



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VILSON GOMES DA ASSUNÇÃO JÚNIOR

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA
CLORAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS COM
MICROALGAS POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO**

Londrina
2018

VILSON GOMES DA ASSUNÇÃO JÚNIOR

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA
CLORAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS COM
MICROALGAS POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Assunção Júnior, Vilson Gomes da.

Remoção de precursores de subprodutos da cloração no tratamento de águas com microalgas por ciclo completo e adsorção em carvão ativado / Vilson Gomes da Assunção Júnior. - Londrina, 2018.

120 f. : il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Trihalometanos. 2. Ácidos Haloacéticos. 3. Microcystis sp. 4. Chlorella vulgaris. I. Kuroda, Emília Kiyomi. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

VILSON GOMES DA ASSUNÇÃO JÚNIOR

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO
NO TRATAMENTO DE ÁGUAS COM MICROALGAS POR CICLO
COMPLETO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Andrea Sartori Jabur
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Profa. Dra. Elisa Yoko Hirooka
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 03 de maio de 2018.

Dedico este trabalho à minha mãe,
Viviane Lara, por me ensinar a lutar
diante de todas as adversidades.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser minha luz, refúgio e fortaleza; fonte de sabedoria, conhecimento e felicidade!

À minha orientadora Dra. Emília Kiyomi Kuroda pelos valiosos ensinamentos técnicos, conselhos, incentivo, determinação, dedicação, amizade e carinho. Eu jamais teria alcançado meus objetivos sem seu exemplo e ajuda. Muito obrigado!

A Thaís Melo, Sarah Jurkevicz e Mariane Cardoso, por compartilharem do delineamento experimental deste trabalho. A Amanda Francisco, Bárbara Fornaciari, Cássia Takabayashi, Emily Assunção, Letícia Furuta e Mariane Cardoso pela ajuda e dedicação para o desenvolvimento deste trabalho, muitas vezes em períodos de férias e descanso. Aos amigos de cromatografia - Ana Felício, Cássia Takabayashi, Jurandir Pinto, e Tiago Madeira pelo treinamento, auxílio na solução de problemas e na implementação dos métodos cromatográficos.

À profa. Dra. Inessa Lacativa Bagatini e ao Prof. Dr. Ken-ichi Harada, pela doação das cepas de *Chlorella vulgaris* e *Microcystis sp.* utilizadas neste trabalho. As profas. Dras. Cristina Paschoalato e Cassiana Montagner pelo auxílio, treinamento e ensinamentos sobre a implementação de métodos cromatográficos em CG e UPLC.

À profa. Dra. Elisa Hirooka pelas diversas oportunidades de desenvolvimento e treinamento concedidas; e por permitir o uso do Centro de Treinamento e Pesquisa em Segurança de Alimentos e Água para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, e à Companhia de Saneamento do Paraná – pelo auxílio logístico e permissão para a coleta de amostras.

Às professoras componentes da banca do exame de qualificação e defesa, Dras. Elisa Hirooka e Andrea Jabur, pelas dicas, sugestões, contribuições.

A minha família e aos meus amigos, que por diversas vezes reclamaram minha ausência, e mesmo contrariados, me motivaram a seguir em frente – prometo recompensá-los!

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

*Science by itself cannot advocate courses of human action,
but it can certainly illuminate the possible consequences of
alternative courses of action.*

Carl Sagan, 1996.

ASSUNÇÃO JÚNIOR, Vilson G. **Remoção de precursores de subprodutos da cloração no tratamento de águas com microalgas por ciclo completo e adsorção em carvão ativado**. 2018. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

O cloro é o agente oxidante mais utilizado no tratamento de águas para abastecimento, sua reação com a matéria orgânica natural das águas produz subprodutos de caráter citotóxico, mutagênico e carcinogênico. Dessa forma, a oxidação da matéria orgânica derivada de metabólitos de microalgas tem se tornado relevante, devido a seu extenso registro de ocorrências aliado à natureza hidrofílica e recalcitrante ao tratamento por ciclo completo, requerendo técnicas complementares para remoção satisfatória. O trabalho avaliou a eficiência do tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP e granular - CAG para remoção de precursores de subprodutos da oxidação com cloro em águas contendo *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris*. Foi avaliada a formação de trihalometanos nas águas de abastecimento de Londrina pelo método de Potencial de Formação – PF, Condições Uniforme de Formação – UFC e Sistema de Distribuição Simulado; a contribuição de três frações de matéria orgânica: algal – MOA, algal suspensa – MOAS e algal dissolvida – MOAD na formação de AHA e THMs; e a eficiência do tratamento por coagulação-floculação-sedimentação – CFS e ciclo completo - CC associado ou não a adsorção em CAP e CAG na remoção de precursores de subprodutos, com avaliação de ecotoxicidade aguda em organismos-teste *Daphnia magna* e *Artemia salina*. Os resultados indicaram que, nas duas coletas realizadas as águas brutas, tratadas após a filtração, e tratadas após a cloração, provenientes da ETA Tibagi apresentaram formação de THMs superior à da ETA Cafezal, em todos os métodos de ensaio. Em relação a formação de subprodutos das frações de matéria orgânica algal, a MOAD representou entre 19,3 e 30,9% e a MOAS entre 32,5 e 64% do potencial de formação de SPOs da MOA, sendo que para a fração de MOA de *Microcystis* sp. apresentou formação específica superior para AHA e inferior para THM a *C. vulgaris*. Na seleção de carvões ativados para adsorção de MOAD de *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris* correlacionada à absorvância UV₂₅₄, o número de iodo – NI e o índice de azul de metileno – IAM apresentaram forte correlação com a redução de UV₂₅₄, sendo o IAM um melhor preditor da capacidade sortiva do carvão. Para realização dos experimentos de tratabilidade foram preparadas duas águas de estudo – AE-Ms e AE-Cv com densidade celular da ordem de 10⁶ cél mL⁻¹ de *M. sp.* e *C. vulgaris* respectivamente. As condições coagulação-floculação e sedimentação de maior eficiência foram obtidas para a dosagem de 12,0 mg L⁻¹ de Al e pH de 6,45 para AE-Ms e dosagem de 12,0 mg L⁻¹ de Al e pH de 6,80 para AE-Cv. A redução do PF de subprodutos no tratamento por CFS variou entre 68 e 85%, por CC entre 68 e 86%; por CAP+CFS entre 71 e 89%, por CAP+CC entre 77 e 85% e por CC+CAG entre 59 e 92%. As amostras brutas – AE-Ms e AE-Cv e tratadas em todas as etapas do tratamento, antes e após a cloração, não apresentaram ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna* e *Artemia salina*.

Palavras-chave: Trihalometanos – THM. Ácidos haloacéticos – AHA. Carvão ativado pulverizado – CAP. Carvão ativado granular – CAG. *Microcystis* sp. *Chlorella vulgaris*.

ASSUNÇÃO JÚNIOR, Vilson G. **Removal of chlorination byproducts precursors in conventional water treatment and adsorption in activated carbon of waters with algae.** 2018. 120 p. Dissertation (Master in Building Engineering and Sanitation) - State University of Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Chlorine is the disinfectant most commonly applied in drinking water supplies, its reaction with the natural organic matter in water produces chlorinated by-products with cytotoxic, mutagenic and carcinogenic effects. Therefore, the oxidation of the organic matter derived from microalgae is a concern, due to the extensive record of occurrences and the hydrophilic and recalcitrant nature of its metabolites to the conventional water treatment, requiring complementary treatment techniques for its reasonable removal. Thus, this study aimed to evaluate the efficiency of conventional water treatment and adsorption in pulverized activated carbon - PAC and granular - GAC for removal of precursors of chlorination by-products in waters containing *Microcystis* sp. and *Chlorella vulgaris*. It was evaluated the formation of trihalomethanes in the drinking waters facilities of Londrina by the Formation Potential - FP, Uniform Formation Conditions - UFC and Simulated Distribution System – SDS tests; the contribution of the three fractions of organic matter: algal - AOM, suspended algal - SAOM and dissolved algal - DAOM in the formation of HAA and THM; and the efficiency of the coagulation-flocculation-sedimentation treatment - CFS and conventional treatment - CC associated or not to adsorption on PAC and GAC in DBPs precursors removal, with evaluation of acute ecotoxicity with the test organisms *Daphnia magna* and *Artemia salina*. The results for all test methods indicated that in the two sample collection campaigns the raw waters, treated after the filtration, and treated after the chlorination, samples from Tibagi WTP resulted in a higher THM formation than samples from Cafezal WTP. In relation to the formation of chlorination by-products of algal organic matter fractions, the DAOM represented between 19.3 and 30.9% and the SAOM between 32.5 and 64% of the potential formation of SPOs of the AOM, and the fraction of AOM of *M. sp.* presented higher specific formation for HAA and lower THM compared to *C. vulgaris*. In the selection of activated carbons for adsorption of DAOM from *M. sp.* and *C. vulgaris*, it was found strong correlation between UVA₂₅₄ reduction, iodine number – IN and methylene blue index - MBI, with stronger correlation for MBI, considered therefore a better predictor of activated carbon sorptive capacity. Two waters were prepared for the bench scale treatment experiments - AE-Ms and AE-Cv, with cell density of 10⁶ cells mL⁻¹ of *M. sp.* and *C. vulgaris* respectively. The most efficient coagulation-flocculation and sedimentation conditions were obtained for the dosage of 12.0 mg L⁻¹ of Al and pH of 6.45 for AE-Ms and dosage of 12.0 mg L⁻¹ of Al and pH of 6.80 for AE-Cv. The FP reduction of chlorination by-products in the CFS treatment varied between 68 and 85%, for CC between 68 and 86%; by PAC+CFS between 71 and 89%, PAC+CC between 77 and 85% and by CC+GAC between 59 and 92%. The raw - AE-Ms and AE-Cv and treated water samples at all stages of the treatment, before and after chlorination, did not present acute ecotoxicity for *Daphnia magna* and *Artemia salina*.

Keywords: Trihalomethanes – THM. Haloacetic acids – AHA. Powdered activated carbon- PAC. Granular activated carbon – GAC. *Microcystis* sp. *Chlorella vulgaris*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Bacia hidrográfica dos mananciais de abastecimento de Londrina.....	22
Figura 2	– Fatores importantes na otimização da desinfecção de águas para abastecimento.....	25
Figura 3	– Comparação da segurança associada a presença de SPOs de duas águas com base no comparativo de massa (convencional) vs. comparativo de toxicidade.....	29
Figura 4	– Fotomicrografia de <i>Microcystis</i> sp. – TAC95.....	37
Figura 5	– Fotomicrografia de <i>Chlorella vulgaris</i>	37
Figura 6	– Delineamento experimental do trabalho.....	51
Figura 7	– Planejamento experimental do ensaio de potencial de formação de subprodutos da oxidação.....	54
Figura 8	– Cálculo do potencial de formação de subprodutos da oxidação.....	54
Figura 9	– Planejamento experimental do ensaio de UFC.....	55
Figura 10	– Delineamento experimental da Fase A.....	57
Figura 11	– Fluxograma da Fase Experimental B: Contribuição de microalgas na formação de SPOs.....	59
Figura 12	– Esquema do sistema de adsorção em FCAGs com escoamento contínuo.....	63
Figura 13	– Esquema do filtro de laboratório de areia – FLA.....	65
Figura 14	– Delineamento dos experimentos de tratabilidade.....	66
Figura 15	– Fotos dos organismos-teste utilizados para realização dos ensaios de ecotoxicidade.....	67
Figura 16	– Resultados do Ensaio do potencial de formação de trihalometanos nos tempos de contato de 3 e 7 dias das águas bruta e filtrada das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.....	73
Figura 17	– Resultado do Ensaio de condições uniformes de formação – UFC de trihalometanos – THM4 das águas filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.....	74
Figura 18	– Resultado do ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS para avaliação de Trihalometanos – THM4 das águas tratadas das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.....	75
Figura 19	– Contribuição das frações MOA, MOAS e MOAD em porcentagem acumulada no PFSPOs / Fase experimental B.....	79

Figura 20 – Valores de UV254 residual (%) das águas contendo células e metabólitos de Ms e Cv após adsorção em CAP / Experimento C1	83
Figura 21 – Correlação entre NI e IAM e a UV254 res. para os CAPs amostrados / Experimento C1	84
Figura 22 – Valores de UV254 residual (%) da água contendo células e metabólitos de Ms após adsorção em CAG ao longo do tempo / Experimento C2.....	86
Figura 23 – Valores de UV254 residual (%) da água contendo células e metabólitos de Cv após adsorção em CAG ao longo do tempo / Experimento C2.....	86
Figura 24 – Superfície de resposta para remoção de (a) Turbidez e (b) UV254 dos sobrenadantes da AE-Ms / Experimento C3	88
Figura 25 – Turbidez e UV ₂₅₄ residuais dos sobrenadantes da AE-Ms para a dosagem de 12 mg L ⁻¹ de Al e faixa de pH estudada / Experimento C3.....	89
Figura 26 – Superfície de resposta para remoção de (a) Turbidez e (b) UV254 dos sobrenadantes da AE-Cv / Experimento C3.....	89
Figura 27 – Turbidez e UV ₂₅₄ residuais dos sobrenadantes da AE-Cv para a dosagem de 12 mg L ⁻¹ de Al e faixa de pH estudada / Experimento C3.....	90
Figura 28 – Concentração residual de PFTHM4 e de PFAHA9 para a AE-RT e AE-Ms antes e após cada etapa de tratamento.....	93
Figura 29 – Concentração residual de PFTHM4 e de PFAHA9 para a AE-RT e AE-Cv antes e após cada etapa de tratamento.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais classes e representantes de subprodutos da cloração.	27
Tabela 2	– Citotoxicidade e genotoxicidade em células de ovários de hamster chinês – CHO e nível de evidência de carcinogenicidade dos THM4 e AHA9.....	28
Tabela 3	– Valores máximos permitidos, valores de referência e classe de risco para os subprodutos estudados neste trabalho.	31
Tabela 4	– Indicações sobre natureza da matéria orgânica em função da SUVA254.....	33
Tabela 5	– Formação específica de trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir de diferentes frações de matéria orgânica algal para os gêneros Microcystis e Chlorella, com diferentes condições de cloração, obtidas trabalhos anteriores.	39
Tabela 6	– Estimativa da eficiência do ciclo completo na remoção de COD a partir da SUVA254.....	42
Tabela 7	– Remoção de COT pela coagulação melhorada ou abrandamento melhorado para sistemas de tratamento convencionais.....	44
Tabela 8	– Remoção mínima de COT por coagulação melhorada em função da SUVA254 da água bruta.	44
Tabela 9	– Principais usos, vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água.....	47
Tabela 10	– Principais relações concentração/efeito utilizadas em estudos ecotoxicológicos.	49
Tabela 11	– Resultados de ecotoxicidade aguda de THMs e AHAs em Daphnia magna e Artemia salina em diferentes tempos de exposição.	50
Tabela 12	– Métodos e equipamentos para caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo.	52
Tabela 13	– Resumo das condições experimentais para os ensaios de formação de SPOs.....	53
Tabela 14	– Cepas de microalgas utilizadas.	58
Tabela 15	– Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM.....	60
Tabela 16	– Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM.....	60
Tabela 17	– Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos em Jarteste.....	64
Tabela 18	– Composição do meio de cultivo no Meio M4 para Daphnia magna.....	68

Tabela 19	– Composição da solução salina artificial para <i>Artemia salina</i>	70
Tabela 20	– Caracterização das águas brutas da ETA Cafezal (Fase experimental A).....	71
Tabela 21	– Caracterização das águas brutas da ETA Tibagi (Fase experimental A).....	71
Tabela 22	– Caracterização das frações de matéria orgânica (Fase experimental B).....	77
Tabela 23	– Resultados do PFSPOs para as frações de matéria orgânica (Fase experimental B).	78
Tabela 24	– Resultado da produção específica obtida na fase experimental B.	80
Tabela 25	– Caracterização das águas brutas	82
Tabela 26	– Caracterização complementar do CAP5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	85
Tabela 27	– Caracterização complementar do CAG6 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro.....	87
Tabela 28	– Caracterização da AE-Ms antes e após cada tratamento.	91
Tabela 29	– Caracterização da AE-Cv antes e após cada tratamento.....	91
Tabela 30	– Diluições e efeitos observados para cada organismo-teste	95
Tabela 31	– Resultado de cloro dosado, residual livre e consumo de cloro com tempo de contato de 3 e 7 dias para as águas brutas e filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi, para o ensaio de Potencial de Formação – PF / Fase experimental A	109
Tabela 32	– Resultado de cloro dosado, medido e residual livre com tempo de contato de 1 dia para as águas Filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi para o ensaio de Condições Uniformes de Formação - UFC / Fase experimental A.....	109
Tabela 33	– Resultado de cloro residual livre da água tratada das ETAs Cafezal e Tibagi para o ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição - SDS / Fase experimental A.	109
Tabela 34	– Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms –variação do pH de coagulação de 6,19 a 6,56.....	110
Tabela 35	– Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms –variação do pH de coagulação de 6,57 a 7,44.....	110
Tabela 36	– Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms –variação da dose de coagulante: 6,0 a 18,0 mg L ⁻¹ de Al.	110
Tabela 37	– Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms – variação da dose de coagulante: 10 a 14,0 mg L ⁻¹ de Al.	111
Tabela 38	– Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv –variação do pH de coagulação de 6,04 a 6,92.	111

