitação deste ensaio decorrente de não ter sido feita a medida da perda de carga, o que impede o cálculo da produção efetiva de água. No ensaio referente à tabela 31 o residual de alumínio na água filtrada foi de 0,03 mg Al<sup>3+</sup>/L. Três horas após o início deste ensaio foram coletadas amostras para a identificação e contagem do fitoplâncton das águas bruta, flotada e filtrada e para quantificação de trihalometanos e ácidos haloacéticos, estes dois últimos para a água filtrada após adição de 5 mg/L de cloro com tempos de contato de 2 e 24 h, deixando-as à temperatura ambiente (27 a 28° C). Posteriormente, foi adicionado ácido ascórbico aos frascos que continham as amostras para determinação de trihalometanos e ácidos haloacéticos, preservando-as em refrigerador até que fossem enviadas para o laboratório da Unaerp, localizado em Ribeirão Preto, SP.

Tabela 30 – Ensaio na instalação-piloto de flotofiltração com 70 mg/L de SA comercial

Hora	Turbidez (uT)				Cor aparente (uH)				pH			
	AFloc	AFlot	Afilt	AB	AFloc	AFlot	Afilt	AB	AFloc	AFlot	Afilt	AB
0,5	4,47	1,69	0,41	7,12	39	10	4	-	6,41	6,30	6,31	7,64
1	4,88	1,62	0,36	-	49	13	4	-	6,50	6,49	6,62	-
2	6,01	1,59	0,28	-	62	17	6	-	6,59	6,50	6,59	-
3	7,05	1,36	0,32	7,34	70	16	7	101	6,44	6,49	-	7,52

Tabela 31 – Ensaio na instalação-piloto de flotofiltração com 50 mg/L de SA comercial

Hora	Turbidez (uT)			Cor aparente (uH)		pH		
	AFloc	AFlot	Afilt	AFloc	AFlot	AFloc	AFlot	Afilt
0,5	5,81	4,30	0,68	39	1	6,67	6,76	6,76
1	5,54	3,64	0,53	32	1	6,70	6,73	6,77



No ensaio realizado na instalação-piloto de dupla filtração no dia 20/8/2003, foram coletadas amostras do efluente dos filtros F3 e F4 (ascendente e descendente) para contagem e identificação do fitoplâncton, assim como para a determinação da concentração de trihalometanos e ácidos haloacéticos do efluente das unidades em que estava sendo praticada a intercloração. As mesmas análises e exames foram feitas em amostras coletadas na instalação-piloto de flotofiltração em ensaio realizado em 19/8/2003, conforme descrito anteriormente. Para a quantificação dos THM e HAA utilizou-se cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. A técnica utilizada na identificação e quantificação do fitoplâncton foi a mesma descrita no item 4.3. Embora a remoção de células de algas tenha sido superior a 99% nos dois sistemas de tratamento considerados (flotofiltração e dupla filtração), a concentração de células na água filtrada foi da ordem de 2.500 células/mL, valor que pode ser reduzido após a desinfecção final, mas com riscos de liberação de toxinas, se existem cepas potencialmente tóxicas, e de aumento da concentração de outros subprodutos indesejados da cloração. Embora não haja referência na Portaria nº 518/2004/MS sobre a quantidade máxima de células de algas na água filtrada, deve-se fazer um esforço no sentido de reduzi-las ao máximo, o que pode ser conseguido diminuindo-se o tamanho dos grãos das unidades de filtração descendente em relação ao que foi adotado nas instalações-piloto e melhorando-se as condições de coagulação. Destaca-se também que a concentração relativamente elevada de algas contribuiu para aumentar a concentração de HAA na água filtrada. Nas condições em que foram realizados os experimentos, a concentração total de HAA foi sempre superior ao 60 µg/L, valor máximo estabelecido nos Estados Unidos da América, atingindo valores superiores a 500µg/L. Merece ser destacado que os HAA não estão incluídos no padrão de potabilidade vigente no Brasil. Quanto à concentração de THM total, os valores foram inferiores ao limite máximo especificado na Portaria nº 518/2004/MS tanto no tratamento por dupla filtração quanto por flotofiltração. Os resultados das concentrações de THM e HAA encontram-se nas tabelas 32 a 39.

Tabela 32 – HAA no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 2h)

Ácidos haloacéticos		Concentração (µg/L)	
Ácido cloroacético	CAA	79,749	71,385
Ácido bromoacético	BAA	-	-
Ácido dicloroacético	DCAA	66,547	63,298
Ácido tricloroacético	TCAA	-	-
Ácido bromocloroacético	BCAA	112,658	97,858
Ácido bromodicloroacético	BDCAA	28,970	28,683
Ácido dibromoacético	BDAA	-	-
Ácido clorodibromoacético	CDBAA	62,618	55,509
Ácido tribromoacético	TBAA	-	-
Total		350,54	316,733

Tabela 33 – THM no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 2 h)

Trihalometanos	Concentração (µg/L)
Clorofórmio	19,47
Bromodiclorometano	0,71
Dibromoclorometano	-
Bromofórmio	-
Total	20,18

Tabela 34 – HAA no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 24h)

Ácidos haloacéticos		Resultados µg/L		
Ácido cloroacético	CAA	85,326	80,083	93,764
Ácido bromoacético	BAA	-	-	-
Ácido dicloroacético	DCAA	98,965	107,833	108,928
Ácido tricloroacético	TCAA	-	-	-
Ácido bromocloroacético	BCAA	138,391	191,505	186,856
Ácido bromodicloroacético	BDCAA	32,310	40,185	39,614
Ácido dibromoacético	DBAA	-	-	-
Ácido clorodibromoacético	CDBAA	61,536	65,804	70,234
Ácido tribromoacético	TBAA	-	64,289	60,691
Total		416,528	549,699	560,087

Tabela 35 – THM no efluente do filtro descendente 3 (tempo de contato 24 h)

Trihalometanos	Concentração (µg/L)
Clorofórmio	28,69
Bromodiclorometano	14,64
Dibromoclorometano	-
Bromofórmio	-
Total	43,33

Tabela 36 – HAA no efluente da unidade de flotofiltração (tempo de contato 2 h)

Ácidos haloacéticos		Concentração (µg/L)		
Ácido cloroacético	CAA	29,701	30,721	41,858
Ácido bromoacético	BAA	-	-	-
Ácido dicloroacético	DCAA	24,257	22,035	32,687
Ácido tricloroacético	TCAA	-	-	-
Ácido bromocloroacético	BCAA	29,281	24,423	33,948
Ácido bromodicloroacético	BDCAA	16,385	19,065	23,165
Ácido dibromoacético	DBAA	-	-	-
Ácido clorodibromoacético	CDBAA	46,996	49,475	53,103
Ácido tribromoacético	TBAA	-	-	-
Total		146,620	145,719	184,761

Tabela 37 – THM no efluente da unidade de flotofiltração (tempo de contato 2 h)

Trihalometanos	Concentração (µg/L)
Clorofórmio	6,79
Bromodiclorometano	9,03
Dibromoclorometano	5,06
Bromofórmio	-
Total	20,88

Tabela 38 – HAA no efluente do filtro descendente 4 (tempo de contato 2 h)

Ácidos haloacéticos		Concentração (µg/L)		
Ácido cloroacético	CAA	48,822	49,545	50,978
Ácido bromoacético	BAA			
Ácido dicloroacético	DCAA	56,948	51,556	47,527
Ácido tricloroacético	TCAA			
Ácido bromocloroacético	BCAA	54,898	49,779	45,714
Ácido bromodicloroacético	BDCAA	29,604	29,171	25,821
Ácido dibromoacético	DBAA			
Ácido clorodibromoacético	CDBAA	56,287	56,325	56,560
Ácido tribromoacético	TBAA			
Total		246,559	236,376	226,60