- Tabela 39** – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv –variação do pH de coagulação de 6,98 a 8,50. 111
- Tabela 40** – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv – variação da dose de coagulante: 6,0 a 18,0 mg L⁻¹ de Al..... 112
- Tabela 41** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração. 113
- Tabela 42** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração. 114
- Tabela 43** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração. 115
- Tabela 44** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração. 116
- Tabela 45** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração. 117
- Tabela 46** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração. 118
- Tabela 47** – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração. 119

Tabela 48 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração. 120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Água Bruta
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Água de Estudo
AF	Água Filtrada (coletada antes da cloração)
AHA	Ácidos Haloacéticos
AHA5	Ácidos Haloacéticos - soma de MCAA, DCAA, TCAA, MBAA e DBAA.
AHA7	Ácidos Haloacéticos - soma de AHA5, BCAA e BDCAA
AHA9	Ácidos Haloacéticos - soma de AHA7, TBAA e CDBAA
Al	Alumínio
AT	Água Tratada (coletada após a cloração)
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BCAA	Ácido Bromocloroacético
BDCM	Bromodiclorometano
BDCAA	Ácido Bromodicloroacético
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CC	Tratamento por Ciclo Completo (coagulação-floculação-sedimentação e filtração)
CDBM	Clorodibromometano
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFS	Tratamento por coagulação-floculação e sedimentação
CG	Cromatografia Gasosa
Cl ₀	Concentração inibitória inicial (menor concentração com efeito inibitório)
CL ₀	Concentração letal inicial (menor concentração com efeito tóxico)
CL ₅₀	Concentração letal a 50% dos organismos-teste
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	Concentração de cloro residual vezes tempo de contato
Cv	<i>Chlorella vulgaris</i>
DBAA	Ácido dibromoacético
DCAA	Ácido dicloroacético
DCAN	Dicloroacetoneitrila
DI	Diâmetro Interno
D ₁₀	Diâmetro efetivo
ETA	Estação de Tratamento de Água

FCAG	Filtro de Carvão Ativado Granular
FLA	Filtro de Laboratório de Areia
Gf	Gradiente de velocidade média de floculação
Gmr	Gradiente de velocidade média de mistura rápida
IAM	Índice de Azul de Metileno
IAP	Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IF	Índice de Fenol
IQA	Índice de Qualidade da Água
ISTO	Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCAA	Ácido monocloroacético
MBAA	Ácido monobromoacético
MIB	2-metilisoborneol
MOA	Matéria Orgânica Algal
MOAD	Matéria Orgânica Algal Dissolvida
MOAS	Matéria Orgânica Algal em Suspensão
MON	Matéria Orgânica Natural
Ms	<i>Microcystis</i> sp.
MS	Ministério da Saúde
NI	Números de Iodo
NS	Não significativo (efeito)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAC	Cloreto de polialumínio
PF	Potencial de formação.
PFAHA9	Potencial de formação das 9 espécies de AHA
PFTHM4	Potencial de formação das 4 espécies de THM
PFSPOs	Potencial de formação de SPOs
PMSB	Plano Municipal de Saneamento Básico
RT	Rio Tibagi
SAHA	Formação específica de AHA
SAHA5	Formação específica das 5 espécies de AHA
SAHA9	Formação específica das 9 espécies de AHA;
SDS	Ensaio de simulação do sistema de distribuição
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos

SPOs	Subprodutos da Oxidação
SPDs	Subprodutos da Desinfecção
STHM4	Formação específica da soma das 4 espécies de THM;
SUVA ₂₅₄	Absorvância UV ₂₅₄ específica
TBM	Tribromometano
TCM	Triclorometano (clorofórmio)
TCAA	Ácido Tricloroacético
TCAN	Tricloroacetoneitrila
Tf	Tempo de floculação
THM	Thialometanos
THM4	Trihalometanos – soma de TCM, BDCM, CDBM e TBM.
Tmr	Tempo de mistura rápida
TNb	Nitrogênio Ligado Total
UFC	Ensaio de condições uniformes de formação
URLC	Unidade Regional de abastecimento Londrina – Cambé
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Absorvância ultravioleta
UV ₂₅₄	Absorvância ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm
VMP	Valor Máximo Permitido
Vs	Velocidade de sedimentação
VR	Valor de Referência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	MANANCIAS DE ABASTECIMENTO DE LONDRINA	22
3.2	SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO.....	24
3.2.1	Espécies De Subprodutos, Efeitos E Toxicidade.....	26
3.2.2	Aspectos Regulatórios E Legais.....	30
3.2.3	Precusores De Subprodutos Da Oxidação.....	32
3.2.4	Ensaio Para Avaliação Da Formação De Subprodutos Da Oxidação.....	34
3.2.4.1	Ensaio de potencial de formação – PF	34
3.2.4.2	Ensaio de simulação do sistema de distribuição – SDS.....	34
3.2.4.3	Ensaio de condição uniforme de formação – UFC	35
3.3	MICROALGAS EM MANANCIAS PARA ABASTECIMENTO	36
3.3.1	Formação De Subprodutos Da Oxidação Devido Às Microalgas	38
3.4	TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO	41
3.4.1	Remoção De Precusores No Tratamento Por Ciclo Completo.....	43
3.4.2	Adsorção Em Carvão Ativado.....	46
3.4.3	Remoção De Precusores Por Adsorção Em Carvão Ativado	48
3.5	ECOTOXICIDADE.....	49
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	MÉTODOS ANALÍTICOS	52
4.2	ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO ...	53
4.2.1	Ensaio De Potencial De Formação – PF	53
4.2.2	Ensaio De Condição Uniforme De Formação – UFC	55
4.2.3	Ensaio De Simulação Do Sistema De Distribuição – SDS	55
4.3	FASE EXPERIMENTAL A – FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS – THM4 EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO.....	56

4.4	FASE EXPERIMENTAL B – CONTRIBUIÇÃO DE MICROALGAS NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS – SPOS	58
4.5	FASE EXPERIMENTAL C – EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO NA REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SPOS.....	59
4.5.1	Preparação Das Águas De Estudo.....	59
4.5.2	Amostragem Dos Carvões Ativados.....	60
4.5.3	Seleção De Carvões Ativados De Melhor Desempenho	61
4.5.3.1	Seleção do CAP de melhor desempenho na remoção de precursores	61
4.5.3.2	Seleção do CAG de melhor desempenho na remoção de precursores.....	62
4.5.4	Remoção De Precursores De SPOs Por Ciclo Completo Associado A Adsorção Em CAP E Em CAG	63
4.5.4.1	Determinação das condições de coagulação	63
4.5.4.2	Experimento de tratabilidade	65
4.6	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	67
4.6.1	Daphnia Magna (NBR 12713 - ABNT, 2009).....	68
4.6.1.1	Manutenção e cultivo de daphnia magna	68
4.6.1.2	Ensaio de ecotoxicidade em daphnia magna	69
4.6.2	Artemia Salina (N 2588 - PETROBRÁS, 1996)	69
4.6.2.1	Ensaio de ecotoxicidade em artemia salina.....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	FASE EXPERIMENTAL A – FORMAÇÃO DE THM4 EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO.....	71
5.2	FASE EXPERIMENTAL B – CONTRIBUIÇÃO DE MICROALGAS NA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS – SPOS	77
5.3	FASE EXPERIMENTAL C – EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO NA REMOÇÃO DE PRECURSORES DE SPOS.....	81
5.3.1	Caracterização Das Águas De Estudo	81
5.3.2	Seleção Do CAP De Melhor Desempenho Na Remoção De Precursores De SPOs.....	82
5.3.3	Seleção Do CAG De Melhor Desempenho Na Remoção De Precursores De SPOs.....	85
5.3.4	Determinação Das Condições De Coagulação	87
5.3.5	Experimentos De Tratabilidade	91

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
	BIBLIOGRAFIA.....	98
	APÊNDICE A – Condições de cloração das amostras da fase experimental A	109
	APÊNDICE B – Condições de coagulação e parâmetros de desempenho da fase experimental C.....	110
	APÊNDICE C – Resultado dos ensaios de ecotoxicidade aguda com organismos teste Daphnia magna e Artemia salina para as amostras com Microcystis sp. antes e após a cloração.....	113
	APÊNDICE D – Resultado dos ensaios de ecotoxicidade aguda com organismos teste Daphnia magna e Artemia salina para as amostras com Chlorella vulgaris antes e após a cloração.....	117

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A busca por avanços nos sistemas de tratamento e de distribuição de água, bem como nas legislações que regulamentam o descarte de efluentes em corpos hídricos e o padrão de potabilidade têm favorecido a redução de doenças de veiculação hídrica. Historicamente, a desinfecção com cloro das águas para abastecimento, teve papel fundamental na garantia da inativação de micro-organismos patogênicos.

No entanto, foi descoberta na década de 1970 a formação de subprodutos na reação dos agentes oxidantes com a matéria orgânica. Os subprodutos formados na desinfecção - SPDs ou na oxidação - SPOs das águas para abastecimento têm despertado interesse, principalmente por alguns destes compostos terem sido classificados como possivelmente carcinogênico para humanos (IARC, 1999). Hoje, são conhecidos centenas de compostos originados da reação do cloro com a matéria orgânica natural, considerados potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, tendo recebido destaque os Trihalometanos - THMs e os Ácidos Haloacéticos – AHA.

A matéria orgânica natural ou sintética quando submetida à oxidação no pré ou pós-tratamento pode favorecer a formação de subprodutos, com particular interesse à matéria orgânica derivada de microalgas, contendo células e metabólitos, devido a sua natureza hidrofílica e recalcitrante ao tratamento, bem como ao extenso registro de ocorrências (TOMLINSON et al., 2016).

Entre as microalgas, o gênero *Microcystis* é considerado o de distribuição mais ampla no território nacional (SANT'ANNA; AZEVEDO, 2000). Tundisi e Tundisi (2008) listaram florações de cianobactérias ocorridas em mananciais brasileiros até o ano de 2001, sendo que o gênero *Microcystis* foi predominante em cerca de 50% das florações. Outro gênero que merece destaque é a *Chlorella*, pois tem sido associada a problemas de coloração da água, obstrução de filtros e persistência no sistema de distribuição (DI BERNARDO et al., 2010).

Assim, a presença de microalgas em mananciais para abastecimento tem implicações negativas nos sistemas de abastecimento de água, como o aumento da dosagem de produtos químicos na coagulação, aumento da turbidez, redução substancial da duração das carreiras de filtração, com aumento da frequência de lavagens dos filtros e consequente redução da produtividade de água potável,

diminuição da eficiência da desinfecção, ocorrência de gosto e odor, entre outros (KURODA, 2008b; TOMLINSON et al., 2016).

Visando controlar as consequências aos sistemas de abastecimento de água, a ocorrência de microalgas tem motivado na prática, o uso da pré-cloração, que quando realizada em mananciais com elevadas concentrações de microalgas, pode promover a lise celular com consequente liberação da matéria orgânica intracelular, considerada maior precursora de SPOs em relação à matéria orgânica extracelular (GRAHAM et al., 1998, LI et al. 2012, MIN et al. 2012, ZAMYADI et al. 2013b, WERT et al. 2013, ZHOU et al. 2014a, ZHOU et al. 2014b, WERT et al. 2014), e cuja remoção é limitada no tratamento por ciclo completo, favorecendo assim a formação de SPOs. Dessa forma, a melhor forma de controlar e minimizar a formação de SPOs é remover os precursores antes da etapa de cloração/desinfecção.

O tratamento de água por ciclo completo é eficiente para a remoção de células de microalgas, porém é ineficiente para a remoção de metabólitos e matéria orgânica dissolvida (CHOW, 1999; CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS, *et al*, 2001; NEWCOMBE, NICHOLSON, 2004; TEIXEIRA; ROSA, 2007; DE JULIO, 2010; DIXON *et al*, 2011; MOHAMED *et al.*, 2015; TOMLINSON et al., 2016). Além disso, a remoção de microalgas no tratamento de água por ciclo completo tem se mostrado dependente da espécie (ZAMYADI et al. 2013a), sendo necessários estudos específicos em relação a cada caso, em especial em relação a técnicas complementares de tratamento para remoção da matéria orgânica dissolvida e redução do potencial de formação de subprodutos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência das técnicas de tratamento de ciclo completo e de adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP e granular - CAG para remoção de precursores de subprodutos da oxidação com cloro em águas contendo microalgas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

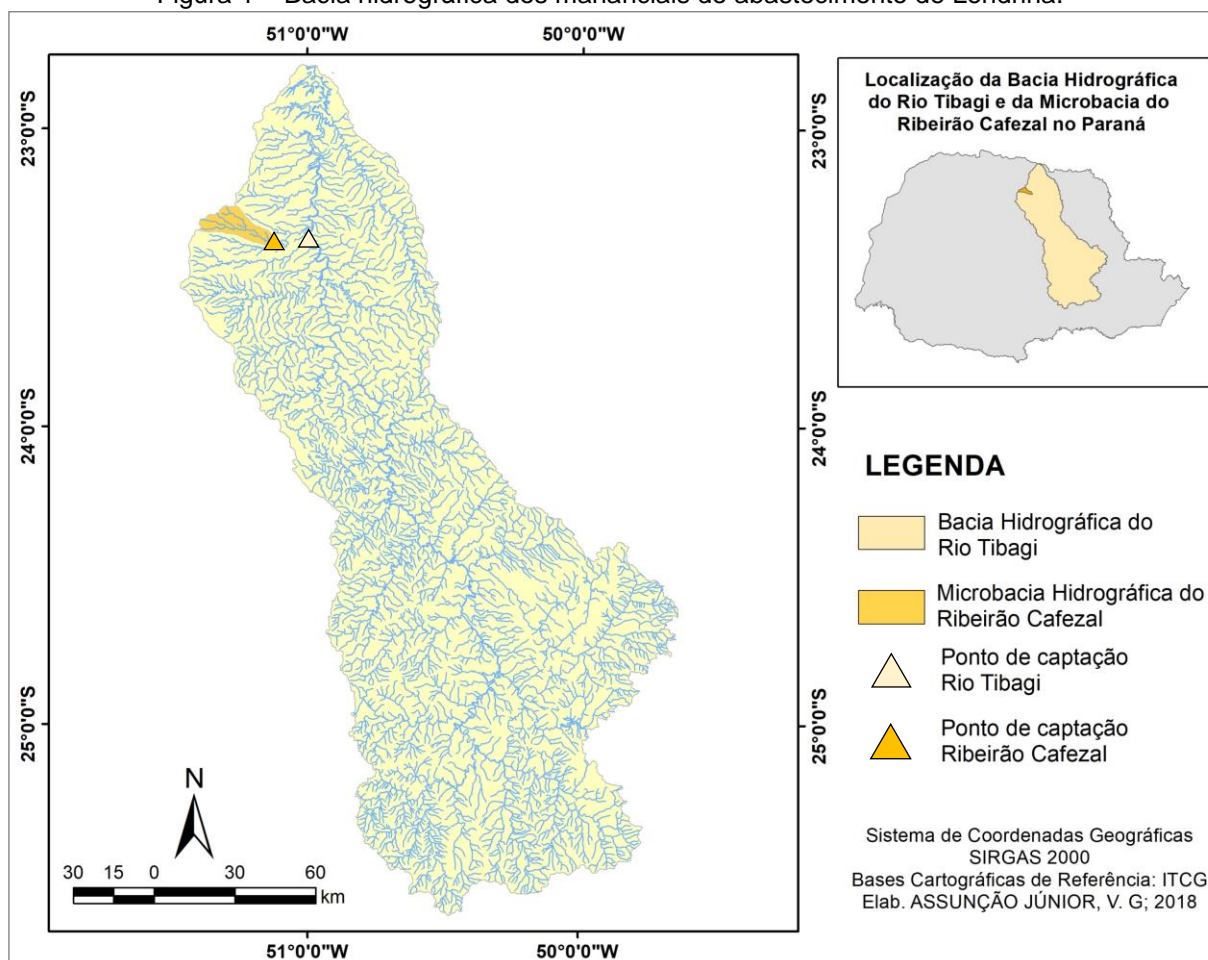
- Avaliar a formação de trihalometanos - THMs em mananciais superficiais de abastecimento da cidade de Londrina - PR antes e após tratamento;
- Avaliar quali-quantitativamente a contribuição da presença de *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris* e de seus respectivos metabólitos em águas, como precursoras de subprodutos da oxidação com cloro;
- Avaliar em escala de bancada, a eficiência do tratamento de água contendo *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris* por coagulação, floculação, sedimentação, seguido de filtração em areia, associado ou não à adsorção em CAP ou em CAG, na remoção de precursores de subprodutos da oxidação e redução de ecotoxicidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MANANCIAS DE ABASTECIMENTO DE LONDRINA

Segundo o plano municipal de saneamento básico – PMSB da cidade de Londrina, a demanda de água tratada da unidade regional de abastecimento Londrina/Cambé – URLC é de 2.800 L s^{-1} . Esta demanda é suprida por onze mananciais de abastecimento, dois superficiais e nove subterrâneos. Os mananciais superficiais suprem juntos 90% da demanda total de água tratada, sendo cerca de 730 L s^{-1} proveniente do Ribeirão Cafezal e 1800 L s^{-1} do Rio Tibagi (LONDRINA, 2015). Apresenta-se a seguir a representação da microbacia hidrográfica do Ribeirão Cafezal e a Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi e os respectivos pontos de captação das ETAs de Londrina.

Figura 1 – Bacia hidrográfica dos mananciais de abastecimento de Londrina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018) com dados da base cartográfica do ITCG.

A nascente do Ribeirão Cafezal está localizada no município de Rolândia e sua microbacia abrange os municípios de Rolândia, Cambé e Londrina, com aproximadamente 40 km de extensão e área de 20 hectares ou 0,20 km² (IAP, 2010). O Ribeirão Cafezal é um afluente do Ribeirão Três Bocas, inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi e conforme a Resolução CONAMA Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), é considerado um corpo hídrico classe II. A microbacia do Ribeirão Cafezal foi alvo de estudos de uso e ocupação do solo por diversos autores. Segundo estes estudos, nas últimas três décadas houve um grande crescimento da área urbanizada na bacia hidrográfica, sendo que esta representava 5,6% da área total da bacia em 1980, passando a 12,7% em 2004; 13,7% em 2015 e 16,5% em 2017 (VIZINTIM, 1990; BIASIOLO, 2005; SILVA, 2006; SILVA, 2012; MORAIS, 2015; HERRERA, 2017).

Com relação à qualidade da água do Ribeirão Cafezal, Herrera (2017) utilizando dados disponibilizados pela Agência Nacional das Águas – ANA para as estações fluviométricas Jusante do Ribeirão Ciclone (Cód: 64504581) e Londrina MTE ETA Sanepar (Cód: 64504591), obteve valores de Índice de Qualidade da Água - IQA (CETESB, 2004) para os anos de 2001, 2006 e 2011. A autora verificou um decréscimo de qualidade para ambas as estações no período, sendo que a estação LS apresentou IQA ótimo (valor: 81) em 2001 e bom em 2011 (valor: 68), e a estação JC apresentou IQA bom nos anos de 2001 e 2006, com valores de 74 e 57 respectivamente. Apesar da boa qualidade avaliada pelo IQA, a autora associa os prejuízos à qualidade da água sofridos no período ao aumento da malha urbana na microbacia com conseqüente lançamento concentrado de águas pluviais e descarte de efluentes.

A nascente do Rio Tibagi está localizada na Serra de Furnas, entre os municípios de Ponta Grossa e Palmeira. Sua bacia hidrográfica abrange 49 municípios, entre eles Ponta Grossa, Apucarana, Arapongas, Londrina e Cambé, com aproximadamente 320 km de extensão e 25.000 km² de área (SEMA, 2010). O Rio Tibagi é afluente do Rio Paranapanema, desaguando no reservatório Usina Hidrelétrica de Capivara. Conforme a Resolução CONAMA Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), é considerado um corpo hídrico classe II. De acordo com estudos de Assunção (2017), a área urbana da bacia hidrográfica do Rio Tibagi representava 1,55% da área total da bacia em 2006 passando a 1,68% em 2016, corroborando com o crescimento populacional da região no período, avaliado pelo IBGE.

A qualidade da água do Rio Tibagi foi estudada por Assunção (2017) utilizando dados disponibilizados pela ANA, para as estações fluviométricas Engenheiro Rosaldo Leitão (Cód: 64447000); Tibagi (Cód:64465000) e Porto Londrina (Cód: 64501000) nos anos de 2006, 2011 e 2016, por meio do IQA. Segundo a autora, a qualidade da água manteve-se boa no período com valores variando entre 61 e 75. No entanto, ressaltou a observação de valores de fósforo total e coliformes fecais superiores aos limites de enquadramento estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) para as águas doce classe II e a necessidade de monitoramento da água do Rio Tibagi, especialmente após a intervenção ocorrida pelo represamento da água entre as cidades de Telêmaco Borba e Ortigueira para a instalação da Usina Hidrelétrica de Mauá.

3.2 SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO

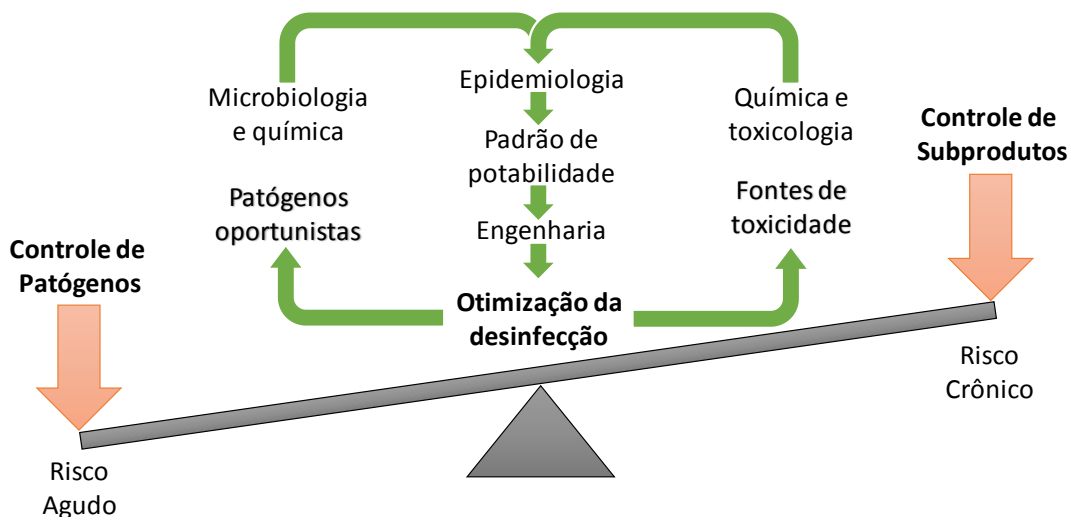
Inicialmente a cloração das águas era realizada apenas em casos de epidemias, sendo que passou a ser utilizada de maneira contínua no início do século 20, em 1902 na Bélgica e em 1908 nos Estados Unidos. O uso do cloro de maneira contínua causou uma grande redução nas mortes devido a doenças infecciosas e foi considerada um dos maiores avanços para a saúde pública do século (CANTOR, 1982; MEYER, 1994; BOORMAN et al., 1999; HRUDEY, 2009).

No entanto, na década de 70 estudos associaram as reações do cloro com a matéria orgânica natural presente na água com a formação de compostos que poderiam exercer efeitos negativos à saúde humana, em especial clorofórmio e outros trihalometanos (ROOK, 1974). Em 1974 foi constatada pela agência de proteção ambiental americana - USEPA a presença de clorofórmio em quase todas as águas para abastecimento dos Estados Unidos e em 1976 confirmado o potencial efeito carcinogênico do clorofórmio pelo o Instituto Nacional do Câncer daquele país. (CANTOR, 1982; MEYER, 1994; BOORMAN et al., 1999).

Até 1974 a desinfecção das águas objetivava a inativação de micro-organismos e a manutenção de uma concentração residual para a preservação da qualidade microbiológica da água na rede de distribuição. A partir da descoberta dos subprodutos, o processo de desinfecção passou a considerar o controle da formação de subprodutos de oxidação (HRUDEY, 2009). Segundo Xing-Fang e Mitch (2008) a otimização da desinfecção requer conhecimentos da epidemiologia, microbiologia,

engenharia, química e toxicologia, visando reduzir riscos agudos do consumo de água principalmente em relação ao controle de patógenos, e riscos crônicos em relação aos subprodutos da oxidação, conforme Figura 2.

Figura 2 – Fatores importantes na otimização da desinfecção de águas para abastecimento.



Fonte: Xing-Fang e Mitch (2018)

A cloração das águas pode ter como finalidade a oxidação química de compostos inorgânicos e orgânicos que conferem cor, sabor e odor à água, ou a desinfecção, isto é, a inativação de microrganismos patogênicos, ou ainda, ambas as ações. Na maior parte das vezes, o principal objetivo é a desinfecção. Por esse motivo, quando foram descobertos os subprodutos da reação do cloro com a matéria orgânica, estes foram chamados subprodutos da desinfecção – SPDs. No entanto, como a cloração pode ser também utilizada para remoção de compostos por oxidação química, o termo subprodutos da oxidação - SPOs é mais abrangente.

Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção/oxidação, pode-se citar o cloro, o dióxido de cloro, o ozônio, o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, sendo historicamente o cloro, nas suas formas gasosa (Cl_2), e líquida como hipoclorito de sódio (NaOCl) ou hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_2) o agente químico mais frequentemente empregado (DI BERNARDO et al., 2017). Todas as formas de oxidação química produzem em maior ou menor quantidade, subprodutos associados ao agente oxidante.

Segundo Love et al. (1975) a formação de subprodutos da cloração pode ser explicada conforme o modelo conceitual:



De acordo com o modelo, é possível controlar a concentração de subprodutos na água tratada por meio da (1) remoção dos SPOs, (2) mudança de agente oxidante ou (3) remoção dos precursores (LOVE et al., 1975).

No entanto, a remoção dos SPOs requer um processo adicional ao tratamento após a oxidação, sendo impraticável para a maioria dos sistemas de tratamento. Em relação à mudança do tipo de agente oxidante, o cloro é o oxidante mais utilizado no mundo devido ao baixo custo, elevada eficiência na inativação de patógenos, manutenção de concentração residual, simplicidade na dosagem, medição e controle, manuseio relativamente seguro, extenso registro de aplicação, entre outros atributos, sendo ainda pouco praticada a substituição deste agente especialmente em países em desenvolvimento (OMS, 2011). Portanto, a melhor estratégia para controlar a formação de SPOs é a remoção de precursores.

3.2.1 Espécies de subprodutos, efeitos e toxicidade

Desde que foram identificados os primeiros subprodutos da oxidação como os trihalometanos - THM e ácidos haloacéticos - AHA em águas para abastecimento na década de 70, já foram reportados mais de 200 subprodutos provenientes da cloração. Considerando os demais agentes oxidantes como a cloramina, ozônio e dióxido de cloro, já são conhecidos mais de 600 subprodutos (KRASNER et al., 2006). Os principais grupos de subprodutos formados por ação do cloro são os trihalometanos, os ácidos haloacéticos, as cloraminas, os ácidos cloroacéticos, as haloacetoneitrilas, os clorofenóis e os halonitrometanos.

Devido à grande especiação dos compostos formados simultaneamente, alguns SPOs são tratados coletivamente. A maioria das legislações de potabilidade, por exemplo, estabelecem limite máximo para THMs considerando a soma de quatro espécies, o triclorometano, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e o tribromometano – THM4. Os principais grupos e representantes de SPOs com cloro são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais classes e representantes de subprodutos da cloração.

Principais grupos e representantes de subprodutos da cloração	
Ácidos Haloacéticos – AHA	Trihalometanos – THM
Ácido monobromoacético – MBAA	Triclorometano – TCM
Ácido bromocloroacético – BCAA	Bromodiclorometano – BDCM
Ácido bromodicloroacético – BDCAA	Clorodibromometano – CDBM
Ácido monocloroacético – MCAA	Tribromometano – TBM
Ácido clorodibromoacético – CDBAA	Dicloroiodometano – DCIM
Ácido dibromoacético – DBAA	Clorodiodometano – CDIM
Ácido dicloroacético – DCAA	Bromocloroiodometano – BCIM
Ácido tribromoacético – TBAA	Dibromoiodometano – DBIM
Ácido tricloroacético – TCAA	Bromodiodometano – BDIM
Ácido Iodoacético – IAA	Triiodometano – TIM
Ácido Bromoiodoacético - BIAA	
Haloacetoneitrilas – HAN	Halonitrometanos – HNM
Cloroacetoneitrila – CAN	Cloronitrometano – CNM
Dicloroacetoneitrila – DCAN	Dicloronitrometano – DCNM
Tricloroacetoneitrila – TCAN	Tricloronitrometano – TCNM (cloropicrina)
Bromoacetoneitrila – BAN	Bromonitrometano – BNM
Dibromoacetoneitrila – DBAN	Dibromonitrometano – DBNM
Bromocloroacetoneitrila – BCAN	Tribromonitrometano – TBNM
Tribromoacetoneitrila – TBAN	Bromocloronitrometano – BCNM
Bromodicloroacetoneitrila – BDCAN	Dibromocloronitrometano – DBCNM
Dibromocloroacetoneitrila – DBCAN	Bromodicloronitrometano – BDCNM
Halometanos – HM (outros)	Nitrosaminas
Clorometano	N-Nitrosodimetilamina – NDMA
Bromometano	N-Nitrosodietilamina – NDEA
Bromoclorometano	N-Nitrosometiltilamina - NMEA
Dibromometano	Haloacetonas - HK
	1,1-Dicloro-2-propanona – DCP
	1,1,1-Tricloropropanona – 1,1,1-TCP

Fonte: adaptado de Hrudey (2009).

Quando os SPOs são tratados por seus grupos, têm se tornado frequente informar a quantidade de compostos avaliados no grupo, facilitando a identificação de divergências e a comparação de dados. A USEPA (1998) estabelece o valor máximo permitido de AHA considerando a soma de 5 compostos – AHA5; no Brasil, o anexo XX da Portaria de Consolidação MS/GM 5/2017 considera a soma de 7 compostos - AHA7 (BRASIL, 2017). Dentre os subprodutos apresentados na Tabela 1, quando se realiza a cloração os principais grupos formados são os THMs e os AHAs (OMS, 2011).

A agência internacional de pesquisa sobre o câncer – IARC classificou os compostos TCM, BDCM, MCAA, DCAA, MBAA e DBAA no grupo 2B- possivelmente cancerígeno para humanos pois existe limitada evidência de carcinogenicidade em humanos e insuficiente evidência de carcinogenicidade em animais. Já os compostos CDBM e TBM foram classificados no Grupo 3 – não classificado em relação a sua carcinogenicidade para humanos, pois a evidência de carcinogenicidade é inadequada em humanos e inadequada ou limitada em animais.

Vários estudos foram realizados com SPOs, apresentando efeitos citotóxico, neurotóxico, mutagênico, genotóxico, carcinogênico e teratogênico. Segundo Richardson et al. (2007) os THM4 apresentaram efeito carcinogênico para ratos; os AHA são genotóxicos e pelo menos três - DBAA, DCAA e TCAA apresentaram efeito carcinogênico. As concentrações de citotoxicidade e genotoxicidade em células de ovários de *hamster* chinês – CHO e o nível de evidência de para os THM4 e AHA9 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Citotoxicidade e genotoxicidade em células de ovários de *hamster* chinês – CHO e nível de evidência de carcinogenicidade dos THM4 e AHA9.

Composto	Abreviação	Citotoxicidade (g L ⁻¹) Wagner e Plewa (2017)		Genotoxicidade (g L ⁻¹) Wagner e Plewa (2017)	Níveis de evidência de carcinogenicidade (IARC, 2018)
		CL ₀	CL ₅₀	Cl ₀	
Trihalometanos – THM4					
Triclorometano (clorofórmio)	TCM	7,16E-01	1,15E+00	N.S.	2B (1999)
Clorodibromometano	CDBM	8,95E-02	6,40E-01	N.S.	3 (1999)
Bromodiclorometano	BDCM	4,78E-01	1,37E+00	N.S.	2B (1999)
Tribromometano (bromofórmio)	TBM	1,19E-02	4,73E-01	N.S.	3 (1999)
Ácidos Haloacéticos – AHA9					
Ácido Monocloroacético	MCAA	2,98E-02	9,67E-02	3,58E-02	2B (2014)
Ácido Dicloroacético	DCAA	2,39E-01	8,71E-01	N.S.	2B (2014)
Ácido Tricloroacético	TCAA	4,78E-02	2,87E-01	N.S.	-
Ácido Monobromoacético	MBAA	2,39E-04	1,15E-03	1,55E-03	2B (2013)
Ácido Dibromoacético	DBAA	2,39E-02	7,04E-02	8,95E-02	2B (2013)
Ácido Tribromoacético	TBAA	5,97E-04	1,01E-02	3,58E-01	-
Ácido Bromocloroacético	BCAA	3,58E-02	9,29E-02	3,58E-01	-
Ácido Bromodicloroacético	BDCAA	5,97E-02	8,18E-02	N.S.	-
Ácido Clorodibromoacético	CDBAA	1,19E-02	2,41E-02	1,55E+00	-

CL₀: Concentração letal inicial (menor concentração que provoca citotoxicidade);

CL₅₀: Concentração letal a 50% dos organismos-teste (concentração citotóxica a 50% das células);

Cl₀: Concentração inibitória inicial (menor concentração que provoca genotoxicidade);

N.S.: Efeito não significativo.

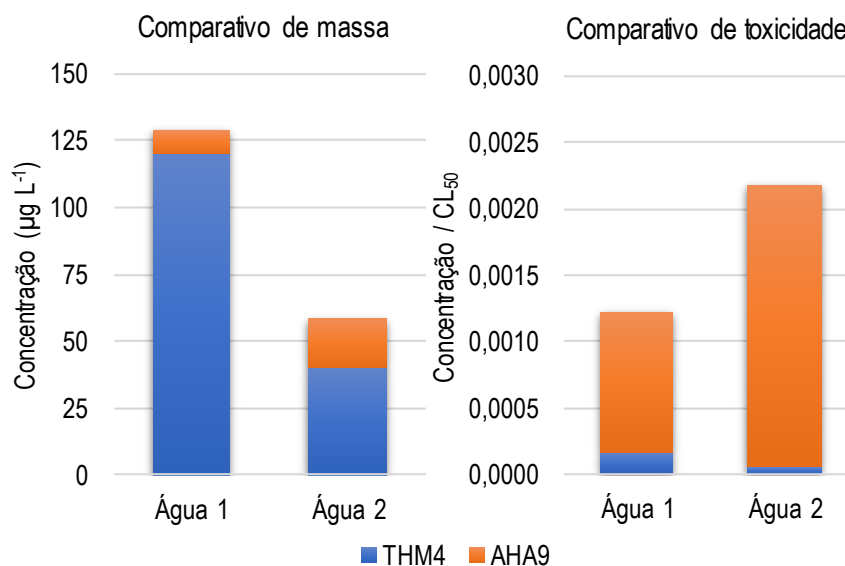
Fonte: adaptado de Wagner e Plewa (2017) e IARC (2018)

Assim, devido às diferenças de citotoxicidade entre os compostos, alguns autores têm criticado a simples soma das concentrações desses compostos como aparece nas regulamentações, e proposto utilizar a soma das razões de cada composto por seu CL₅₀, de forma a se obter uma medida confiável da exposição à toxicidade (XING-FANG; MITCH, 2018).