Tabela 39 – HAA no efluente do filtro descendente 4 (tempo de contato 24 h)

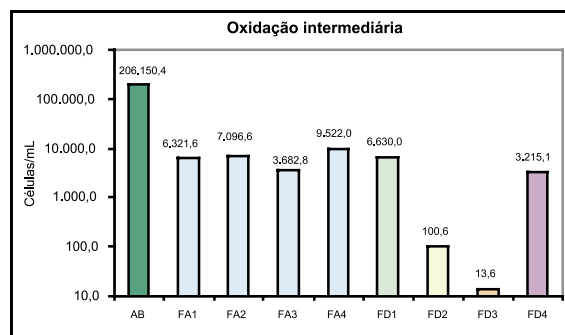
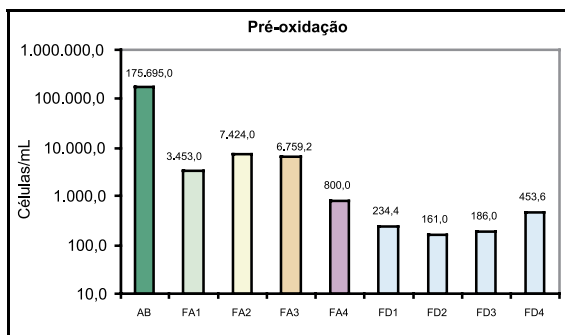
Ácidos haloacéticos		Concentração (µg/L)		
Ácido cloroacético	CAA	82,441	63,127	60,727
Ácido bromoacético	BAA	20,906	13,129	8,320
Ácido dicloroacético	DCAA	104,121	90,467	75,589
Ácido tricloroacético	TCAA	-	-	-
Ácido bromocloroacético	BCAA	159,051	135,945	60,554
Ácido bromodicloroacético	BDCAA	44,994	38,277	25,149
Ácido dibromoacético	DBAA	-	-	-
Ácido clorodibromoacético	CDBAA	85,707	67,797	69,434
Ácido tribromoacético	TBAA	-	-	-
Total		497,220	408,742	299,773

Na tabela 40 tem-se a estimativa de despesas relacionadas às tecnologias de tratamento consideradas nesta pesquisa: flotação e dupla filtração. Tendo em vista que ambas utilizam coagulação química e apresentam similaridade em diversos aspectos considerados no cotejo das alternativas, admitiu-se que a composição das equipes operacionais seria idêntica, razão pela qual deixou-se de considerar o custo de pessoal na análise em curso. Apesar do custo de implantação da tecnologia de dupla filtração ser maior que a flotação, a diferença estimada foi de apenas 6,4%, enquanto o custo da flotação chega a ser 34,5% superior para os demais parâmetros considerados no levantamento de custos. Tendo em vista estes aspectos e levando-se em consideração que ambas as tecnologias apresentaram desempenhos semelhantes em termos de qualidade da água final e considerando-se ainda os valores elevados de HAA obtidos, foram realizados novos experimentos visando otimizar as condições operacionais da dupla filtração.

Tabela 40 – Levantamento de despesas das tecnologias propostas

Parâmetros	Tecnologias	
	Dupla filtração	Flotação
Despesas com disposição de lodo (1000 R\$)	89,936	283,459
Energia elétrica anual (1000 R\$)	193,32	446,38
Custos de implantação total (1000 R\$)*	21,748	20,352
Despesas com produtos químicos (1000 R\$)**	1.341	1749

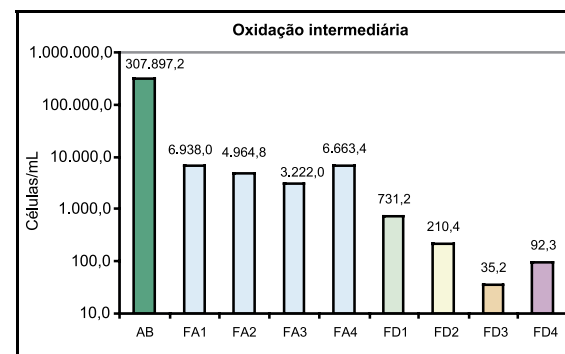
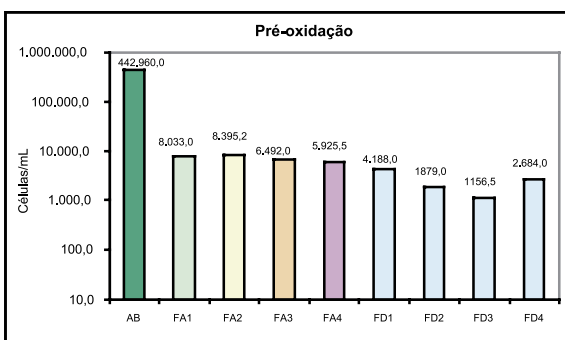
Nas figuras 74 a 79 são mostrados alguns resultados das carreiras de filtração realizadas alterando-se a dosagem e a natureza dos produtos químicos utilizados na coagulação e na pré-oxidação da água bruta.



A

B

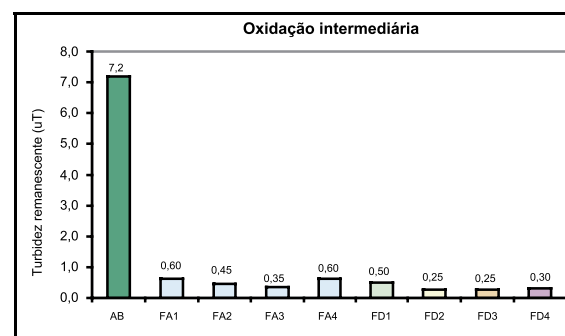
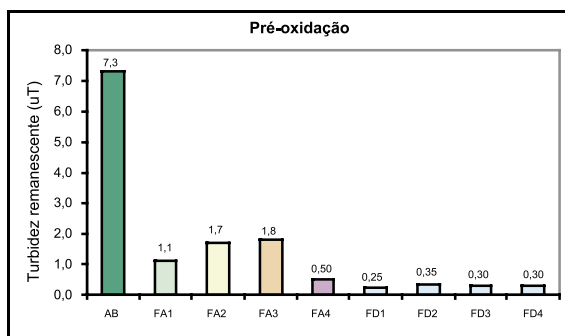
Figura 74 – Remoção de cianobactérias. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)



A

B

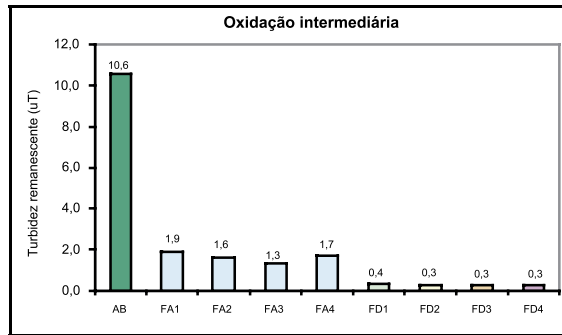
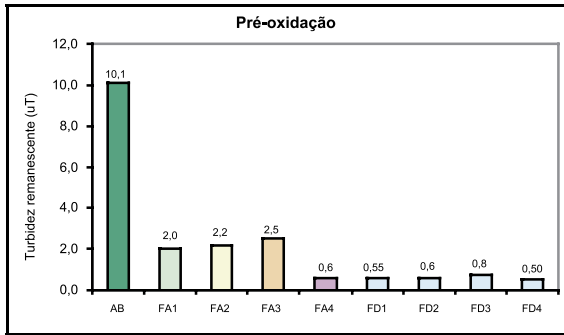
Figura 75 – Remoção de cianobactérias. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. A) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. B) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)