A Figura 3 apresenta a comparação da segurança de duas águas em relação à presença de SPOs, em função da soma das concentrações de cada composto (comparativo de massas) e em relação a soma dos efeitos de cada composto (comparativo de toxicidade). Nos casos apresentados na figura, a água 1 contém 30 µg L⁻¹ de cada THM4 e 1,0 µg L⁻¹ de cada AHA9, e a água 2 contém 10 µg L⁻¹ de cada THM4 e 2,0 µg L⁻¹ de cada AHA9. Pelo método comparativo de massas a água 2 é

considerada mais segura, no entanto, comparando os efeitos tóxicos pode-se observar que a água 1 é a mais segura.

Figura 3 – Comparação da segurança associada a presença de SPOs de duas águas com base no comparativo de massa (convencional) vs. comparativo de toxicidade.



Fonte: adaptado de Xing-fang e Mitch (2018)

Inicialmente, acreditava-se que ingestão de água fosse a principal via de exposição aos subprodutos. No entanto, pesquisas demonstraram que a exposição por inalação é consideravelmente maior. A exposição devido a um banho de ducha por 8 minutos pode ser até 6 vezes maior do que a ingestão diária de água da mesma fonte; ou corresponder à ingestão de 1,3 a 3,7 L dia^{-1} (WALLACE, 1999). Em outra pesquisa, avaliando a exalação e a urina antes e depois de 40 minutos de natação em uma piscina coberta, a concentração de THM4 no ar exalado foi 7 vezes maior a concentração anterior à natação, e a urina apresentou efeitos mutagênicos após a natação (KOGEVINAS et al., 2010)

3.2.2 Aspectos regulatórios e legais

No Brasil, o anexo XX da Portaria de Consolidação MS/GM 5/2017 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade estabelece, em seu padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco a saúde no subitem de desinfetantes e produtos secundários da desinfecção, o valor máximo permitido - VMP para Trihalometanos total - THM4, definido como a soma de TCM, BDCM, CDBM e TBM, o limite de 0,1 mg L⁻¹, e para Ácidos Haloacéticos Total – AHA7, definidos como a soma de MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, BCAA e BDCAA, o limite de 0,08 mg L⁻¹ (BRASIL, 2017).

A lei estadual nº 17.278/2012, que dispõe sobre ação preventiva na área de saneamento básico com a redução do VMP para THM4 e a fixação de VMP para AHA5, estabelece no estado do Paraná o VMP para THM4 de 0,08 mg L⁻¹ e para AHA5 de 0,06 mg L⁻¹ para todos os serviços de saneamento básico (PARANÁ, 2012).

Nos Estados Unidos, a USEPA por meio da regulação nacional de água potável, estabelece o VMP para THM4 de 0,08 mg L⁻¹ e para cinco ácidos haloacéticos – AHA5 incluindo MCAA, DCAA, TCAA, MBAA e DBAA de 0,06 mg L⁻¹. Além da limitação para a soma dos compostos, há ainda metas individuais para TCM de 0,07 mg L⁻¹, CDBM de 0,06 mg L⁻¹, e ausência dos demais THMs, MCAA de 0,07 mg L⁻¹, TCAA de 20 µg L⁻¹ e ausência de DCAA (USEPA, 1998; USEPA, 2006).

A organização mundial da saúde – OMS, estabelece em seu guia para qualidade da água potável os valores de referência - VR para os SPOs, sendo o VR para TCM de 300 µg L⁻¹, para CDBM de 100 µg L⁻¹, para BDCM de 60 µg L⁻¹ e para TBM de 100 µg L⁻¹ (OMS, 2011). A OMS recomenda ainda que as autoridades não somem os VR individuais para chegar a um VMP para a soma dos THM4, e sugere a utilização da seguinte equação:

$$\frac{C_{TCM}}{VR_{TCM}} + \frac{C_{BDCM}}{VR_{BDCM}} + \frac{C_{CDBM}}{VR_{CDBM}} + \frac{C_{TBM}}{VR_{TBM}} \leq 1,0$$

Onde

C = Concentração do composto;

VR = Valor de Referência para o composto;

A utilização desta equação visa reduzir o efeito de toxicidade aditiva de duas substâncias químicas administradas simultaneamente. Em relação aos AHA, a OMS inclui o VR para três espécies de AHA, sendo para o MCAA de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, para o DCAA de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o TCAA de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS, 2011). A Tabela 3 apresenta o resumo dos VMPs e VRs apresentados para os subprodutos que serão avaliados neste trabalho.

Tabela 3 – Valores máximos permitidos, valores de referência e classe de risco para os subprodutos estudados neste trabalho.

Compostos - Abreviação		VMP ¹ Portaria consolidação MS/GM 5/2017 (BRASIL, 2017)	VMP ¹ Lei 17.278/2012 (PARANÁ, 2012)	VMP ¹ (USEPA, 2006)	VR ² (OMS, 2011)		
THM4	Triclorometano(clorofórmio)	TCM	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	80 $\mu\text{g L}^{-1}$	300 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Clorodibromometano	CDBM			100 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Bromodiclorometano	BDCM			60 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Tribromometano(bromofórmio)	TBM			100 $\mu\text{g L}^{-1}$		
AHA9 AHA7 AHA5	Ácido Monocloroacético	MCAA	80 $\mu\text{g L}^{-1}$	60 $\mu\text{g L}^{-1}$	20 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Ácido Dicloroacético	DCAA			50 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Ácido Tricloroacético	TCAA			200 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	Ácido Monobromoacético	MBAA			-		
	Ácido Dibromoacético	DBAA			-		
	Ácido Bromocloroacético	BCAA			-		
	Ácido Bromodicloroacético	BDCAA			-		
	Ácido Tribromoacético	TBAA			NR ³	NR ³	-
	Ácido Clorodibromoacético	CDBAA			NR ³	NR ³	-

¹ VMP: Valor máximo permitido, referente a soma das concentrações individuais de cada composto.

² VR: Valor de referência para cada composto.

³ NR: Não regulamentado.

Outra consideração importante em relação aos SPOs refere-se aos limites estabelecidos pelo Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas – ISTO, utilizado no cálculo do Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público – IAP, que considera o potencial de formação de trihalometanos – PFTHM4 dentre as substâncias tóxicas avaliadas. Os limites estabelecidos na metodologia proposta pela CETESB consideraram a relação entre o PFTHM4 da água bruta e a possível formação de THM4 na água tratada, calculados por uma equação de regressão obtida a partir dos dados de monitoramento de mananciais do estado de São Paulo por 5 anos (CETESB, 2008). Segundo este índice, foram estabelecidos valores limite que permitem classificar a água bruta em relação ao parâmetro PFTHM4 em:

- PFTHM4 \leq de 373 $\mu\text{g L}^{-1}$: água considerada adequada para o consumo humano. O valor limite calculado está relacionado à produção de água tratada com formação de THM4 de 80 $\mu\text{g L}^{-1}$.
- 373 < PFTHM4 \leq 461: água adequada para tratamento por ciclo completo ou avançado.
- PFTHM4 > 461 $\mu\text{g L}^{-1}$: água que não deve ser submetida apenas ao tratamento por ciclo completo, requerendo técnicas complementares de tratamento para redução de THMs. O valor limite está relacionado à produção de água tratada com formação de THM4 de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.2.3 Precursores de subprodutos da oxidação

A matéria orgânica natural – MON é o principal precursor presente nos mananciais superficiais de abastecimento. As frações de ácidos húmicos e fúlvicos costumam ser as mais representativas dos mananciais superficiais. No entanto, outras formas de precursores podem estar presentes como compostos causadores de gosto e odor, toxinas e matéria orgânica algácea (PASCHOALATO et al., 2008; WERT; ORTIZ, 2013; DI BERNARDO et al., 2017).

Devido à complexidade e a heterogeneidade da MON, vários parâmetros têm sido estudados para estimar a concentração destes precursores ou representar a reatividade da MON na formação de SPOs, dentre eles têm-se o carbono orgânico total – COT, carbono orgânico dissolvido – COD, e vários índices de absorvância ultravioleta - UV, sendo a absorvância no comprimento de onda de 254nm – UV₂₅₄ a mais utilizada (WEISHAAR et al, 2003; ROCCARO; VANGLIASINDI, 2009).

A absorvância ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm – UV₂₅₄ é um bom parâmetro indicador do conteúdo orgânico da amostra. Já a relação da UV₂₅₄ com o carbono orgânico dissolvido, chamada de absorvância ultravioleta específica – SUVA₂₅₄ apresenta boa correlação com a aromaticidade e hidrofobicidade do carbono orgânico e por isso, boa correlação com o potencial de formar THMs, conforme Tabela 4 (USEPA, 2012).

Assim, a $SUVA_{254}$ é definida pela equação:

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254}}{COD} \cdot \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}$$

Onde:

$SUVA_{254}$ = absorvância específica 254 nm em $L \text{ m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$

UV_{254} = absorvância 254 nm em $\mu\text{A cm}^{-1}$.

COD= carbono orgânico dissolvido em mg L^{-1} .

Tabela 4 – Indicações sobre natureza da matéria orgânica em função da $SUVA_{254}$.

$SUVA_{254}$ $L \text{ m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$	Indicação
< 2,0	Indica a presença de matéria orgânica não húmica e hidrofílica, com baixas absorção UV, demanda de cloro e PFTHM.
2,0 a 4,0	Indica a mistura de matéria orgânica húmica e hidrofóbica com matéria orgânica não húmica e hidrofílica, com médias absorção UV, demanda de cloro e PFTHM.
> 4,0	Indica a presença de substâncias húmicas altamente aromáticas e hidrofóbica, com altas absorção UV, demanda de cloro e PFTHM.

Fonte: adaptado de USEPA (2012).

3.2.4 Ensaios para avaliação da formação de subprodutos da oxidação

Existem três abordagens utilizadas para avaliar a formação de subprodutos na água de acordo com os ensaios/métodos de:

- Potencial de Formação –PF;
- Simulação do Sistema de Distribuição – SDS;
- Condição Uniforme de Formação – UFC.

3.2.4.1 Ensaio de Potencial de Formação – PF

Os ensaios de Potencial de Formação PF são úteis na avaliação da qualidade da água de mananciais em relação à presença de precursores ou na predição da formação de SPOs no sistema de distribuição, ambos sob condições maximizadas de formação. Além disso pode retratar, de forma indireta, a eficiência do tratamento em relação à remoção de precursores da formação.

As condições padronizadas não se destinam a simular processos de tratamento de água, mas são úteis para estimar a concentração máxima de THMs formados com a amostra (APHA; AWWA; WEF, 2012).

As condições de reação do ensaio do potencial de formação são: concentração de cloro livre residual de pelo menos 3 mg L⁻¹ e não superior a 5 mg L⁻¹ no final de um período de reação de 7 dias (para que a reação se estabilize), com temperatura de incubação da amostra de 25 ± 2 °C e pH controlado a 7,0 ± 0,2 com adição de tampão fosfato (APHA; AWWA; WEF, 2012).

3.2.4.2 Ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS

Os ensaios de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS possibilitam estimar a formação de SPOs na água tratada (com cloração), sob condições simuladas de um sistema de distribuição de água.

Estas condições excluem as correções e controles de pH, concentração de precursores, dosagem e concentração residual de cloro. Assim, as amostras de água tratada são expostas à temperatura ambiente e monitoradas ao longo do tempo de reação (correspondente ao tempo de residência da água no sistema de distribuição incluindo o armazenamento). Além disso, inclui os SPOs pré-existentes ao sistema de distribuição (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Não se recomenda o uso do ensaio de SDS para estimar a eficiência de remoção de precursores de um processo de tratamento, pois as formações de SPOs são altamente variáveis em função das concentrações residuais de cloro. Frequentemente são encontradas baixas concentrações residuais de cloro na rede de distribuição ($<1 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$), resultando em menor formação de SPOs do que seria obtido para concentrações residuais de cloro superiores (APHA; AWWA; WEF, 2012).

3.2.4.3 Ensaio de Condição Uniforme de Formação – UFC

O ensaio de Condição Uniforme de Formação – UFC foi proposto por Summers et al. (1996), nos Estados Unidos, devido às limitações das outras duas abordagens (PF e SDS).

No ensaio de SDS as condições de cloração e de exposição que simulam o sistema de distribuição podem ser diferenciadas, para cada avaliação, dificultando a análise comparativa da formação de SPOs e associações em relação ao conteúdo de precursores de cada água.

Por outro lado, o ensaio de PF permite comparações de diferentes águas, devido às suas condições padronizadas, porém são utilizadas condições muito específicas que não retratam a realidade de exposição, especialmente em relação às elevadas concentrações residuais de cloro, temperatura constante e longo tempo de incubação, gerando altas concentrações de SPOs.

O ensaio de UFC apresenta a vantagem de permitir a comparação direta da formação de SPOs em águas de diferentes ETAs, sob condições de formação aproximadas às encontradas na prática usual. As condições de cloração estabelecidas pelo ensaio de UFC são: o tempo de incubação de $24 \pm 1 \text{ h}$, temperatura de incubação de $20,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, pH da incubação de $8,0 \pm 0,2$ e concentração de cloro residual após 24 h de $1,0 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$. Estas condições foram adotadas considerando as condições médias de exposição nos sistemas de distribuição dos EUA.

Além disso, o ensaio de UFC possibilita investigar o efeito da variabilidade sazonal e realizar uma avaliação de como as alterações no tratamento de água afetam a formação de SPOs em uma determinada água.

3.3 MICROALGAS EM MANANCIASIS PARA ABASTECIMENTO

O excesso de nutrientes decorrentes das atividades humanas descartados sem o tratamento adequado, provoca a eutrofização dos mananciais de abastecimento, que associada às condições climáticas, luminosidade, temperatura e pH favorecem a ocorrência de florações de microalgas (ESTEVES, 1998; FUNASA, 2003; HEISLER et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2010).

A presença de florações de microalgas e ou cianobactérias em rios, lagos e reservatórios destinados ao abastecimento, deterioram a qualidade da água. Muitos eventos de gosto e odor (*taste and odour* - T&O) têm sido associados aos compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* – VOCs) produzidos por cianobactérias, algas ou microrganismos heterotróficos (WATSON, 2003; KURODA et al., 2008a).

Dentre as 8 divisões de microalgas existentes, neste trabalho foram utilizadas duas microalgas de divisões distintas, a *Microcystis* sp. do filo cyanophyta e a *Chlorella vulgaris* do filo chlorophyta.

O filo cyanophyta, representa as algas azuis. Este grupo difere dos demais filios de algas por ser procariótica, mais similar às bactérias do que às algas. Não há núcleo distinto como em organismos superiores nem organelas como cloroplastos. Muitas cianobactérias apresentam estruturas cilíndricas preenchidas de gás, chamados de vacúolos ou aerótopos, que permitem o controle de profundidade na coluna d'água, otimizando o aproveitamento de luz solar. Elas podem apresentar-se isoladas, em colônias ou formando filamentos. Os gêneros com maior ocorrência nos sistemas de abastecimento são: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Gomphosphaeria*, *Gleotrichia*, *Microcystis*, *Oscillatoria*. e *Phormidium*. A importância do filo cyanophyta aos sistemas de tratamento de água está relacionada à produção de uma série de compostos causadores de gosto e odor e toxinas (AWWA, 1996).

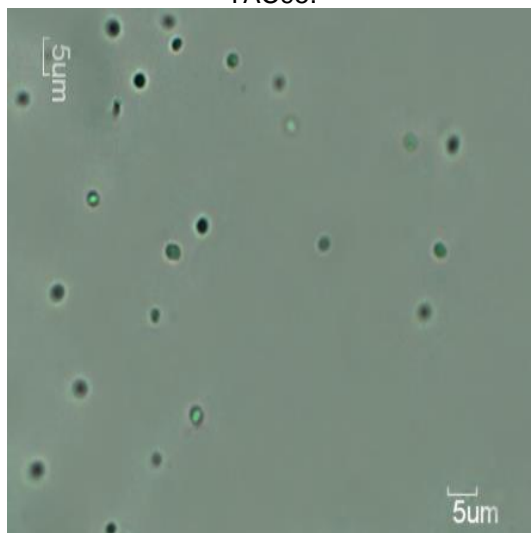
Neste filo, destaca-se a *Microcystis* sp., apresentada na Figura 4, devido sua elevada frequência de ocorrência em mananciais de abastecimento, por ser formadora de “blooms”, por apresentar linhagens produtoras de toxina e por produzir uma variedade de compostos orgânicos voláteis. O volume médio de uma célula de *Microcystis* sp. varia de acordo com a linhagem, entre 14,1 a 87 μm^3 , sendo *M. flos-aquae* de 14,1 μm^3 ; *M. aeruginosa* de 65,5 μm^3 e a *M. wesenbergii* de 87 μm^3 , sendo que em média, cada célula de *M. aeruginosa* apresenta 0,95 pg de carbono orgânico

dissolvido e $SUVA_{254}$ de $0,48 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$ na fase de crescimento (AWWA, 1996; HENDERSON et al., 2008; MCQUAID et al., 2010; FRANCISCO, 2016).

O filo chlorophyta, representa as algas verdes, e é o maior e mais diverso grupo de algas em termos de número de espécies e frequência de ocorrência. Podem ser unicelulares, coloniais, filamentosas ou tubulares. Os gêneros mais comuns são *Actinastrum*, *Chlamydomonas*, *Chlorella*, *Cladophora*, *Hydrodictyon*, *Oocystis*, *Pediastrum*, *Scenedesmus*, *Spirogyra* e *Volvox*. A maior parte das algas verdes são consideradas inofensivas ao tratamento de água para consumo humano, no entanto, podem transpassar para o sistema de tratamento e colonizar reservatórios, causando problemas de gosto e odor às águas (AWWA, 1996).

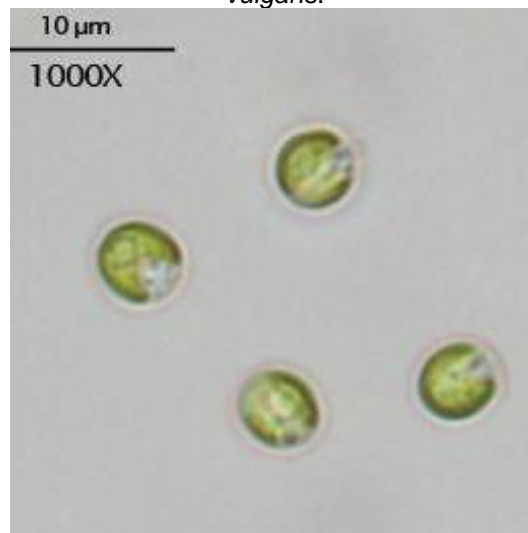
Neste filo destaca-se a *Chlorella vulgaris* devido principalmente, à frequência de ocorrência em mananciais para abastecimento. O volume médio de uma célula de *C. vulgaris* é de $300 \mu\text{m}^3$, sendo que cada célula apresenta em média, cerca de 2,9 pg de carbono orgânico dissolvido e $SUVA_{254}$ de $0,54 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$ na fase de crescimento (FIGUEIREDO; GIANI, 2001; HENDERSON et al., 2008).

Figura 4 – Fotomicrografia de *Microcystis* sp. – TAC95.



Fonte: Francisco (2016)

Figura 5 – Fotomicrografia de *Chlorella vulgaris*.



Fonte: UTEX (2018).

3.3.1 Formação de subprodutos da oxidação devido às microalgas

Os diversos filos e gêneros de microalgas presentes nos mananciais de abastecimento contribuem para o incremento da formação de subprodutos da oxidação, em especial os Trihalometanos e Ácidos Haloacéticos, principalmente devido à liberação de metabólitos secundários que muitas vezes são hidrofílicos e recalcitrantes ao tratamento convencional de água para consumo humano (GRAHAM et al., 1998; TOMLINSON et al., 2016)

Para avaliar a contribuição de algumas dessas microalgas, pesquisas recentes têm abordado a formação dos subprodutos em termos da formação específica - S de Trihalometanos - THM e ácidos haloacéticos - AHA pela matéria orgânica algal, referindo-se à formação de subprodutos por unidade de carbono orgânico precursor (HUANG et al., 2009; LI et al., 2012; ZHANG et al., 2014; GOSLAN et al., 2017; LAP-CUONG et al., 2017; LAP-CUONG et al., 2018). Assim, a formação específica dos subprodutos trihalometanos – STHM e ácidos haloacéticos SAHA, por exemplo, é calculada como:

$$STHM = \frac{THM}{COD} \quad e \quad SAHA = \frac{AHA}{COD}$$

Onde:

STHM= Formação específica de trihalometanos em $\mu\text{g mg}^{-1} \text{ C}$;

THM = concentração de trihalometanos em $\mu\text{g L}^{-1}$;

SAHA= Formação específica de ácidos haloacéticos em $\mu\text{g mg}^{-1} \text{ C}$;

AHA = concentração de ácidos haloacéticos em $\mu\text{g L}^{-1}$;

COD= carbono orgânico dissolvido em mg L^{-1} .

A Tabela 5 apresenta um resumo de dados da literatura sobre a formação específica de trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir de diferentes frações de matéria orgânica algal obtidas para os gêneros *Microcystis* e *Chlorella*, sob diferentes condições de cloração.

Tabela 5 – Formação específica de trihalometanos e ácidos haloacéticos a partir de diferentes frações de matéria orgânica algal para os gêneros *Microcystis* e *Chlorella*, com diferentes condições de cloração, obtidas trabalhos anteriores.

Microrganismo	Condições de cloração				Formação específica de Trihalometanos - STHM ($\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$)	Formação específica de Ácidos Haloacéticos - SAHA ($\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$)	Referência	
	pH	Dosagem de cloro	Temperatura	Tempo				
<i>Microcystis</i> sp.	pH 7,0	$\text{Cl}_{\text{res}} > 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	-	21 °C	7d	MOE: 28 / MOA: 61	MOE: 66 / MOA: 164	Huang et al. (2009)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 5:1	NaOCl	25 °C	3d	MOE: 32,44 / MOI:21,46	MOE: 54,58 / MOI:68,29	Li et al. (2012)
	pH 7,5	$\text{Cl}_{\text{res}} > 3,0 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	22-24 °C	7d	MOI: 64	MOI: 117	Wert e Rosario-Ortiz (2013)
	pH 7,0	$\text{Cl}_{\text{res}} > 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	20 °C	1h	MOA: 42	MOA: 49	Zhang et al. (2014)
	pH 7,0	$\text{Cl}_{\text{res}} > 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	20 °C	2h	MOA: 70	MOA: 108	Zhang et al. (2014)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	pH 7,0	Cl_2 :COD = 10:1	NaOCl	20 °C	4d	MOA: 24,4	MOA: 40,8	Hong et a. (2008)
	pH 7,0	Cl_2 :COT = 2,44:1	NaOCl	25 °C	1d	MOA: 17	MOA: 23	Fang et al. (2010)
	pH 7,0	Cl_2 :COT = 2,44:1	NaOCl	25 °C	2d	MOA: 20	MOA: 29	Fang et al. (2010)
	pH 7,0	Cl_2 :COT = 2,44:1	NaOCl	25 °C	7d	MOA: 22	MOA: 43	Fang et al. (2010)
	pH 7,2	$\text{Cl}_{\text{res}} > 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	22 °C	3d	MOE: 12,5 / MOA: 16	-	Yang et al. (2011)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 7:1	-	25 °C	1d	MOA: 11	-	Liao et al. (2015)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 7:1	-	25 °C	2d	MOA: 19	-	Liao et al. (2015)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 7:1	-	25 °C	3d	MOE: 10 / MOI: 17 MOA: 19 / MC: 8	-	Liao et al. (2015)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 7:1	-	25 °C	7d	MOA: 22	-	Liao et al. (2015)
pH 7,0	Cl_2 :COD = 5:1	-	20 °C	7d	MOA: 42,6	MOA: 28,7	Goslan et al. (2017)	
<i>Chlorella</i> sp.	pH 7,0	Cl_2 :COD = 10:1	NaOCl	20 °C	4d	MOA: 33,0	MOA: 21,84	Hong et a. (2008)
	pH 7,0	$\text{Cl}_{\text{res}} > 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	20 °C	1h	MOA: 130	MOA: 50	Zhang et al. (2014)
	pH 7,0	$\text{Cl}_{\text{res}} > 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	20 °C	2h	MOA: 325	MOA: 68	Zhang et al. (2014)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 5:1	NaOCl	25 °C	7d	MOE: 10,0 / MOI:12,1	MOE: 20,0 / MOI:25,7	Lap-Cuong et al. (2017)
	pH 7,0	Cl_2 :COD = 5:1	NaOCl	25 °C	7d	MOE: 6,4 / MOI: 7,5	MOE: 17,7 / MOI: 31,7	Lap-Cuong et al. (2018)
<i>Chlorella vulgaris</i>	pH 7,2	$\text{Cl}_{\text{res}} > 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	NaOCl	22 °C	3d	MOE: 14 / MOA: 33	-	Yang et al. (2011)

Onde: Cl_{res} = Cloro residual; Cl_2 : COD = Dosagem de cloro livre em relação ao carbono orgânico dissolvido; Cl_2 : COT = dosagem de cloro livre em relação ao carbono orgânico total; NaOCl = Hipoclorito de sódio; MOI = Matéria orgânica intracelular extraída por lise celular e filtração/centrifugação; MOE: Matéria orgânica extracelular, obtida pela filtração/centrifugação das culturas; MOA = Matéria orgânica algal, obtidas através da filtração/centrifugação da cultura e ressuspensão do material retido/pellets; MC = Membranas celulares, obtidas promovendo a lise celular, com extração da matéria orgânica intracelular por filtração/centrifugação; e ressuspensão do material retido/pellets;

Fonte: O autor (2018)

Graham et al. (1998) avaliaram a significância das microalgas *Asterionella formosa* e *Anabaena flos-aquae* como precursoras de trihalometanos. Os autores encontram que a cloração da matéria orgânica algal em suspensão - MOAS (células) de ambas as espécies é capaz de produzir o dobro das concentrações da matéria orgânica algal dissolvida - MOAD.

Huang et al. (2009) avaliaram a formação específica THM e AHA para *Microcystis aeruginosa*, em pH 7,0, concentração residual de cloro livre superior a 0,5 mg L⁻¹, temperatura de 21 °C e tempo de reação de 7 dias. Os autores obtiveram formação específica de THM de 28 µg mg⁻¹ C para matéria orgânica extracelular e 61 µg mg⁻¹ C para matéria orgânica intracelular. Com relação a formação específica de AHA, os autores obtiveram 66 e 164 µg mg⁻¹ C para a matéria orgânica extra e intracelular, respectivamente.

Li et al. (2012) avaliaram a formação específica de THM4 e AHA9 para as frações intra e extracelular de *Microcystis aeruginosa* utilizando pH 6,8, temperatura de 25±1 °C, tempo de reação de 7 dias e dosagem de cloro de 5,0 mg mg⁻¹.C proveniente de hipoclorito de sódio. Para a densidade celular de 2,01x10¹¹ cél mL⁻¹, foram avaliadas as frações matéria orgânica extra e intracelular, sendo obtidos respectivamente COD de 29,7 e 100,5 mg L⁻¹, SUVA₂₅₄ de 0,72 e 0,91 L m⁻¹ mg⁻¹ C, PFTHM4 de 32,44 e 21,46 µg mg⁻¹ C e PFAHA9 de 54,58 e 68,29 µg mg⁻¹ C. Os autores destacam que as concentrações de THM4 e AHA9 foram representadas respectivamente pelas concentrações de TCM e dos ácidos cloroacéticos (MCAA, DCAA e TCAA) devido à ausência de bromo na amostra.

Zhang et al. (2014) estudaram a formação específica de nove espécies de microalgas incluindo três clorofíceas – *Chlorella* sp., *Chlamydomonas* sp. e *Scenedesmus quadricauda*; três diatomáceas – *Navicula pelliculosa*, *Nitzschia palea* Grunow sp. e *Synedra* sp.; e três cianobactérias – *Microcystis* sp., *Chroococcus* sp. e *Gloeocapsa* sp. A amostra foi clorada em pH 7,0, com dosagem residual de cloro de 2,0 mg L⁻¹, temperatura de 20 °C e tempo de reação máximo de 2 horas. Foi avaliada a formação específica de THM4 e AHA9. Os autores concluíram que as algas clorofíceas e as diatomáceas apresentam maior formação específica do que as cianobactérias.

Goslan et al. (2017) avaliaram a formação específica de THM4 e AHA9 para 6 microalgas, sendo elas: três cianofíceas – *Aphanizomenon flos-aquae*, *Anabaena flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*; duas diatomáceas – *Asterionella formosa* e *Melosira*

sp., e uma clorófitica *Scenedesmus subspicatus*. Para as condições testadas, o TCM correspondeu a mais de 99% da concentração total de THM4, sendo a formação específica de TCM entre 25 e 55 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para cianofíceas e em torno de 20 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para as diatomáceas e a clorófitica. Em relação aos AHA9, as espécies DCAA e TCAA corresponderam a mais de 99% da concentração total de AHA9, sendo a formação específica de 20 a 30 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para cianofíceas, entre 15 e 25 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para as diatomáceas e 35 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para a clorófitica.

Lap-cuong et al. (2017) estudaram o as frações de matéria orgânica extra e intracelulares de *Chlorella* sp. na formação específica de THM4 e AHA9. A formação específica para a matéria orgânica intracelular foi superior à extracelular, sendo 21% superior para o THM4 e 25% para o AHA9.

Lap-Cuong et al. (2018) avaliaram a formação específica de THM4 e AHA9 nas frações intra e extracelular de uma cultura de *Chlorella* sp. Neste trabalho, as amostras foram diluídas para resultar em COD de 5 mg L^{-1} , tamponadas em pH 7,0, utilizou-se dosagem de $\text{Cl}_2:\text{COD}$ de 5:1, temperatura de reação de 25 °C e tempo de contato de 7,0 dias. A formação específica de THM4 resultou em 6,4 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para a MOI e 7,5 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para a MOE e a formação específica de AHA9 resultou em 17,7 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para a MOE e 31,7 $\mu\text{g mg}^{-1}\text{ C}$ para a MOE, sendo, portanto, a formação específica para as frações intracelulares superior à formação específica para as frações extracelulares.

3.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

As tecnologias de tratamento de água envolvendo a coagulação química são as mais aplicadas em mananciais superficiais. Nestes processos, a água bruta é submetida à coagulação, usualmente com sais de alumínio ou ferro.

Após a coagulação, a água desestabilizada é submetida a agitação lenta para que os flocos alcancem tamanho suficiente para serem removidos por sedimentação ou flotação por ar dissolvido. Posteriormente a água passa pela filtração para retenção dos sólidos remanescentes. Esta tecnologia de tratamento recebe o nome de Ciclo completo (DI BERNARDO et al., 2017).

Neste tratamento, a fração hidrofóbica da MON e de elevada massa molecular é mais facilmente removida do que a hidrofílica e de baixa massa molecular (OMS,

2011; DI BERNARDO et al., 2017). A Tabela 6 apresenta a relação entre o $SUVA_{254}$, a composição da MON e a remoção de COD no tratamento por coagulação.

Tabela 6 – Estimativa da eficiência do ciclo completo na remoção de COD a partir da $SUVA_{254}$

$SUVA_{254}$ $L\ m^{-1}\ mg^{-1}\ C$	Composição da MON	Coagulação	Remoção de COD
< 2,0	Predominância de substâncias não húmicas, hidrofílicas e compostos com baixa massa molecular aparente	MON tem pouca influência no mecanismo	< 25% para o sulfato de alumínio e maior para os sais de ferro
2,0 a 4,0	Mistura de substâncias húmicas aquáticas, de MON com características hidrofóbicas e hidrofílicas, e de compostos com baixa massa molecular aparente	MON influencia o mecanismo	25 a 50% para o sulfato de alumínio e baixa para sais de ferro
> 4,0	Substâncias húmicas, hidrofobicidade alta, compostos com massa molecular aparente elevada	MON controla o mecanismo	> 50% para sulfato de alumínio Baixa para sais de ferro

Fonte: adaptado de Matilainen et al. (2010).

É possível observar na Tabela 6, que o tratamento por ciclo completo é mais eficiente na remoção das moléculas de elevada massa molecular, substâncias húmicas e hidrofóbicas e menos eficiente na remoção de substâncias de baixa massa molecular, não húmicas e hidrofílicas, sendo estas parcialmente recalcitrantes ao tratamento por ciclo completo. Uma alternativa para aumentar a remoção de MON neste processo seria a utilização de carvão ativado pulverizado, que pode ser adicionado antes, junto (OMS, 2011) ou após coagulação, para adsorver compostos dissolvidos e ser removido com os flocos na unidade de sedimentação ou flotação.

A presença de microalgas em mananciais para abastecimento pode enriquecer os ambientes aquáticos com matéria orgânica de natureza hidrofílica, e acarretar implicações negativas aos sistemas de abastecimento de água, como o aumento da dosagem de produtos químicos na coagulação, aumento da turbidez, redução substancial da duração das carreiras de filtração, com aumento da frequência de lavagens dos filtros e consequente redução da produtividade de água potável, diminuição da eficiência da desinfecção, ocorrência de gosto e odor, entre outros. (KURODA, 2008b; TOMLINSON et al., 2016).

Para evitar as implicações negativas das microalgas nas estações de tratamento, têm se utilizado em alguns casos, a pré-cloração para prevenir o acúmulo de células nos filtros e decantadores. No entanto, a pré-cloração degrada a membrana celular das microalgas provocando a liberação da matéria orgânica intracelular,

considerada maior precursora de SPOs em relação à matéria orgânica extracelular (GRAHAM et al., 1998; LI et al., 2012; MIN et al., 2012; ZAMYADI et al., 2013b; WERT et al., 2013; ZHOU et al., 2014a; ZHOU et al., 2014b; WERT et al., 2014).

Do ponto de vista operacional, a pré-oxidação deve ser evitada durante florações de microalgas a menos que adequados valores de concentração do residual de cloro vezes tempo de contato - CT possam ser garantidos para assegurar a oxidação eficiente dos metabólitos liberados, e que haja controle dos subprodutos formados no tratamento e no sistema de distribuição, mesmo que para isso, uma barreira adicional ao tratamento seja implementada (ZAMYADI et al., 2012; WERT et al., 2014).