A

B

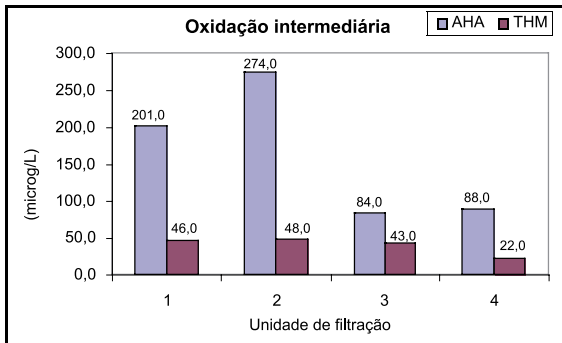
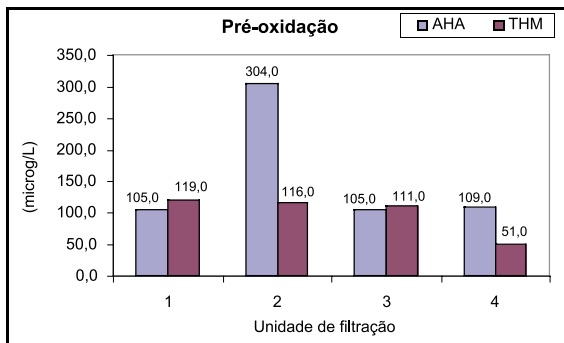
Figura 76 – Turbidez remanescente. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)



A

B

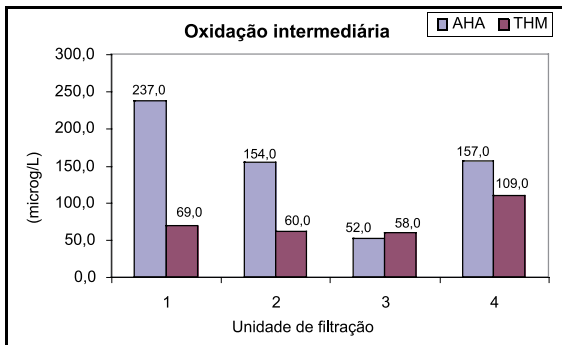
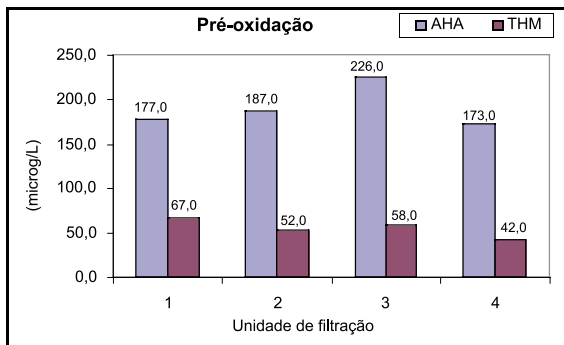
Figura 77 – Turbidez remanescente. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)



A

B

Figura 78 – Formação de AHA e THM. Coagulação com 20 e 1mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)



A

B

Figura 79 – Formação de AHA e THM. Coagulação com 25 e 0,5mg/L de PAC e polímero, respectivamente. a) Pré-oxidação (FA1 = sem oxidante, FA2 = cloro, FA3 = dióxido de cloro e FA4 = permanganato de potássio. b) Oxidação intermediária (FD1 = sem oxidante, FD2 = cloro, FD3 = dióxido de cloro e FD4 = permanganato de potássio)

A análise dos dados coletados durante o estudo permite concluir que cada oxidante atua diferentemente, mas que os três produtos estudados apresentam efeitos benéficos quanto à remoção de algas e de turbidez. Quanto à formação dos dois subprodutos organoclorados analisados, a ação dos oxidantes depende do ponto de aplicação e também da qualidade da água que recebe a dosagem.

Quando se aplica cloro antes do filtro ascendente, a formação de ácidos haloacéticos ocorre com maior intensidade. Isso pode ser explicado porque, neste caso, o cloro é adicionado quando todas as substâncias que podem reagir como precursoras da formação dos subprodutos ainda estão presentes na água. A melhoria que o cloro provoca quanto à remoção de turbidez e algas, o que pode diminuir a formação dos subprodutos quando for realizada a desinfecção final, não é suficiente para compensar a formação inicial dos subprodutos. Quando o cloro é aplicado entre os filtros não ocorre uma formação significativamente maior de subprodutos comparando-se com a não utilização de oxidante antes da desinfecção final, e são mantidos os benefícios quanto à maior remoção de turbidez e de células de algas.

A utilização de dióxido de cloro mostrou-se benéfica em todos os aspectos analisados, principalmente quando esse oxidante foi aplicado entre os filtros. O caso em que ocorreu uma elevada formação de ácidos haloacéticos com a utilização de dióxido de cloro pode ser explicado pelo fato de que no momento da coleta da amostra para aplicação da desinfecção final já estava ocorrendo transpasse de impurezas, como pode ser verificado pela turbidez da amostra coletada.

Quanto ao uso de permanganato de potássio, embora tenham sido observados efeitos benéficos quanto à remoção de algas, turbidez e precursores da formação de subprodutos da desinfecção, esses efeitos foram menos acentuados, provavelmente devido à pequena dosagem utilizada. A dosagem de apenas 0,25 mg/L foi escolhida para evitar que a perda de carga nos filtros ocorresse de forma muito rápida.

Estes resultados demonstram a importância da realização de investigação experimental para definir corretamente as dosagens e os tipos de produtos químicos utilizados no tratamento da água. Ressalta-se em especial a vantagem da dupla filtração pela possibilidade de se fazer a oxidação intermediária, quando uma parte significativa da MON já foi removida na unidade de filtração ascendente. Os valores relativamente baixos de turbidez no efluente final e a eficiência de remoção de células de cianobactérias na unidade de dupla filtração, aliado ao menor custo desta tecnologia em relação ao tratamento convencional e à flotação, indicam que ela apresenta potencial para ser aplicada no tratamento de águas de diversas localidades brasileiras, reduzindo-se custos em relação às tecnologias que usualmente vêm sendo empregadas no tratamento de águas com concentrações relativamente altas de MON que podem reagir com o cloro formando subprodutos indesejados.

## 5.7. Testes de toxicidade

Foram realizados dois testes *in vivo*, avaliando-se a toxicidade aguda do clorofórmio em larvas náuplio II de *Artemia salina* e seu potencial teratogênico no desenvolvimento embrionário do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*. No ensaio da toxicidade aguda utilizaram-se indivíduos de *Artemia salina* 24 horas após a eclosão, na fase de náuplio II. Esta é uma das fases em que o indivíduo se encontra mais sensível, pois o seu trato digestivo entra, pela primeira vez, em contato com o meio externo, já que a reserva alimentar do seu ovo já terá se esgotado. O clorofórmio foi incubado com os náuplios por 24 horas e não apresentou toxicidade significativa até concentrações tão altas quanto 0,1 g/L, apresentando DL50 igual a 1,22 g/L, representado na figura 80.

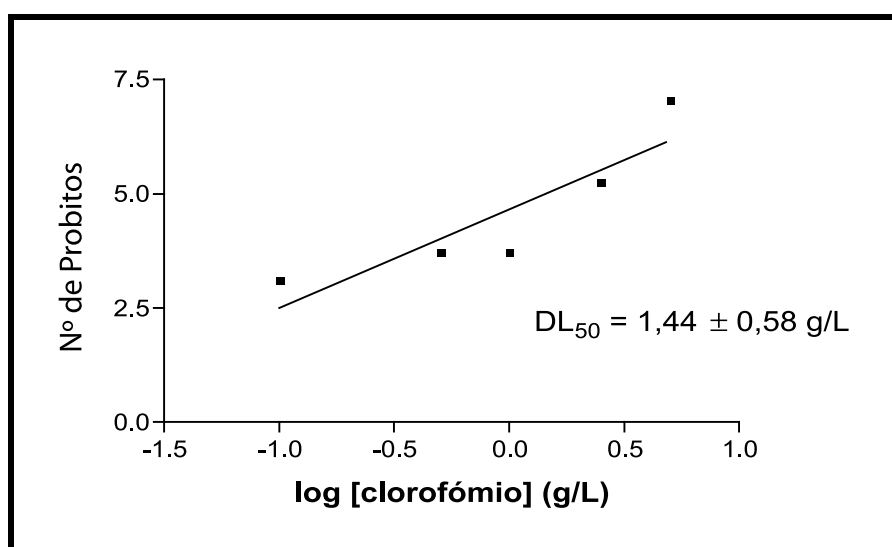


Figura 80 – Toxicidade aguda do clorofórmio determinada por meio do método dos probitos (Litchfield & Wilcoxon, 1949) utilizando náuplios de *Artemia salina*. A reta foi obtida por regressão linear utilizando o programa GraphPad Prism

O clorofórmio, em todas as doses utilizadas (0,00001 a 0,1 g/L) não causou alteração significativa no desenvolvimento embrionário do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*. No ensaio de citotoxicidade em linfócitos, o clorofórmio não demonstrou toxicidade significativa aos linfócitos, no sentido de não deter a proliferação celular, seja por um efeito citostático à cultura ou mesmo letal.

A quantidade de quebras de DNA, avaliada pelo teste do cometa, induzidas pelo clorofórmio nas doses de 0,01, 0,05 e 0,1 g/L está mostrada na figura 81. O clorofórmio foi capaz de induzir dano no DNA de linfócitos humanos (figura 82) em todas as doses testadas, doses estas onde não se observou atividade citotóxica significativa. Isso nos leva a crer que o clorofórmio encontra-se no perfil das drogas carcinogênicas, que causam alterações mutagênicas ao DNA sem induzir a morte celular, perpetuando para a progênie celular tais alterações. Também não foi verificada atividade hemolítica do clorofórmio, mesmo na concentração máxima testada (0,5 g/L).



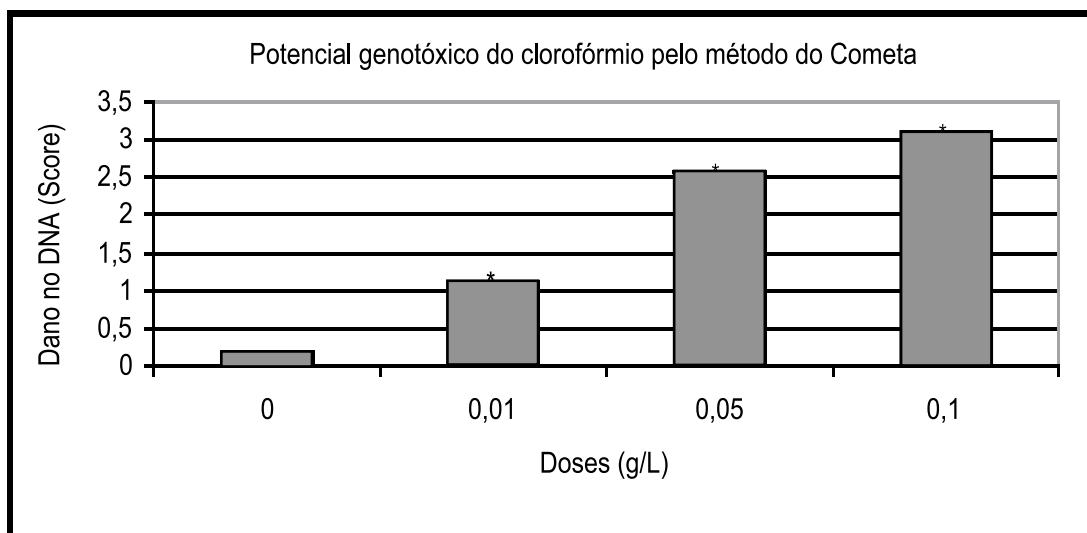


Figura 81 – Dano ao DNA de linfócitos humanos induzido pelo clorofórmio medido por meio do teste do Cometa. \*  $p < 0.05$ , ANOVA seguida de Newman-Keuls



A



B

Figura 82 – Análise do dano ao DNA de linfócitos humanos por meio do teste do cometa. Em A - Micrografia mostrando uma célula sem dano e em B – Micrografia mostrando aspecto de uma célula com dano correspondente ao escore 3

## 6. Conclusões

A partir dos resultados da investigação experimental descrita no item 4 (*Metodologia da Pesquisa*), incluindo o monitoramento da ocorrência de THM no sistema de distribuição de água da Região Metropolitana de Fortaleza, remoção de subprodutos da cloração, estudo da influência da biota algácea na qualidade da água bruta, relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton, remoção de precursores dos subprodutos da cloração e testes de toxicidade, concluiu-se que:

I. as concentrações de THM das amostras coletadas na rede de abastecimento da Região Metropolitana de Fortaleza estão próximas dos valores máximos permissíveis estabelecidos no padrão de potabilidade vigente no Brasil;

II. além do cloro utilizado na desinfecção da ETA Gavião, outro fator que contribui para a alta formação de subprodutos derivados da cloração é a elevada densidade fitoplanctônica no manancial que abastece a cidade, constituindo-se nos principais precursores destes subprodutos. Pela literatura, tem sido muito enfatizado que a classe dos THMs possui como principal precursor a fração da MON derivada da decomposição de vegetais superiores, representada principalmente por substâncias húmicas e fúlvicas, tendo sido demonstrado por alguns autores que a fração da MON correspondente à decomposição do fitoplâncton tem pouca influência sobre a formação destes compostos e supõe-se que esta fração esteja relacionada à formação de outros subprodutos. Por esta pesquisa, há fortes indícios de que as elevadas densidades de cianobactérias no Açude Gavião estejam influenciando diretamente na formação de HAAs antes que na formação de THMs;

III. outros fatores relacionados pela literatura que podem estar influenciando na formação dos HAAs, no açude Gavião, são: temperaturas altas, pH neutro a baixo e a presença de cloretos e brometos;

IV. os resultados obtidos na maioria das análises mostraram que a formação de THM aumentou com o tempo em que a água permaneceu na rede. Quanto maior a distância percorrida pela água na tubulação de abastecimento (tempo de contato), maior foi a formação de THM, o que está de acordo com os dados de literatura;

V. quanto à relação entre a formação de THM e o pH, constatou-se um comportamento semelhante ao descrito na revisão bibliográfica: a concentração de THM aumentou com a elevação do pH da água. Contudo, na relação entre a formação de THM e a temperatura houve divergência com os resultados relatados na literatura. Observou-se que a concentração de THM diminuiu com o aumento da temperatura da água na rede. Talvez tenha ocorrido a volatilização dos THM em função do aumento da temperatura, mas também deve ser considerada a hipótese de ocorrência de erro analítico ou erro na preservação e coleta das amostras;

VI. o THM com maior potencial de formação na rede de abastecimento de água de Fortaleza foi o clorofórmio (54%), seguido do bromodiclorometano (33%) e do dibromoclorometano (13%). O bromofórmio não foi detectado em nenhuma das 31 amostras analisadas, corroborando com dados de Macêdo e Barra (2002) para percentuais de ocorrência dos THMs em águas superficiais brasileiras. Com relação aos HAAs, o principal componente, entre os que foram pesquisados para as águas do açude Gavião, foi o ácido bromocloroacético (30%), não havendo dados na literatura disponíveis para comparações. O clorofórmio e o bromodiclorometano representam risco potencial para a saúde humana, pois estão enquadrados no grupo 2B (Iarc), o qual inclui substâncias que possuem evidências inadequadas quanto à carcinogenicidade em humanos, mas suficientes para animais. Quanto ao ácido bromocloroacético, os dados disponíveis sobre toxicidade são muito mais limitados, porém estudos sobre mutagenicidade e genotoxicidade têm apresentado resultados positivos para este composto, segundo dados da Organização Mundial de Saúde;