Devido a estes riscos de exposição, os processos físicos de remoção das células com seu conteúdo intacto (sem ruptura) ou a biodegradação devem ser uma forma mais eficiente de se controlar a formação de SPOs, enquanto que pré-tratamentos como pré-ozonização e pré-cloração que podem causar a lise celular devem ser evitados (HUANG et al., 2009). A remoção das células de cianobactérias nas estações de tratamento de água por coagulação-floculação e sedimentação tem se mostrado dependentes da espécie (ZAMYADI et al., 2013a) sendo necessários estudos comparando a eficiência deste processo em relação a diferentes espécies de cianobactérias.

3.4.1 Remoção de precursores no tratamento por ciclo completo

A USEPA define o termo coagulação melhorada como a adição de coagulante suficiente para melhorar a remoção de precursores de subprodutos da oxidação pelo tratamento de água por ciclo completo e visando o controle dos precursores de SPOs, e estabelece que todos sistemas convencionais de tratamento devem atender as remoções mínimas constantes na Tabela 7, exceto se o sistema atender a pelo menos um dos seguintes requisitos: (1) se água bruta apresentar carbono orgânico total - COT inferior a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; (2) se água tratada apresentar COT inferior a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; (3) se água bruta apresentar COT inferior a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, alcalinidade superior a 60 mg L^{-1} de CaCO_3 e THM4 inferior a $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ e AHA5 $< 0,030 \text{ mg L}^{-1}$; (4) Se THM4 inferior a $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ e AHA5 $< 0,030 \text{ mg L}^{-1}$ e o cloro é a única forma de desinfecção e manutenção de residual; (5) se a água bruta apresenta SUVA_{254} inferior a $2,0 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$ e (6) se a água tratada apresenta SUVA_{254} inferior a $2,0 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$ (USEPA, 1998; USEPA, 1999; USEPA, 2006).

Tabela 7 – Remoção de COT pela coagulação melhorada ou abrandamento melhorado para sistemas de tratamento convencionais.

Concentração de carbono orgânico total da água bruta (mg L ⁻¹)	Alcalinidade da água bruta (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)		
	0 a 60	> 60 a 120	> 120
	Remoção mínima de COT recomendada		
2,0 a 4,0	40%	30%	20%
4,0 a 8,0	45%	35%	25%
> 8,0	50%	40%	30*

Fonte: USEPA (1998) e USEPA (1999).

Archer e Singer (2006) examinaram a relação entre a SUVA₂₅₄ e a eficiência da coagulação na remoção de COT, UV₂₅₄ e precursores de SPOs. Segundo os autores, elevados valores de alcalinidade na água bruta comprometem o tratamento pois dificultam alcançar o pH ótimo para remoção de MON, entre 5,5 e 6,5. Os autores observaram ainda que águas brutas com alcalinidade elevada tendem a apresentar baixos valores de SUVA₂₅₄ devido à prévia complexação e precipitação de componentes hidrofóbicos, que seriam removidos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. Assim, o tratamento por ciclo completo apresenta menor eficiência nestas águas devido à reduzida concentração de componentes hidrofóbicos, sendo, portanto, a SUVA₂₅₄ mais adequada para ser utilizada como parâmetro de remoção de COT. Os autores, e propuseram as remoções mínimas de COT em função da SUVA₂₅₄ da água bruta constantes na Tabela 8.

Tabela 8 – Remoção mínima de COT por coagulação melhorada em função da SUVA₂₅₄ da água bruta.

SUVA ₂₅₄ L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	Remoção mínima de COT recomendada - %
1,0 a 2,0	35 %
>2,0 a 3,0	40 %
>3,0 a 4,0	40 %
> 4,0	55 %

Fonte: Archer e Singer (2006).

Liang e Singer (2003) estudaram o efeito da coagulação na redução de precursores e subprodutos da oxidação em cinco mananciais de abastecimento. Em condições de coagulação otimizadas em escala de bancada, utilizando coagulante à base de alumínio como coagulante, os autores reportaram maiores remoções de UV₂₅₄, AHA9 e THM4 do que de COT, sugerindo a maior remoção de constituintes hidrofóbicos e cromóforos pela coagulação.

Andreola et al. (2005) estudou a formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água de Maringá-PR que utiliza pré-cloração nos períodos de estiagem e chuvoso, com coletas das águas brutas e tratadas. Para as águas brutas,

o autor obteve valores de UV_{254} da ordem de 0,1 a 1,7 $uA\ cm^{-1}$ e COT de 5 e 20 $mg\ L^{-1}$ para os períodos de estiagem e chuvoso, respectivamente. Ao final do tratamento, para ambos os períodos foram observados COT da ordem de 2,0 $mg\ L^{-1}$, no entanto, a formação de THM4 foi de 5,0 $\mu g\ L^{-1}$ no período de estiagem e de 57,8 $\mu g\ L^{-1}$ no período chuvoso.

Cesco (2007) avaliou a remoção de MON e a formação de THM4 no sistema de abastecimento de presidente Epitácio – SP. A remoção de MON correlacionada a UV_{254} quando efetuada a pré-cloração foi de 65 a 89%. Utilizando pré-cloração e cloreto férrico como coagulante, a formação de THM4 ao final do tratamento variou entre 14,0 e 37,7 $\mu g\ L^{-1}$ com média de 21,7 $\mu g\ L^{-1}$ e na rede de 25,0 a 49,0, com média de 35,7 $\mu g\ L^{-1}$. Utilizando pré-cloração e PAC como coagulante, ao final do tratamento a formação de THM4 variou entre 9,0 e 32,0 com média 16,3 $\mu g\ L^{-1}$ e na rede de 17,0 a 85,0 com média 41,8 $\mu g\ L^{-1}$.

Alvarenga (2010) avaliou a formação de THM4 e AHA5 em três ETAs com mananciais de captação e tecnologias de tratamento distintas. A ETA A realiza o tratamento por ciclo completo, a ETA B por filtração direta descendente/flotação e a ETA C por filtração direta descendente. Para a ETA A, foram observadas concentrações médias de THM4 de 15,1 4 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA, e 20,4 $\mu g\ L^{-1}$ na rede; e de AHA5 de 16,1 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA e 18,6 na rede de distribuição. Para a ETA B, foram observadas concentrações médias de THM4 de 29,5 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA, e 26,9 $\mu g\ L^{-1}$ na rede; e de AHA5 de 27,5 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA e 31,3 na rede de distribuição. Para a ETA C, foram observadas concentrações médias de THM4 de 89,3 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA, e 174,4 $\mu g\ L^{-1}$ na rede; e de AHA5 de 64,8 $\mu g\ L^{-1}$ ao final da ETA e 116,6 na rede de distribuição. Para todas as ETAs, as maiores concentrações médias entre os THM4 foram observadas para o TCM; e entre os AHA5 foram observadas para o MCAA e DCAA.

Feng et al. (2016) avaliaram a coagulação química com cloreto férrico, sulfato de alumínio e cloreto de alumínio na remoção de MON de água de reservatório. Os autores fracionaram a matéria orgânica em termos de matéria orgânica hidrofóbica, fracamente hidrofóbica e hidrofílica. Para as condições testadas, a remoção de COD foi cerca de 25%, sendo esta proveniente majoritariamente da remoção das frações hidrofóbicas. Os autores explicam que a matéria orgânica hidrofóbica tem maior densidade de cargas e peso molecular comparada à hidrofílica, aspectos que favorecem a coagulação pelos mecanismos de neutralização de cargas e adsorção.

Em relação aos subprodutos da oxidação, a redução do PFTHM4 variou entre 25 e 40% e do PFAHA9 entre 0 e 23% para os coagulantes testados, sendo o cloreto férrico o coagulante mais eficiente.

Golea et al. (2017) estudaram a formação de subprodutos em 30 estações de tratamento de água da Escócia pelo período de dois anos, todas elas abastecidas por mananciais superficiais e utilizando tratamento por ciclo completo com coagulante à base de alumínio como coagulante. Para as águas brutas, o COD variou entre 1,6 e 21,4, com média 7,74 mg L⁻¹, a UV₂₅₄ variou entre 0,03 e 0,96 com média de 0,37 cm⁻¹, a SUVA₂₅₄ variou entre 0,53 e 9,17 com média de 4,72 L m⁻¹ mg⁻¹ C, a formação específica de THM4 – STHM4 variou entre 25 e 276, com média de 121,87 µg mg⁻¹ C e a formação específica de AHA5 - SAHA5 variou entre 27 a 336 com média de 154,27 µg mg⁻¹ C. Para as águas tratadas, o COD variou entre 0,80 e 3,70, com média de 1,92 mg L⁻¹, a UV₂₅₄ variou entre 0,01 e 0,08 com média 0,04 cm⁻¹, a SUVA₂₅₄ variou entre 0,95 e 3,64 com média 2,09 L m⁻¹ mg⁻¹ C, o STHM4 variou entre 24,00 e 169,00 com média 77,80 µg mg⁻¹ C e o SAHA5 variou entre 11,00 a 171,00 com média 66,30 µg mg⁻¹ C.

Chunxia et al. (2017) avaliaram a coagulação química com cloreto de alumínio na remoção de MON de água de reservatório enriquecida com *Microcystis aeruginosa* e densidade celular da ordem de 2,0x10⁶ cél mL⁻¹. Os autores fracionaram a matéria orgânica em função de sua massa molecular, encontrando remoções de COD de 40 a 44% para MON de massa molecular superior a 30 kDa; remoções inferiores para faixa de 5 a 30 kDa, e não apresentando remoção de COD para MON de massa molecular inferior a 5 kDa.

3.4.2 Adsorção em carvão ativado

O carvão ativado é produzido a partir da carbonização de material carbonáceo na ausência de oxigênio, gerando um material poroso com grande área superficial (entre 500 e 1500 m² g⁻¹) e elevada afinidade por compostos orgânicos. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, os poros dos carvões são classificados de acordo com o tamanho médio do diâmetro (IUPAC, 1985):

- Microporos, com diâmetro médio < 2 nm, proporciona alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões;

- Mesoporos, com diâmetro médio entre 2 e 50 nm, responsável pela adsorção de moléculas de grandes dimensões como corantes, ácidos húmicos.
- Macroporos, com diâmetro médio maior que 50 nm, têm a principal função de servir como um meio de transporte para as moléculas gasosas;

Para Di Bernardo et al. (2011), entre os principais parâmetros para avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado, encontram-se:

- Índice de Fenol: Refere-se à quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessária para reduzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 100 a 10 mg L⁻¹;
- Índice de Azul de Metileno: refere-se à capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno, e está relacionado os poros de abertura superior a 1,5 nm;
- Número de Iodo: expressa a quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 2,5 g L⁻¹, e está relacionado com os poros de abertura inferior a 1 nm.

O CAP é adicionado à água e removido no tratamento juntamente com o lodo e o CAG é utilizado em colunas (filtros) de leito fixo, sendo muito mais eficiente e requerendo menor quantidade de carvão por volume de água tratada (OMS, 2011). A Tabela 9 apresenta os principais usos, vantagens e desvantagens do emprego de CAP e CAG no tratamento de água.

Tabela 9 – Principais usos, vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água

	Tipos de Carvão Ativado	
	Granular	Pulverizado
Usos	Geralmente é utilizado na presença contínua de microcontaminantes	Geralmente utilizado em caso de contaminação ou redução sazonal ou intermitente da qualidade da água.
Parâmetros de uso	Tempo de contato: 5 – 30 min	Dosagem: 10 – 100 mg L ⁻¹ .
Vantagens	Possibilidade de regeneração	Menor custo inicial comparado ao CAG Possibilidade de alteração da dosagem e emprego sazonal
Desvantagens	Maior custo comparado ao CAP; Necessidade de construção de colunas de adsorção (filtros).	Maior produção de lodo; Menor eficiência na adsorção;

Fonte: Snoeyink e Summers (1999), Di Bernardo et al. (2017) e OMS (2011)

3.4.3 Remoção de precursores por adsorção em carvão ativado

Uyak et al. (2007) estudaram a remoção de precursores de THMs por coagulação melhorada e adsorção em carvão ativado pulverizado, utilizando água do Lago Terkos (Turquia). A água bruta apresentou turbidez de 2,80 a 7,10 UNT, pH 7,71 a 8,65; COD de 3,80 a 5,01 mg L⁻¹, UV₂₅₄ de 0,084 a 0,188 cm⁻¹; SUVA₂₅₄ de 2,21 a 3,75 L m⁻¹ mg⁻¹ C e PFTHM4 de 221 a 381 µg L⁻¹. Os autores, realizaram os experimentos em Jarreste, adicionando CAP após a coagulação realizada com tempo e agitação na mistura rápida de T_{mr} = 1 min e G_{mr} = 150 rpm, floculação com T_{floc} = 30 min e G_{floc} = 30 rpm e sedimentação com T_{sed} = 60 min. Foi utilizado cloreto férrico como coagulante, com dosagens de Fe variando de 6 a 30 mg L⁻¹, e dosagens de CAP de 10 a 80 mg L⁻¹. De forma geral, as remoções de COD, UV₂₅₄ e PFTHM foram maiores para as maiores a dosagens de cloreto férrico e a partir de 40 mg L⁻¹ de CAP não foram constatados acréscimos significativos de eficiência. Para a dosagem de CAP de 40 mg L⁻¹, foram obtidas reduções de COD de 53, 67 e 73%, UV₂₅₄ de 62, 69 e 83%, SUVA₂₅₄ de 10, 20 e 35%; PFTHM4 de 55%, 60% e 80% para dosagem de Fe de 6,7; 13,5 e 27 mg L⁻¹ respectivamente.

Álvarez-Uriarte et al. (2010) utilizando uma água bruta com COD de 1,9 mg L⁻¹, UV₂₅₄ de 0,060 cm⁻¹ e PFTHM de 113,1 µg L⁻¹ avaliaram a eficiência da coagulação melhorada e da adição de carvão ativado pulverizado ao processo na remoção de precursores. Os autores obtiveram como condições otimizadas a dosagem de alumínio de 20 mg L⁻¹ em pH 8,0 e dosagem de CAP de 50 mg L⁻¹. Para a coagulação melhorada sem e com adição de CAP foram alcançadas respectivamente remoções de 42 e 56% da UV₂₅₄, 30 e 32% de COD e 43 e 66% do PFTHM4.

Kristiana, Joll e Heitz (2011) estudaram a remoção de COD, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄ e redução da formação de THM4 e AHA9 em uma estação de tratamento de água da Austrália, tratando água de um lago com coagulação melhorada e carvão ativado pulverizado. A água bruta apresentou COD de cerca de 20 mg L⁻¹, UV₂₅₄ de 0,979 cm⁻¹ e SUVA₂₅₄ de 5,2 L m⁻¹ mg⁻¹ C. Para a coagulação melhorada sem e com adição de CAP, os autores obtiveram eficiências de remoção de COD de 73 e 93% e de UV₂₅₄ de 90 e 98% respectivamente. As formações de THM4 e AHA9 para as águas tratadas sem adição de CAP foram de 375 e 160 µg L⁻¹, e para as águas tratadas com a adição de CAP foram de 75 e 30 µg L⁻¹ respectivamente.

3.5 ECOTOXICIDADE

A ecotoxicologia refere-se ao estudo científico dos efeitos adversos das substâncias químicas aos organismos vivos. A análise ecotoxicológica objetiva verificar se substâncias químicas, isoladas ou combinadas, são nocivas; bem como em que proporção, como e onde manifestam seus efeitos (AZEVEDO; CHASIN, 2003; KNIE; LOPES, 2004).

Os ensaios ecotoxicológicos consistem na exposição de um organismos-teste, representativos do ambiente, à diferentes concentrações de uma ou mais substâncias, durante um período de tempo determinado (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Devido a diferente sensibilidade dos organismos-teste, é importante utilizar mais de um organismo, em especial de diferentes níveis tróficos (KNIE; LOPES, 2004; ARAGÃO; ARAÚJO, 2006).

O efeito de substâncias químicas sobre os organismos-teste podem ser agudo, quando causam letalidade, ou crônico quando resultam em mudanças morfológicas, fisiológicas, histológicas, alterações no crescimento, na reprodução, no metabolismo e no comportamento dos organismos (KNIE; LOPES, 2004).

Nos ensaios de ecotoxicidade aguda com *Daphnia* avalia-se a imobilidade dos organismos (ARAGÃO; ARAÚJO, 2006). O efeito é considerado não significativo quando afeta até 10% dos indivíduos por diluição-teste. Para determinar relações de concentração/efeito válidas é ideal que sejam testadas, no mínimo, cinco diluições da amostra, das quais pelo menos duas causem mais de 50% de efeito e duas causem menos, sendo estes valores preferencialmente situados no intervalo de 20 e 80% de efeito (KNIE; LOPES, 2004). As relações concentração/efeito podem ser expressas de diferentes formas, a Tabela 10 apresenta as principais relações concentração/efeito.

Tabela 10 – Principais relações concentração/efeito utilizadas em estudos ecotoxicológicos.

Denominação	Definição
CE ₀	Concentração efetiva inicial Maior concentração na qual não se observa efeito aos organismos expostos.
CE ₅₀	Concentração efetiva mediana Concentração que causa efeito a 50% dos organismos expostos.
CL ₀	Concentração letal inicial Maior concentração na qual não se observa letalidade aos organismos expostos
CL ₅₀	Concentração letal mediana Concentração que causa letalidade a 50% dos organismos expostos
CI _{P%}	Concentração de inibição Concentração que causa a inibição na reprodução ou crescimento dos organismos expostos.

Fonte: Knie e Lopes (2004); ABNT (2009) e ABNT (2010).

Desde que os subprodutos da oxidação foram associados a efeitos tóxicos, em especial os trihalometanos e os ácidos haloacéticos, pesquisas foram realizadas para verificar a ecotoxicidade desses compostos isoladamente. No entanto, é válido ressaltar que a formação de subprodutos pela reação do cloro com a matéria orgânica é não específica, sendo formados diversos compostos simultaneamente.

Dessa forma, ocorre a exposição simultânea aos subprodutos formados, e o efeito da exposição a mais de uma substância pode ser aditivo, sinérgico ou antagônico. O efeito é aditivo, quando o efeito final é igual à soma dos efeitos individuais dos agentes; sinérgico, quando o efeito final é potencializado, maior do que a soma dos efeitos individuais; ou antagônicos, quando o efeito final é inferior a soma dos efeitos individuais (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A Tabela 11 apresenta resultados de ensaios de toxicidade aguda de subprodutos da oxidação realizados com os organismos *D. magna* e *Artemia salina*.

Tabela 11 – Resultados de ecotoxicidade aguda de THMs e AHAs em *Daphnia magna* e *Artemia salina* em diferentes tempos de exposição.

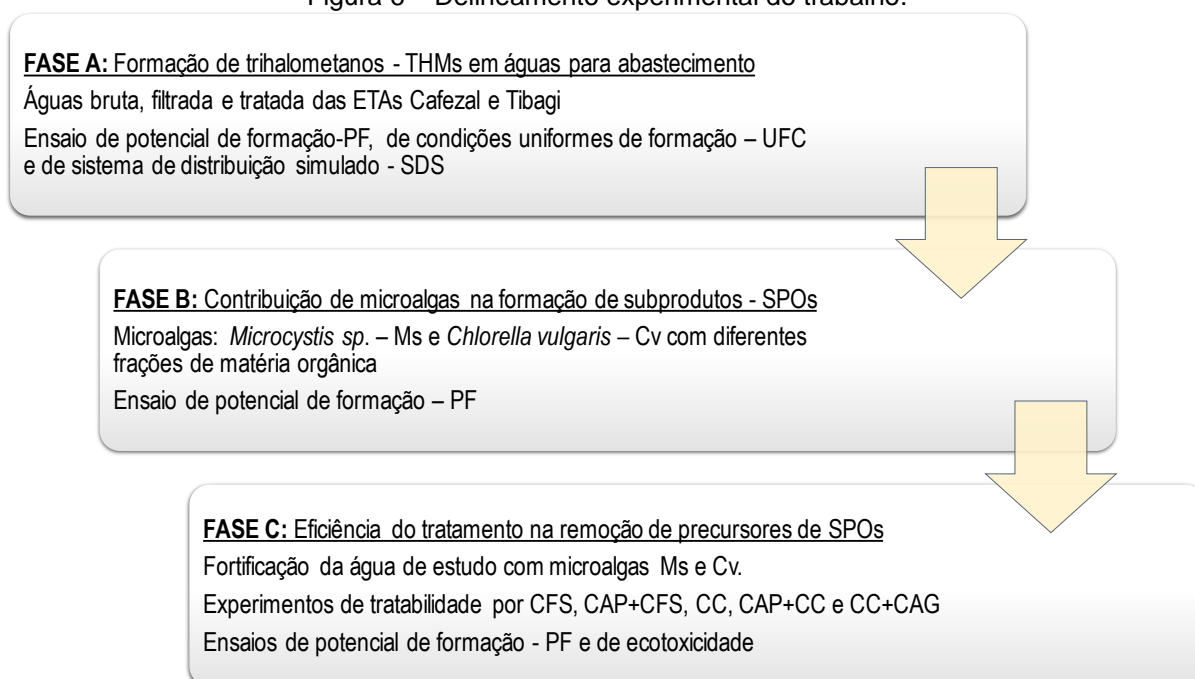
Contaminante	Organismo teste	Efeito / Toxicidade	Referência
Triclorometano - TCM	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 29 mg L ⁻¹	USEPA (1978) LeBlanc (1980)
		CL ₅₀ 48h: 29 mg L ⁻¹	
		CL ₀ : < 7,8 mg L ⁻¹	
Triclorometano - TCM	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 48h: 353 mg L ⁻¹	Cowgill e Milazzo (1991)
Triclorometano - TCM	<i>Artemia salina</i>	CE ₅₀ 24h: 30 mg L ⁻¹	Foster e Tullis (1984)
Triclorometano - TCM	<i>Daphnia magna</i>	CE ₀ 24h: 48 mg L ⁻¹	Kuhn et al. (1989)
		CE ₅₀ 24h: 79 mg L ⁻¹	
Tribromometano - TBM	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 56 mg L ⁻¹	USEPA (1978) LeBlanc (1980)
		CL ₅₀ 48h: 46 mg L ⁻¹	
		CL ₀ : < 7,8 mg L ⁻¹	
Dibromoclorometano - DBCM	<i>Daphnia magna</i>	CL ₀ 21d: 0,063 mg L ⁻¹	JME (2008)
Dibromoclorometano - DBCM	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 99,6 mg L ⁻¹	Fisher et al. (2014)
		CL ₅₀ 48h: 58,1 mg L ⁻¹	
Ácido dicloroacético - DCAA	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 112,7 mg L ⁻¹	Fisher et al. (2014)
		CL ₅₀ 48h: 55,3 mg L ⁻¹	
Ácido dibromoacético - DBAA	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 293,0 mg L ⁻¹	Fisher et al. (2014)
		CL ₅₀ 48h: 254,4 mg L ⁻¹	
Ácido tribromoacético - TBAA	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: 552,4 mg L ⁻¹	Fisher et al. (2014)
		CL ₅₀ 48h: 355,9 mg L ⁻¹	
Água do Rio Tibagi fortificada com 9,8E+05 cél mL ⁻¹ de <i>Nostoc</i> sp. clorada com excesso de cloro por 7d (Residual > 3,0 mgL ⁻¹) e desclorada com ácido ascórbico; resultando em: AHA7=168 µgL ⁻¹ e THM4 = 96 µgL ⁻¹	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: Não tóxico	Cardoso (2018)
		CL ₅₀ 48h: 93%	
	<i>Artemia salina</i>	CE ₅₀ 24h: 97%	
Água do Rio Tibagi fortificada com 7,8E+05 cél mL ⁻¹ de <i>Nitzschia</i> sp. clorada com excesso de cloro por 7d (Residual > 3,0 mgL ⁻¹) e desclorada com ácido ascórbico; resultando em: AHA7=160 µgL ⁻¹ e THM4 = 96 µgL ⁻¹	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 24h: Não tóxico	Cardoso (2018)
		CL ₅₀ 48h: Não tóxico	
	<i>Artemia salina</i>	CE ₅₀ 24h: 97%	
		CE ₅₀ 48h: 95%	

Fonte: O autor (2018)

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a contribuição da presença de microalgas para a formação de subprodutos da oxidação com cloro e a eficiência do tratamento de água com microalgas por ciclo completo e adsorção, foram realizadas coletas nas estações de tratamento de água de Londrina-PR. Os ensaios e experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento, do Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU da Universidade Estadual de Londrina – UEL, conforme representado no delineamento experimental do trabalho ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Delineamento experimental do trabalho.



Fonte: o autor (2018)

4.1 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para a caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo antes e após os ensaios/experimentos, foram empregados os parâmetros, métodos e equipamentos apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Métodos e equipamentos para caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo.

Parâmetro	Método	Equipamento (modelo/marca)	Referência
pH	Potenciométrico	pHmetro Digimed DM-2P	SM 4500-H+ B
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom	SM 2320 B
Temperatura (°C)	Termômetro digital	pHmetro Digimed DM-2P	SM 2550 B
Turbidez (uT)	Nefelométrico	Turbidímetro HACH 2100Q	SM 2130 B
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS	SM 2120 C
Cor verdadeira (uH)			SM 2120 C
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	Eletrométrico	Condutivímetro Digimed DM - 3P	SM 2510 B
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	Dosimat plus 865 Methrom	SM 2340 C
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS	SM 10200 H
Alumínio (mg Al L ⁻¹)			SM 3500-AI
Nitrogênio total (mg N L ⁻¹)			SM 4500-Norg B
Absorbância 254 nm (uA cm ⁻¹)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro Agilent Cary 60	SM 5910
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	Gravimétrico	Mufla Marconi MA 385/3	SM 2540 C
Densidade celular (cél mL ⁻¹)	Contagem celular Neubauer e Utermohl	Microscópio óptico e Microscópio invertido	SM 10200 F Utermöhl (1958)
Microcistinas totais (µg L ⁻¹)	Imunoensaio competitivo indireto – IC ELISA	Leitora de Microplaca ELISA	Yamashita (2017)
Cloro residual livre (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico - DPD	Colorímetro HACH DR890	SM 4500 CL
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	Combustão a alta temperatura	COT Vario TOC Select/Elementar	SM 5310 B
Trihalometanos (µg L ⁻¹)	Cromatográfico CG-ECD	Cromatógrafo Agilent Technologies, 7820A	551.1 USEPA (1995)
Ácidos Haloacéticos (µg L ⁻¹)	Cromatográfico UHPLC-MS/MS	Cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 e Espectrômetro de massas Thermo Scientific - TQS	Rosa (2015)

SM: Standard Methods for Water Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA AWWA, WEF, 2012)

Fonte: o autor (2018)

4.2 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO

Neste trabalho foram utilizados três métodos de avaliação da formação de subprodutos da oxidação, sendo: ensaios de Potencial de Formação – PF, Condições Uniforme de Formação – UFC e Simulação do Sistema de Distribuição – SDS. A Tabela 13 apresenta um resumo das condições experimentais utilizadas em cada um dos ensaios, que serão detalhados a seguir.

Tabela 13 – Resumo das condições experimentais para os ensaios de formação de SPOs.

Ensaio de formação de SPOs	Potencial de Formação - PF	Condição Uniforme de Formação - UFC	Simulação do Sistema de Distribuição - SDS
Tempo de incubação (dias)	3 e 7	1	0, 1, 3, 5 e 7
Temperatura de incubação (°C)	25 ± 2	20 ± 1	Temperatura ambiente
Concentração de cloro residual (mg L ⁻¹)	3,0 a 5,0	0,6 a 1,4	-
pH	7,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2	-
Tampão	Fosfato 2%	Fosfato 2%	-
Referência	APHA, AWWA, WEF SM 5710 B (2012)	Summers et al. (1996)	APHA, AWWA, WEF SM 5710 C (2012)

Fonte: organizado pelo autor (2018)

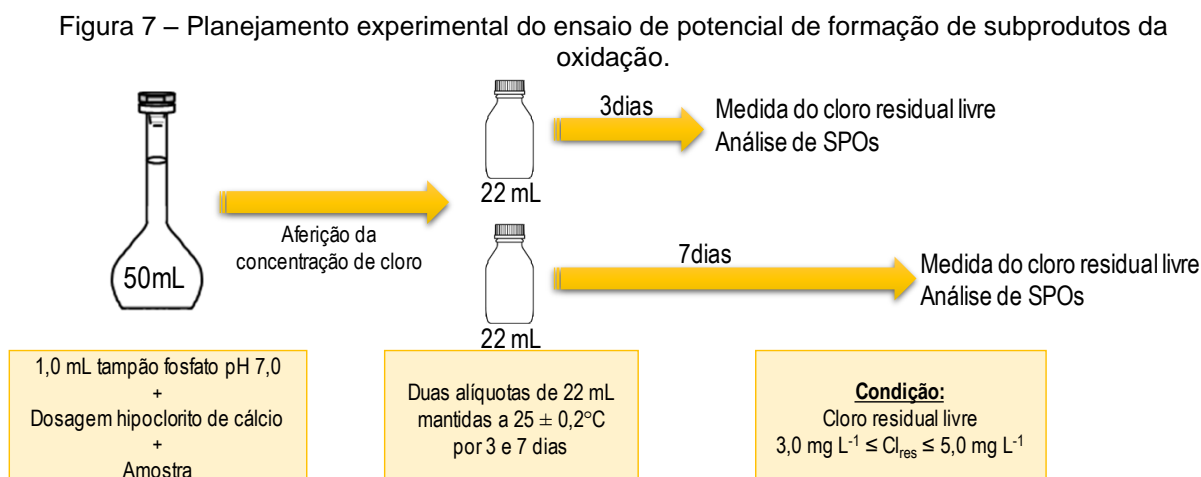
4.2.1 Ensaio de Potencial de Formação – PF

Os ensaios para avaliação do potencial de formação de SPOs foram realizados segundo método 5710 B de APHA, AWWA, WEF (2012) com adaptações. As amostras foram submetidas a várias dosagens de cloro (hipoclorito de cálcio) em pH 7,0 (corrigido por meio de adição de tampão fosfato a 2 %) e mantidas no escuro à temperatura de 25 °C, a fim de possibilitar a obtenção das condições potencializadas de formação de SPOs.

Após cada dosagem de cloro, as amostras de foram imediatamente acondicionadas evitando-se a formação de bolhas e preenchendo-se totalmente os frascos âmbar fechados com tampa de pressão e tampa roscável para armazenamento, em 2 alíquotas de 22 mL:

- Alíquota 1: destinada à medida do residual de cloro livre e à determinação do potencial de formação no tempo de 3 dias;
- Alíquota 2: destinada à medida do residual de cloro livre e à determinação do potencial de formação no tempo de 7 dias.

A Figura 7 ilustra o planejamento experimental utilizado para avaliação do potencial de formação de SPOs.

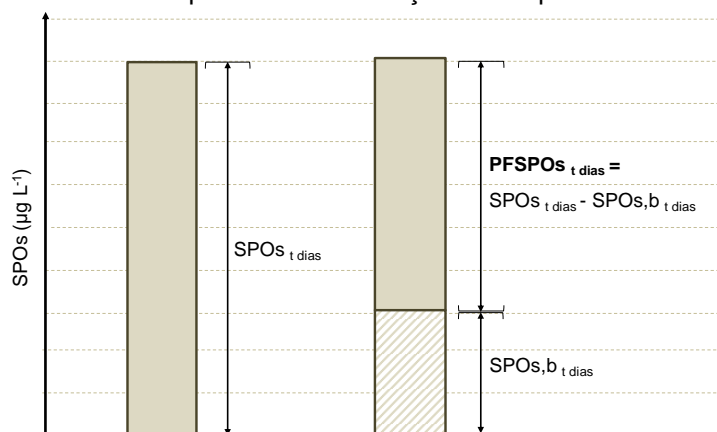


Fonte: o autor (2018).

Após determinação dos residuais de cloro das amostras nos tempos de contato previstos, foram selecionadas as amostras representativas das condições máximas de formação de SPOs para as águas bruta - AB e filtrada - AF com concentrações de cloro residual entre 3 e 5 mg L^{-1} após os tempos de contato previstos de 3 e 7 dias, conforme prescreve o método 5710 B de APHA, AWWA, WEF (2012). As amostras selecionadas foram então descloradas com 100 μL de tiosulfato de sódio 0,025N, e analisadas a concentração de THM4 e/ou AHA9, de acordo com a fase experimental do trabalho.

O potencial de formação de SPOs foi calculado pela diferença entre as concentrações de SPOs formados no tempo de contato previsto (3 e 7 dias), descontando-se os possíveis SPOs formados com o branco (água de diluição) nos respectivos tempos, conforme a equação a seguir:

Figura 8 – Cálculo do potencial de formação de subprodutos da oxidação.



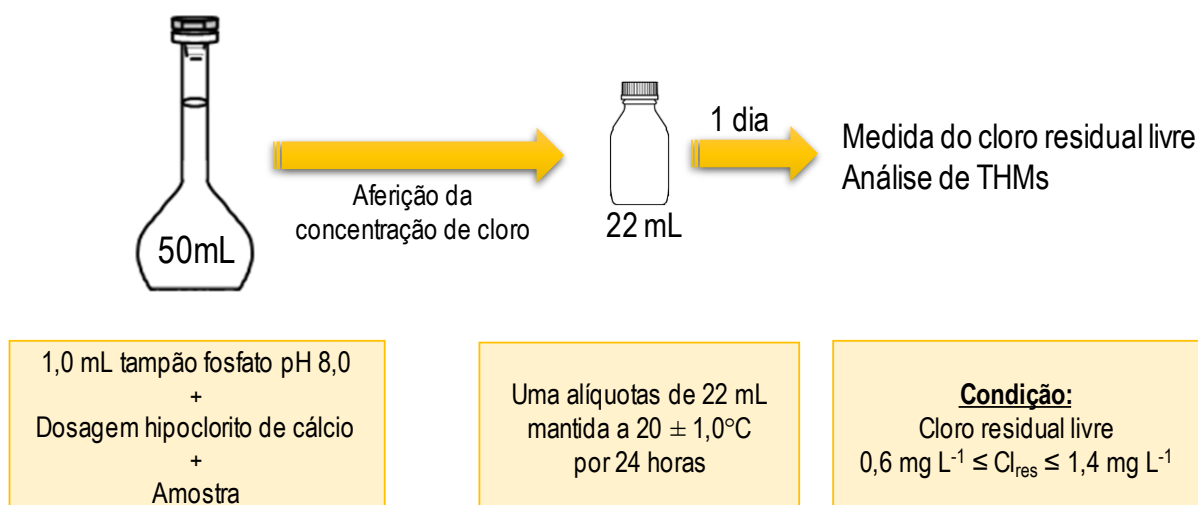
Fonte: adaptado de APHA, AWWA, WEF (2012).