VII. diante das concentrações de THM e HAAs encontradas nas análises, faz-se necessária à adoção de técnicas de remoção e controle de subprodutos da cloração e de seus precursores na ETA Gavião. Em vista disso, a Companhia de Saneamento local realizou testes em escala real com um desinfetante alternativo, o dióxido de cloro. Os resultados obtidos mostraram que o uso deste oxidante na pré-oxidação possibilitou reduzir a concentração de THM, mas com aumento dos custos operacionais da ordem de R\$ 130 mil mensais;

VIII. nos ensaios realizados em escala de laboratório, constatou-se que a aeração é um processo viável de remoção de THM e que os compostos individuais apresentam volatilidade diferenciada. Foi possível reduzir a concentração de TTHM de valores da ordem de 100µg/L a menos de 30µg/L em 30min, mesmo num sistema que apresentava baixa capacidade de transferência de massa. Espera-se a obtenção de resultados melhores adotando-se outros sistemas de aeração, tais como planos inclinados, bandejas perfuradas sobrepostas, cascatas formadas por plataformas, ar comprimido, torre de aeração forçada ou outros dispositivos que possam ser utilizados em escala real. Como a formação de THM envolve mecanismos complexos e depende de muitos fatores, podendo ocorrer em alguns minutos ou levar várias horas, recomenda-se que em cada caso seja feito um estudo para definir o local adequado para se instalar o sistema de aeração, que poderá ser colocado como primeira ou última etapa do tratamento da água ou mesmo nos reservatórios, dependendo das especificidades locais, tais como: carga hidráulica disponível; local onde é feita a pré-cloração; e significância da perda de cloro residual livre após a desinfecção;

IX. há indicações na literatura de que os riscos tóxicos dos THM não se devem apenas à absorção gastrointestinal pela ingestão de líquidos, mas que eles são magnificados por outras vias de absorção, como a inalação, devido à volatilidade dos THM, e através da pele, devido a sua lipossolubilidade. Assim, recomenda-se a realização de estudos toxicológicos para avaliar essas outras vias de absorção que podem, inclusive, conduzir a limites mais rigorosos se for considerada, por exemplo, a absorção que pode ocorrer durante os banhos;

X. como os THM individuais apresentam toxicidade diferenciada, recomenda-se que sejam realizadas pesquisas a fim de definir se há necessidade de estabelecer limites máximos para THM específicos, ao invés de regular-se apenas o total de trihalometanos, na legislação brasileira. Além disso, deve-se estudar a possibilidade de se incluir limite máximo para os ácidos haloacéticos na legislação brasileira, mesmo que apenas como classe abrangendo diversas espécies diferentes, dada a importância que estes compostos podem ter em nossas águas tão densamente povoadas por cianobactérias;

XI. com relação ao desenvolvimento massivo de cianobactérias no açude Gavião, o padrão sazonal verificado foi consequência direta do padrão de distribuição das chuvas na região. Durante o período chuvoso ocorreu carreamento da biomassa fitoplanctônica para jusante do açude, o que fez declinar suas densidades. Outra possível causa para este efeito é a rápida mudança de pH que ocorre durante eventos de pluviosidade, como foi verificado em coleta nictemeral. Nesta ocasião foi observado importante declínio da clorofila @ e incremento de feofitina, produto de degradação da primeira. Já durante o início do período seco, o fitoplâncton incrementa rapidamente devido ao grande aporte de nutrientes ocorrido no período de chuvas antecedente, tanto quanto pelas temperaturas mais altas e pela maior disponibilidade de luz no período seco;

XII. durante o período chuvoso ocorrem mudanças significativas na qualidade das águas do açude Gavião; entre elas: o declínio do fitoplâncton, a redução do pH (de levemente alcalino a levemente ácido); redução da condutividade e da salinidade; incremento dos níveis de ortofosfato, fósforo total, amônio e nitrito e redução nos níveis de nitrato e nitrogênio total. A qualidade das águas que chegam ao açude através do canal do Riachão, neste período, em grande parte define estas mudanças, tendo sido detectado neste estudo que esse canal é o principal ponto de aporte de nutrientes no açude. Visto que a qualidade das águas do açude Gavião se tem deteriorado em função da qualidade das águas que chegam através do canal do Riachão, programas de recuperação do açude devem levar em conta a contribuição da interligação das demais bacias que fazem parte do sistema de abastecimento da cidade de Fortaleza;

XIII. os ventos são um fator ambiental importante para a compreensão da variação da qualidade química e biológica das águas do açude Gavião. Durante o período seco, os ventos fortes e constantes propiciam a mescla e oxigenação de toda a coluna d'água. Várias conseqüências advêm deste fato: a) a oxidação total das fontes de nitrogênio a nitrato, o que aparentemente favorece o incremento de *P. agardhii*, mas faz conter o desenvolvimento de *C. raciborskii*, cuja principal fonte de N é o amônio, segundo dados de literatura; b) a manutenção da mescla da coluna d'água e, conseqüentemente, da turbidez do ambiente, os quais também são fatores que favorecem o desenvolvimento de *P. agardhii* que é tipicamente uma espécie de ambientes mesclados (Chorus e Bartram, 1999); c) a manutenção de um ambiente oxidante, o que inibe a liberação do fosfato a partir do sedimento e ainda promove sua sedimentação pela presença do íon férrico, embora a quantidade de fosfato precipitado dependa da quantidade de íon férrico existente (e este não foi mensurado, mas, segundo informações da companhia de saneamento estadual, os valores são relativamente altos). Ainda assim as concentrações de ortofosfato têm sido altas o suficiente para não limitar o crescimento fitoplanctônico e podem estar conferindo alguma vantagem à espécie dominante pelo excesso de fósforo em relação ao nitrogênio;

XIV. pela análise dos nutrientes, o fitoplâncton no açude Gavião está sendo limitado por nitrogênio, no período seco, período de maior crescimento do fitoplâncton. Corroborar para esta afirmação o fato de cerca de 80% dos tricomas de *C. raciborskii* apresentarem heterocito, estrutura especializada para a fixação de nitrogênio atmosférico, além da manutenção das densidades de *P. agardhii* quase invariáveis no período seco. Sendo assim, a dinâmica deste nutriente no açude deve ser estudada, podendo significar um ponto de controle da floração.

XV. a elaboração de um modelo matemático para prever a ocorrência de florações não se aplica no momento ao açude Gavião, uma vez que as florações neste açude são uma constante. Contudo, seria razoável propor modelos para prever que níveis de concentrações de nutrientes (especialmente N) se deve alcançar no açude para evitar tais ocorrências e qual a redução necessária deverá ser implementada dentro da bacia no sentido de reduzir os aportes. Entretanto, deve-se considerar a complexidade de um trabalho desta natureza que deveria contemplar as demais bacias à montante que, interligadas, contribuem de forma intermitente, e em um efeito cascata, para a qualidade das águas do açude Gavião, tendo em vista que foi constatado que pouca contribuição é dada pela sua própria bacia para a eutrofização do açude. Assim, este tema deve ser tratado em trabalhos futuros;

XVI. a realização de bioensaios não confirmou a presença de cianotoxinas a doses letais nas águas do açude Gavião. Contudo, apesar de não ter ocorrido morte devida a presença de cianotoxinas, os seguintes sintomas foram notados: isolamento, prostração dos animais e, nos últimos bioensaios, fezes escuras e amolecidas. Devido à pouca sensibilidade do método (Chorus e Bartram, 1999), é possível que a floração estivesse sendo tóxica a níveis subletais. Convém ressaltar que o efeito crônico de exposição a doses sub-letais foi relacionado por alguns estudos à maior incidência de câncer (Chorus e Bartram, 1999). A partir das análises por HPLC, cogita-se a produção de outra toxina, que não a microcistina, pela espécie *Planktothrix agardhii*, cuja toxicidade seja baixa. Com relação ao desenvolvimento de floração potencialmente tóxica no açude Gavião e as implicações para o abastecimento da cidade de Fortaleza, de acordo com a proposta dos níveis de alerta relacionados por Azevedo e Brandão (2003), que foram adaptados à realidade brasileira e estão de acordo com a Portaria nº 518/2004/MS, o manancial encontra-se no nível de alerta 2 que se caracteriza pela confirmação do estabelecimento de uma floração de cianobactérias causando problemas na qualidade da água. Neste nível, entre outras ações, recomenda-se: i) promover melhorias no processo de tratamento; ii) preparar-se para a possibilidade de ser necessária a disponibilização de uma fonte alternativa de água; iii) informar às autoridades da saúde pública sobre os riscos potenciais existentes. Deve ser salientado que a espécie de cianobactéria dominante nas águas do açude Gavião possui um fator agravante que é o de ser potencialmente tóxica, sendo altamente recomendado não se proceder a pré-cloração. No que se refere à formação dos subprodutos da cloração, certamente a MOA é um componente importante afetando sua produção no açude Gavião e uma eficiente remoção de células e MON é imprescindível, devendo-se, também por este motivo, evitar a pré-cloração;

XVII. apesar de a turbidez ser um parâmetro inespecífico, podendo ser influenciado por muitas variáveis, para as águas do açude Gavião, este parâmetro descreveu muito bem as variações dos organismos fitoplanctônicos, tendo sido encontrada forte correlação entre ambos ( $r=0,965$ ). Da relação encontrada, neste estudo, entre valores de turbidez e de densidades fitoplanctônicas, salienta-se que: i) nas poucas vezes em que se conseguiu valores de turbidez próximos a 0,5 uT nos ensaios realizados na instalação-piloto de filtração direta descendente, o número de células por mL de *P. agardhii* foi de cerca de 7.000, em média, valor ainda muito alto; ii) a espécie de cianobactéria dominante, *P. agardhii*, tem células muito finas e, por isso, são muito numerosas por tricoma, o que leva a densidades em números de células por mL muito altas. Por outro lado, valores de biovolume desta espécie também foram elevados: 0,8 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup> e 0,5 mm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>, em média, para valores de turbidez de até 1,0uT e próximos de 0,5uT, respectivamente. Para os valores de biovolume as restrições são menores, pois, estes levam em consideração as dimensões das células, sendo uma medida mais realista para descrever as condições de qualidade e potabilidade da água; iii) mesmo para valores de turbidez abaixo de 1,0 uT, a qualidade microbiológica da água não esteve assegurada, visto que foram encontradas, para valores de turbidez de menos de 1,0uT, densidades de cianobactérias de até 30.000 células por mL (acima do patamar no qual se exige verificação semanal de cianotoxinas na água bruta pela legislação brasileira), com valor médio de 16.900 células por mL para o total de cianobactérias e de 9.000 células por mL para *P. agardhii*. Sendo assim, quando a turbidez está fortemente influenciada pelas

densidades de cianobactérias, a água efluente pode não apresentar qualidade e potabilidade mesmo a valores de turbidez tão baixos quanto 0,5uT, exigindo alterações e melhorias no processo de tratamento para remoção mais eficiente de células;

XVIII. Os ensaios realizados demonstram que a FAD é uma metodologia eficiente no que diz respeito à remoção da turbidez em águas para o abastecimento humano. Sua aplicação, entretanto, pode ter variações razoáveis de eficiência quando há alteração em parâmetros como tipo de coagulante e auxiliares de coagulação. De acordo com os resultados obtidos, a FAD requer menores dosagens de coagulante quando associada com um auxiliar de floculação. Coloca-se o custo do processo de FAD como um fator desfavorável à sua utilização em larga escala. Por outro lado, as investigações experimentais em escala piloto na unidade de dupla filtração mostrou que ela possui grande potencial de aplicação em substituição à FAD, com menores custos e maior simplicidade, apresentando eficiência semelhante à da FAD para a água estudada;

XIX. Nos testes realizados, o clorofórmio mostrou toxicidade muito baixa nos bioensaios, considerando-se a DL50 em larvas de artêmia. Além disso, mesmo em concentrações relativamente elevadas não foram observados efeitos tóxicos sobre o desenvolvimento embriolarval do ouriço-do-mar. Vale ressaltar que estes comentários referem-se a testes de curta duração e que permitem apenas uma avaliação preliminar dos efeitos agudos ou sub-crônicos de poluentes, os mesmos não são bons indicadores da toxicidade crônica desses compostos, uma vez que o curto tempo de exposição pode mascarar os efeitos tóxicos durante um longo tempo de exposição. O efeito tóxico universalmente mais observado do clorofórmio é o dano da região centrilobular do fígado de animais testados e este composto tem sido classificado pelo IARC no grupo 2B, o qual inclui substâncias que possuem evidências inadequadas quanto à carcinogenicidade em humanos, mas suficientes para animais. Além disso, os testes foram realizados apenas com o clorofórmio, não envolvendo os demais subprodutos da cloração;

XX. com relação aos testes citotóxicos e mutagênicos, muitos agentes carcinogênicos humanos são genotóxicos, mas nem todos agentes genotóxicos se mostram carcinogênicos. Isso se deve ao fato de a lesão ao material genético não afetar a atividade normal celular ou induzir a morte celular, não evoluindo para uma neoplasia. A literatura refere que o clorofórmio não é mutagênico e que se apresenta como potente substância carcinogênica provavelmente pelo fato de que seu potencial citotóxico estimularia a proliferação celular para repor as perdas e, dessa forma, aumentariam as taxas de mutações espontâneas não corrigidas pelo sistema de reparo do ciclo celular, levando a progressão tumoral. Entretanto, neste estudo, utilizando as metodologias de avaliação da citotoxicidade pelo MTT e genotoxicidade pelo teste do cometa, observou-se que o clorofórmio em doses não citotóxicas para linfócitos parece provocar alterações no DNA. Tais alterações possivelmente poderão ser transmitidas para a progênie, que, ao acumular mutações, poderia desencadear o processo de carcinogênese. Contudo, é importante salientar que investigações aprofundadas sobre o tema fugiriam ao escopo da presente pesquisa, faz-se a recomendação para trabalhos futuros, visto que nesta pesquisa fez-se apenas uma avaliação preliminar com apenas um dos THM (clorofórmio).



## 7. Recomendações para utilização dos resultados pela Funasa e indicativos de custos

Tendo em vista a utilização dos resultados obtidos nesta pesquisa pela **Funasa**, recomenda-se:

- a. avaliar a necessidade de inclusão dos ácidos haloacéticos no padrão de potabilidade vigente no Brasil e recomendar aos prestadores de serviços de saneamento que façam o monitoramento destes subprodutos quando no processo de tratamento de água for praticada a pré-oxidação, especialmente quando constatada concentração elevada de matéria orgânica na água bruta;
- b. avaliar a necessidade de incluir no padrão de potabilidade vigente no Brasil a concentração máxima de cianobactérias na água filtrada, visto que os resultados obtidos demonstram que pode haver quantidade excessiva de cianobactérias potencialmente tóxicas mesmo com valores de turbidez inferiores a 0,5 uT;
- c. avaliar a conveniência de se alterar de 0,1 mg/L para 100 µg/L o limite máximo de trialometano total especificado na Portaria nº 518/2004/MS, visto que no primeiro caso (0,1 mg/L) pode-se aceitar até 149 µg/L de trialometanos, valor superior ao admitido em diversos países;
- d. promover cursos de atualização dos profissionais responsáveis pelos sistemas de tratamento e abastecimento de água, com enfoque nos riscos sanitários e nas técnicas destinadas à atenuação dos problemas relacionados aos subprodutos da cloração, assim como cursos para capacitar maior número de profissionais habilitados a realizar estudos de tratabilidade de águas destinadas ao consumo humano, tendo em vista a importância da seleção correta dos produtos químicos utilizados no tratamento da água, e suas respectivas dosagens, para atenuar a formação de subprodutos indesejados da cloração;
- e. incentivar a capacitação de laboratórios brasileiros para quantificar trialometanos e ácidos haloacéticos nas águas de consumo humano;
- f. incentivar pesquisas destinadas a avaliar a toxicidade dos subprodutos da cloração, incluindo a realização de estudos epidemiológicos de longa duração.

Tendo em vista os resultados obtidos na remoção de trialometanos por aeração, em escala de bancada, e considerando-se o caráter inovador, baixo custo e a facilidade de operação, implantação, operação e manutenção que esta técnica aparenta apresentar, é altamente desejável o desenvolvimento de um trabalho destinado a testá-la em estações de tratamento de água em escala real. O custo relativo a este trabalho é de difícil estimativa, pois dependerá do porte da estação, do tipo de dispositivo que será utilizado na aeração e da existência de laboratórios locais credenciados para quantificar a concentração de trialometanos. Idealmente, o trabalho deve ser realizado com o apoio de uma prestadora de serviços de saneamento (municipal ou estadual) que se interessar pelo desenvolvimento da técnica e assumir os custos correspondentes. Nesse sentido, havendo interesse da **Funasa**,

o coordenador desta pesquisa se dispõe a realizar seminários gratuitamente para empresas prestadoras de serviços de saneamento, com o objetivo de divulgar os resultados obtidos neste trabalho e instruir profissionais da área de tratamento de água sobre os potenciais fatores de risco à saúde humana decorrentes da presença de subprodutos da cloração e sobre técnicas destinadas a reduzir a concentração desses subprodutos.

Cabe destacar a importância desta pesquisa ao colaborar para que se iniciasse, na Universidade Federal do Ceará, estudos relacionados ao tratamento de água para consumo humano, o que até então não vinha sendo feito naquela Universidade. Em geral, as pesquisas relacionadas a este tema concentram-se nas instituições localizadas nas regiões Sul e Sudeste do País.

Para realizar este trabalho, estiveram envolvidos professores da Universidade Federal do Ceará, profissionais da companhia estadual de saneamento e estudantes de graduação e de pós-graduação de diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico.

## 8. Referências bibliográficas

ANAGNOSTIDIS, Konstantinus; KOMÁREK, Jirí. Modern approach to the classification system of cyanophytes. 3: Oscillatoriales. **Algological Studies**. v. 50-53, p. 327-472, março de 1988.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18ª edição. Washington: American Public Health Association. 1992.

AVELINO, Francimeyre Freire (2003). **Ensaio de bancada para avaliar a influência do tipo de coagulante e das condições de mistura rápida na qualidade da água filtrada visando a filtração direta**. Fortaleza, 2003. 39p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará.

AVELINO, Francimeyre Freire; Nunes, Luiza M. S.; Rebouças, G. P.; Pádua, Valter Lúcio. Influência da concentração do coagulante e da qualidade do solvente na coagulação visando o tratamento de água por filtração direta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2003. 1 CD-ROM.

AZEVEDO, Sandra Maria F.O.; BRANDÃO, Célia Cristina S.B. (eds.). **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, 2003. 56p.

AZEVEDO, Sandra Maria F.O. Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a saúde pública. **Medicina On Line**. v. 1, n. 3, p. 1-14. 1988.

BABBITT, Harold E.; DOLAND, James J.; CLEASBY, John L.. **Abastecimento de água**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda./Universidade de São Paulo, 1962, 592p.



BOCCELLI, D.L.; TRYBY, M. E.; UBER, J. G.; SUMMERS., R.S. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorine conditions. **Water Research**, v. 37, p. 2654-2666, 2003.

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 nº 518, 25 de março de 2004. **Lex**: Diário Oficial da União, Brasília, seção I, p 266, 26 de março de 2004.

CANTOR, K.P.; LYNCH, C.F.; HILDESHEIM, M.E.; DOSEMECI, M.; LUBIN, J.; ALAVANJA, M.; CRAUN, G. Drinking water source and chlorination byproducts. I. Risk of bladder cancer. **Epidemiology**, v. 9, p. 21-28, 1998.

CANTOR, K.P.; LYNCH, C.F.; HILDESHEIM, M.E.; DOSEMECI, M.; LUBIN, J.; ALAVANJA, M.; CRAUN, G. Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa. III. Risk of brain cancer. **Am. J. Epidemiol**, v. 150, p. 552-560, 1999.

CARMOUZE, Jean-Pierre. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos** – fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: ORSTOM/SBL/Edgard Blücher Ltda./FAPESP, 1994. 254p.

CETESB. Água do mar – Teste de toxicidade crônica de curta duração com *Lytechinus variegatus*, Lamarck, 1816. (Echinodermata, Echinoidea). **Norma Técnica L5.250**. São Paulo, CETESB, 1992.

CHEN, Y. M.; LIU, J. C.; JU, Y. Flotation removal of algae from water. **Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces**, v. 12, p. 49-55, 1998.

CHO, D.H.; KONG, S.H.; OH, S.G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. **Water Research**, v.37, p.402-408, 2003.

CHORUS, Ingrid; BARTRAM, Jaime. **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London: E & FN Spon, 1999. 416p.

CHORUS, Ingrid. Algal metabolites and water quality: toxins, allergens, and taste-and-odor-substances. **International Journal of Limnology** - Memorie dell' Instituto Italiano di Idrobiologia. v. 52, p. 252-280, 1992.

DI BERNARDO, Luís. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 140p.

DI BERNARDO, Luís. (coordenador). **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES / RiMa, 2003.

DI BERNARDO, L. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Volume 2. ABES. Rio de Janeiro, 1993.

DI BERNARDO, Luís; DI BERNARDO, Angela e CENTRURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RIMA, 2002.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. (Eds.). **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 19th edition. A.P.H.A./A.W.W.A./W.E.F., 1995.

FAWELI, J. Risk Assessment Case Study – Chloroform and Related Substances. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. S91-S95, 2000.

FERREIRA, Andrea Cristina S.; MOTA FILHO, Carlos Rossas; PÁDUA, Valter Lúcio. Relação entre turbidez e contagem do fitoplâncton na avaliação da qualidade da água para consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2003. 1 CD-ROM.

FIGUEIREDO, R. F.; PARDO, S. D. A.; CORAUCCI FILHO, B. Fatores que influenciam a formação de trihalometanos em águas de abastecimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 1999. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999. 1 CD-ROM.

HALLEGRAEFF, G.M.; ANDERSON, D.M.; CEMBELLA, A.D.; ENEVOLDSEN, H.O.(Eds.). **Manual on Harmful Marine Microalgae** - IOC Manuals and Guides, nº 33. UNESCO, 1995. 553p.

HILDESHEIM, M.E., CANTOR, K.P., LYNCH, C.F., DOSEMEDI, M., LUBIN, J., ALAVANJA, M.; CRAUN, G.. Drinking water source and chlorination byproducts. II. Risk of colon and rectal cancers. **Epidemiology**, v. 9, p. 29-35, 1998.

HUANG, C.; PAN, J. R.; CHEN, S.; CHUNG, Y. Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces - A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 147, p. 359-364, 1999.

HUIXIAN, Z.; SHENG, Y.; XU, X.; OUYONG, X. Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: empirical models. **Water Research**, v. 31, n. 6, p. 1536-1541, 1997.

HUSZAR, Vera Lúcia M.; SILVA, Lúcia Helena S.; MARINHO, Marcelo; DOMINGOS, Patrícia; SANT'ANNA, Célia Leite. Cyanoprokariote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. **Hydrobiology**, v. 424, p. 67-77, 2000.

ISAAC, R.L. Controle de trihalometanos em sistemas de abastecimento: remoção por adsorção em coluna de carvão ativado granular em estação de tratamento de água. São Paulo, 1993. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JANSSENS, J.G.; BUEKENS, A. Assessment of process selection for particle removal in surface water treatment. **J. Water. SAT – Aqua**, v. 42, n. 5, p. 279-288, 1993.

KENEFICK, S.L.; HRUDEY, S.E.; PREPAS, E.E.; MOTKOSKY, N.; PETERSON, H.G. Odorous substances and cyanobacterial toxins in prairie drinking water sources. **Wat. Sci.Tech.**, v. 2, p. 147-154, 1992.

KOMÁREK, Jirí; ANAGNOSTIDIS, Konstantinus. Modern approach to the classification system of cyanophytes 2: Nostocales. **Algological Studies**, v. 56, p. 247-345, 1986.

KOMÁREK, Jirí; ANAGNOSTIDIS, Konstantinus. Modern approach to the classification system of cyanophytes 4: Chroococcales. **Algological Studies**. v. 43, p. 157-226, 1999.

KROMBERG, L. Water treatment practice and the formation of genotoxic chlorohydroxyfuranones. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, n. 9, p. 31-36, 1999.

LATHI, K. Cyanobacterial hepatotoxins and drinking water supplies – aspects of monitoring and potential health risks. **Monographs of The Boreal Environmental Research.**, v. 4, p. 1-41, 1997.

LITCHFIELD, J.T.; WILCOXON, F. A simplified method of evaluating dose-effect experiments. **J. Pharm. Exp. Ther.**, v. 95, p. 99-113, 1949.

MACÊDO, J.A.B.; BARRA, M.M. 2002. Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 5, 2002, Vitória – ES. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2002.

MASTROTI, R. R. Toxicidade e biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar. São Paulo, 1997. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

MATTOS, S.N.; ALTAFIN, I.G.; FREITAS, H.J.; CAVALCANTI, C.G.B.; ALVES V.R.E. Lake Paranoá, Brasília, Brazil: Integrated Management Plan for its Restoration. **Water Poll. Res. J. Canadá.** v. 27, n. 2, p. 271-286, 1992.

MORRIS, R.D.; AUDET, A.M.; ANGELILLO, I.F.; CHALMERS, T.C.; MOSTELLER, F. Chlorination by-products and cancer: A meta-analysis. **Am. J. Public Health**, v. 82, p. 955-962, 1992.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **J Immunol Methods**, v. 16, p. 55-63, 1983.

AZEVEDO NETTO, J. M. (coordenador). Considerações gerais sobre projetos de tratamento de água. In: **Técnicas de abastecimento e tratamento de água**. v. 2. São Paulo: CETESB, 1987.

NUNES, Luiza M. S.; Avelino, Francimeyre Freire; Rebouças, G. P.; Pádua, Valter Lúcio. Influência da basicidade do hidroxiclreto de alumínio na filtração direta descendente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2003. 1 CD-ROM.

OECD. **Eutrofication: monitoring assessment and control**. Paris: Organization for Economic Cooperation and Development, 1982. 154p.

OKUN, D. A. From cholera to cancer to cryptosporidiosis. **Journal of Environmental engineering**, v.122, n.6, p.453-458, June 1996.

PÁDUA, Valter Lúcio; SALES, Manoel do Vale; FREIRE, Régis Espíndola. (2001). Influência do pré-tratamento químico no desempenho de unidades de flotação e de filtração direta descendente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, João Pessoa, Brasil. Set. 2001. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

PARANHOS R. **Alguns métodos para análise da água** – Cadernos Didáticos UFRJ, 19. Rio de Janeiro: UFRJ, 1996. 283p.

REBOUÇAS, G. P.; AVELINO, Francimeyre Freire; NUNES, Luiza M. S.; PÁDUA, Valter Lúcio. Utilização das técnicas de bancada para simular a qualidade da água em sistemas de filtração direta descendente. (Trabalho não publicado).

REBOUÇAS, G. P.; AVELINO, Francimeyre Freire; NUNES, Luiza M. S.; PÁDUA, Valter Lúcio. Utilização de filtros de bancada associados a instalação-piloto de escoamento contínuo para estudo da floculação visando a filtração direta descendente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2003. 1 CD-ROM.

REDFIELD, A. C. The biological control of chemical factors in the environment. **Amer. Sci.** v. 46, p. 205-221, 1958.

REYNOLDS, Colins S. Non-determinism to Probability, or N:P in the community ecology of phytoplankton. **Arch. Hidrobiol.** v. 146, n. 1, p. 23-35, 1999.

ROBERTS, Megan G.; SINGER, Philip C.; OBOLENSKY, Alexa. Comparing Total HAA and Total THM Concentrations Using ICR Data. **Jour. AWWA**, v. 94, n. 1, p. 103-114, 2002.

RODIER, J. **Analises de las Aguas**. Barcelona: Omega, 1990.

SALES, Manoel do Vale; DI BERNARDO, Luís; PÁDUA, Valter Lúcio; AVELINO, Francimeyre Freire; FERREIRA, Aandrea Cristina S.; PASCHOALATO, C. Estudo de tratabilidade para definição de parâmetros de dimensionamento de uma futura estação de tratamento de água para a região metropolitana de Fortaleza. (Trabalho não publicado).

SCHMIDT, W.; HAMBSCH, B.; PETZOLDT, H. Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 37, n. 2, p. 91-96, 1998.

SERVIÇOS DE ENGENHARIA CONSULTIVA S/C. LTDA. **Estudos de alternativas da ETA Oeste de Fortaleza**. . n. 2. São Paulo, 2003. 127 p.

SILVA, F. J. A.; NETO, J. W. S.; MOTA, F. S. B. e SANTOS, G. P. (2001). Descolorização de efluente de indústria têxtil utilizando coagulante natural (*Moringa Oleifera* e Quitosana). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, Set. de 2001, João Pessoa, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

SINGER, P.C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.

SINGH, N.P.; McCOY, M.T.; TICE, R.R.; SCHNEIDER, E.L. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. **Exp. Cell. Res.** v. 175, p. 184-191, 1988.

SPINELLI, V. A.; SENS, M. L.; FÁVERE, V. T. (2001). Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, Set. de 2001, João Pessoa, Brasil. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

TOMINAGA, M. Y; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-31, Ago, 1999.

VAHALA, R.; LÅNGVIK, V.-A.; LAUKKANEN, R. Controlling adsorbable organic halogens (AOX) and Trihalomethanes (THM) formation by ozonation and two-step granule activated carbon (GAC) filtration. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, n. 9, p. 249-256, 1999.

VALADE, M. T.; EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E.; DAHLQUIST, J.; HEDBERG, T. e AMATO, T. Particle removal by flotation and filtration: pretreatment effects. **Journal AWWA**, v. 88, n. 12, p. 35-47. Dec 1996.

**Capa e projeto gráfico do miolo**

Gláucia Elisabeth de Oliveira - Nemir/Codec/Ascom/Presi/**Funasa**

**Revisão ortográfica e gramatical**

Waldir Rodrigues Pereira - Nemir/Codec/Ascom/Presi/**Funasa**

Olinda Myrtes Bayma Sousa Melo - Nemir/Codec/Ascom/Presi/**Funasa**

**Diagramação**

Maria Célia de Souza - Nemir/Codec/Ascom/Presi/**Funasa**

**Normalização bibliográfica**

Raquel Machado Santos - Comub/Ascom/Presi/**Funasa**