4.2.2 Ensaio de Condição Uniforme de Formação – UFC

Os ensaios de UFC foram realizados segundo método proposto por Summers et al. (1996), utilizando-se as amostras de água filtrada – AF das ETAs de Londrina. As amostras foram submetidas a várias dosagens de cloro (hipoclorito de cálcio) em pH 8,0 (corrigido por meio da adição de tampão fosfato a 2%) e mantidas no escuro à temperatura de 20 °C. Após cada dosagem de cloro, as amostras foram imediatamente acondicionadas evitando-se a formação de bolhas e preenchendo-se totalmente os frascos âmbar fechados com tampa de pressão e tampa roscável para armazenamento.

Segundo o método, as amostras selecionadas devem apresentar residuais de cloro livre entre 0,6 e 1,4 mg L⁻¹ após o tempo de contato de 1 dia. As amostras selecionadas foram então descloradas com 100 µL de tiosulfato de sódio 0,025N e analisadas em relação à concentração de THM4. A Figura 9 demonstra o procedimento do ensaio.

Figura 9 – Planejamento experimental do ensaio de UFC.



Fonte: o autor (2018).

4.2.3 Ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS

Os procedimentos do ensaio de SDS não são padronizados. As condições são modificadas para simular as existentes no sistema de distribuição, como temperatura, pH, dose e residual de desinfetante, concentração de íons de brometo e tempo de reação.

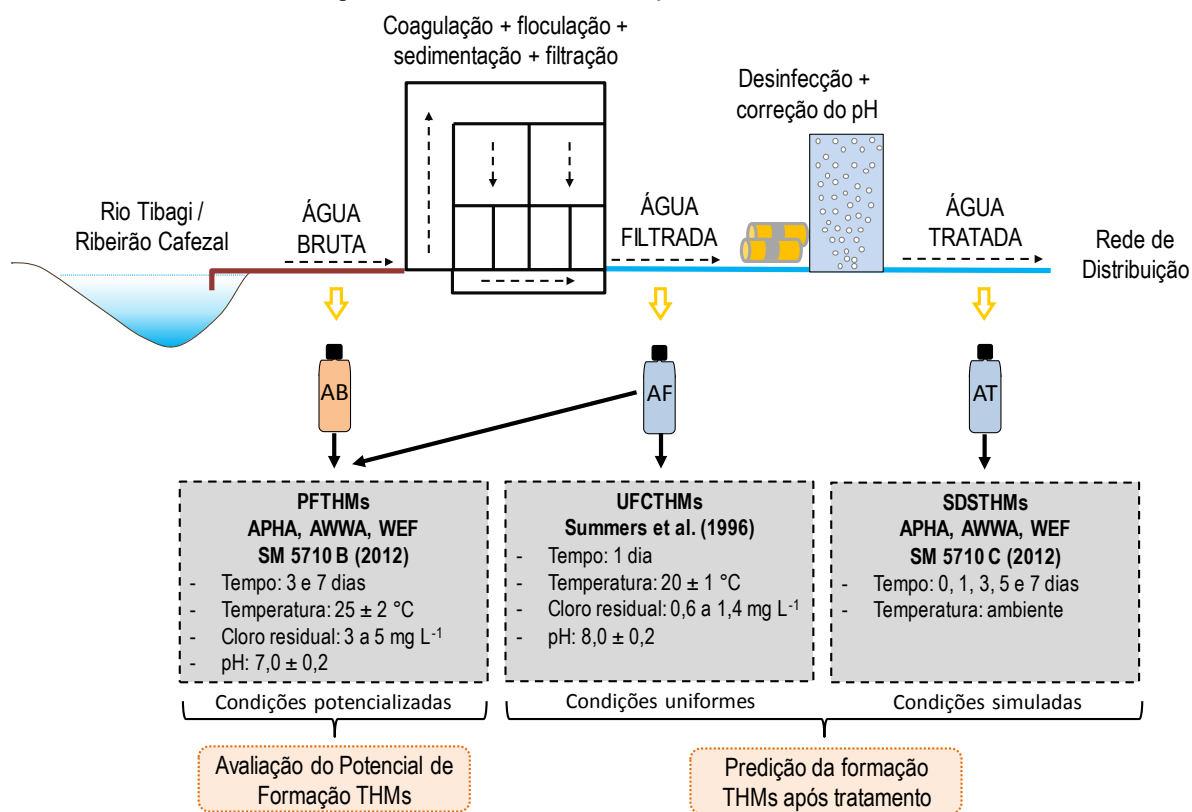
As amostras de água tratada – AT, e portando já cloradas, foram coletadas nas ETAs e imediatamente transferidas para frascos em cinco alíquotas destinadas à medida do residual de cloro livre e à determinação de trihalometanos – THM4 após os tempos de 0, 1, 3, 5 e 7 dias de contato, preenchendo-se totalmente o volume do frasco e evitando a formação de bolhas. Após o tempo de reação, as amostras foram descloradas com 100 µL de tiosulfato de sódio 0,025N, e analisadas em relação à concentração de THM4.

4.3 FASE EXPERIMENTAL A – Formação de trihalometanos – THM4 em águas para abastecimento

Esta fase experimental teve como objetivo comparar diferentes métodos de avaliação da formação de trihalometanos – THMs em águas para abastecimento, bem como auxiliar na escolha da água bruta para ser utilizada nos ensaios de tratabilidade das fases subsequentes.

Para viabilização desta fase experimental, foram realizadas duas campanhas de coletas, sendo a primeira em 16 de maio de 2017 e a segunda em 08 de agosto de 2017. Para cada campanha, foram realizadas coletas de Água Bruta – AB; Água Filtrada (sem cloração) – AF e Água Tratada (com cloração) – AT, das duas estações de tratamento de água de Londrina – ETA Cafezal e ETA Tibagi, que utilizam a técnica de tratamento de ciclo completo. Por simplificação, nesta fase foi avaliada apenas a formação de THM4, sendo os AHA9 incluídos apenas nas Fases Experimentais B e C. A Figura 10 apresenta o delineamento experimental da FASE EXPERIMENTAL A.

Figura 10 – Delineamento experimental da Fase A.



Fonte: o autor (2018)

As amostras coletadas foram armazenadas em galões plásticos de 5 L preenchendo-se todo o volume do frasco para evitar a presença de ar, transportadas em caixas térmicas com gelo até o Laboratório de Saneamento da UEL, onde foram caracterizadas em relação aos parâmetros físicos e químicos – pH, temperatura, alcalinidade, condutividade elétrica, cor, carbono orgânico dissolvido - COD, nitrogênio total - N_{total} , turbidez, dureza e cloro residual livre, conforme os métodos constantes no item 4.1 MÉTODOS ANALÍTICOS.

Para as amostras AB e AF, foram realizados ensaios de Potencial de Formação, visando avaliar a eficiência do tratamento na remoção de precursores de THM4. Para a amostra AF, foi realizado o ensaio de Condição Uniforme de Formação – UFC visando padronizar as condições de cloração entre as amostras de água das duas estações e obter assim uma medida confiável de comparação entre elas. A amostra AT foi submetida ao ensaio de simulação do sistema de distribuição – SDS, visando obter o resultado mais próximo possível da concentração de THM4 efetivamente formada no sistema de distribuição. Os métodos PF, UFC e SDS são apresentados no item 4.2 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO.

4.4 FASE EXPERIMENTAL B – Contribuição de microalgas na formação de subprodutos – SPOs

Para avaliação da contribuição de microalgas na formação de trihalometanos, foram utilizadas duas microalgas, *Microcystis* sp. do filo *cyanophyta* e a *Chlorella vulgaris* do filo *chlorophyta*, denominadas neste trabalho por Ms e Cv, respectivamente. O nome das cepas, a classificação, origem e procedência são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Cepas de microalgas utilizadas.

CEPA	Classificação	Filo	Origem	Procedência
TAC 95	<i>Microcystis</i> sp.	<i>Cyanophyta</i>	Japão	Prof. Dr. Ken-ichi Harada do Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão
CCMA-UFSCar 12	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Chlorophyta</i>	Brasil	Profa. Dra. Inessa Lacativa Bagatini da Coleção de Culturas de Microalgas de Água Doce da Universidade Federal de São Carlos – Brasil.

Fonte: o autor (2018)

As culturas foram mantidas procedendo inoculação quinzenal em meio ASM-1 a 10% (GORHAM et al., 1964), autoclavado a 121 °C durante 20 min, em triplicata, em tubos de ensaio de 22 mL com 10 mL de meio e, em duplicata, em *Erlenmeyers* de 125 mL com 20 mL de meio. Para o cultivo, as cepas foram mantidas à temperatura de 25 °C e iluminação de 35 $\mu\text{ε m}^{-2} \text{s}^{-1}$, com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ e agitação manual diária.

Para o desenvolvimento das culturas, foi realizada a inoculação a 20% em mesocosmos, em frascos transparentes de 20L para cultura, com tampa e sistema de aeração autoclaváveis e mantidas sob as mesmas condições especificadas para manutenção das culturas, com aeração contínua por 15 dias.

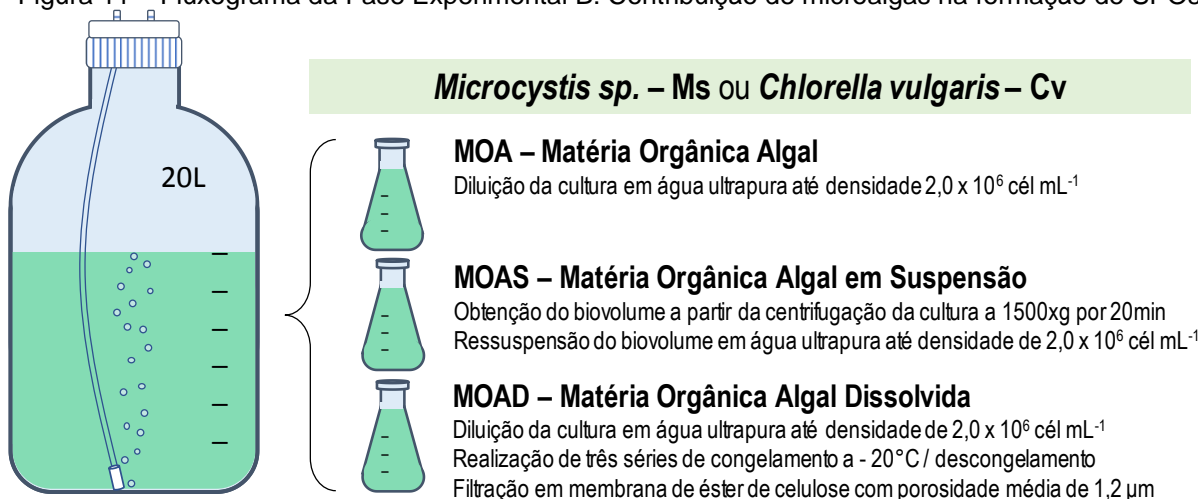
Após esse período, para cada uma das culturas foram preparadas três frações de matéria orgânica:

- **MOA** – Matéria Orgânica Algal – proveniente da diluição das culturas de forma a resultarem em densidade celular da ordem de $2,0 \times 10^6$ cél mL⁻¹.
- **MOAS** – Matéria Orgânica Algal em Suspensão – proveniente da ressuspensão em água ultrapura do biovolume obtido após a centrifugação a 1500 x g por 20 minutos das culturas, de forma a resultar em densidade celular da ordem de $2,0 \times 10^6$ cél mL⁻¹.

- **MOAD** – Matéria Orgânica Algal Dissolvida – proveniente da diluição das culturas de forma a resultar em densidade celular da ordem de $2,0 \times 10^6$ cél mL⁻¹, submetidas a três séries de congelamento a -20 °C / descongelamento e filtração em membrana de éster de celulose com porosidade média de 1,2 µm.

Para cada fração de matéria orgânica das microalgas estudadas, foram realizados ensaios de Potencial de Formação de Subprodutos – PFSPOs de 7 dias de tempo de contato de forma a avaliar a contribuição relativa de cada espécie como precursora de THM4. O delineamento da Fase Experimental B está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma da Fase Experimental B: Contribuição de microalgas na formação de SPOs.



Fonte: o autor (2018)

4.5 FASE EXPERIMENTAL C – Eficiência do tratamento na remoção de precursores de SPOs

4.5.1 Preparação das águas de estudo

Para a viabilização desta fase, a água bruta da ETA Tibagi foi coletada e armazenada em reservatórios de polietileno tampados, armazenados ao abrigo do sol, no Laboratório de Saneamento, do Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU da Universidade Estadual de Londrina – UEL. A água coletada foi utilizada também nos estudos de Melo (2017), Jurkevicz (2017) e Cardoso (2018) e por isso partilha de alguns dos resultados de caracterização da água bruta.

As águas de estudo foram preparadas adicionando células de *Microcystis* sp. – Ms e *Chlorella vulgaris* – Cv à água bruta da ETA Tibagi. A cultura foi centrifugada a 1500xg por 20 minutos, o sobrenadante descartado e os *pellets* resuspendidos na água bruta da ETA Tibagi para resultar em densidade de $1,0 \times 10^6$ cél mL⁻¹. Após a ressuspensão das células os ensaios de tratabilidade foram realizados em até 48 horas.

4.5.2 Amostragem dos carvões ativados

Diversos carvões ativados disponíveis no mercado nacional e internacional foram previamente amostrados e caracterizados por Kawahigashi (2012), Pozzetti (2014) e Francisco (2016) quanto às suas origens, métodos de ativação, matérias-primas, índices de fenol – IF, números de iodo – NI e índices de azul de metileno – IAM. Aos carvões ativados pulverizados - CAPs foram atribuídos índices de 1 a 14 e aos granulares - CAGs de 1 a 7, conforme disposto na Tabela 15 e na Tabela 16.

Tabela 15 – Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	IF (g L ⁻¹)	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Babaçu	2,1	853	75
2	Vegetal	Física	Babaçu	-	934	88
3	Vegetal	Física	Pinus	2,3	629	42
4	Vegetal	Física	Pinus	-	862	108
5	Vegetal	Física	Pinus	2,1	942	134
6(*)	Mineral	Química	Mineral betuminoso	-	966	142
7(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,1	1130	203
8(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,2	1098	199
9	Vegetal	Física	Madeira	-	1019	171
10	Vegetal	Física	Madeira	-	765	116
11	Vegetal	Física	Madeira	-	621	98
12	Animal	Física	Osso	-	4	16
13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133

(*)CAPs importados

Fonte: Francisco (2016)

Tabela 16 – Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Endocarpo coco	936	54
2	Vegetal	Física	Endocarpo coco	910	79
3	Animal	Física	Osso	21	11
4	Vegetal	Física	Endocarpo coco	850	-
5	Vegetal	Física	Endocarpo coco	976	190
6	Vegetal	Física	Endocarpo coco	845	81
7(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	1117,44	199

(*)CAG importado

Fonte: Francisco (2016)

Observa-se que, dentre os CAPs nacionais, todos foram ativados fisicamente. Além disso, com exceção do CAP 12, que é de origem animal, os demais são de origem mineral ou vegetal. Todos os CAPs importados são de origem mineral e foram ativados quimicamente.

4.5.3 Seleção de carvões ativados de melhor desempenho

Como o tratamento de água por ciclo completo apresenta elevada eficiência na remoção de células de microalgas e limitado desempenho na remoção de seus metabólitos extracelulares, a seleção dos carvões foi realizada utilizando-se água de estudo preparada com água ultrapura e adição de culturas das microalgas Ms e Cv de forma a resultar em densidades próximas a $1,0 \times 10^6$ cél mL⁻¹, congeladas a - 20 °C e submetidas a 3 séries de congelamento/descongelamento para promover a lise celular e liberação dos metabólitos.

4.5.3.1 Seleção do CAP de melhor desempenho na remoção de precursores

O experimento C1 teve como objetivo selecionar dentre os 14 o CAPs amostrados, o de melhor desempenho para remoção de precursores de SPOs. O experimento foi realizado em escala de bancada, em frascos de 50 mL contendo 20 mL da água de estudo. A dosagem adotada de CAP foi de 20 mg L⁻¹, considerando que, dependendo do CAP, dosagens superiores a esta poderiam adsorver excessivamente os precursores e dificultar a prospecção de desempenho e seleção. As dosagens dos CAPs foram aplicadas por meio de adição de suspensões com concentração original de 1000 mg L⁻¹, preparadas a partir da adição de massas dos carvões, que foram previamente secas em estufa a 103 °C por 24 horas, em tampão fosfato de Sorensen (pH = 7,0), para evitar que alterações de pH interferissem no processo de adsorção e seleção de CAP.

Os frascos foram mantidos em mesa agitadora sob agitação de 150 rpm, temperatura de 25 ± 1 °C, por 30 minutos. Ao final do tempo de contato, a amostra foi filtrada em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 µm. O tempo de contato de 30 minutos foi estimado com base no tempo de detenção equivalente de ETAs convencionais, simulando a adição de CAP logo após a coagulação e contato prolongado na unidade de floculação e parte da unidade de

sedimentação. A eficiência dos carvões na remoção de precursores de SPOs foi avaliada indiretamente, através da redução de UV_{254} das amostras.

4.5.3.2 Seleção do CAG de melhor desempenho na remoção de precursores

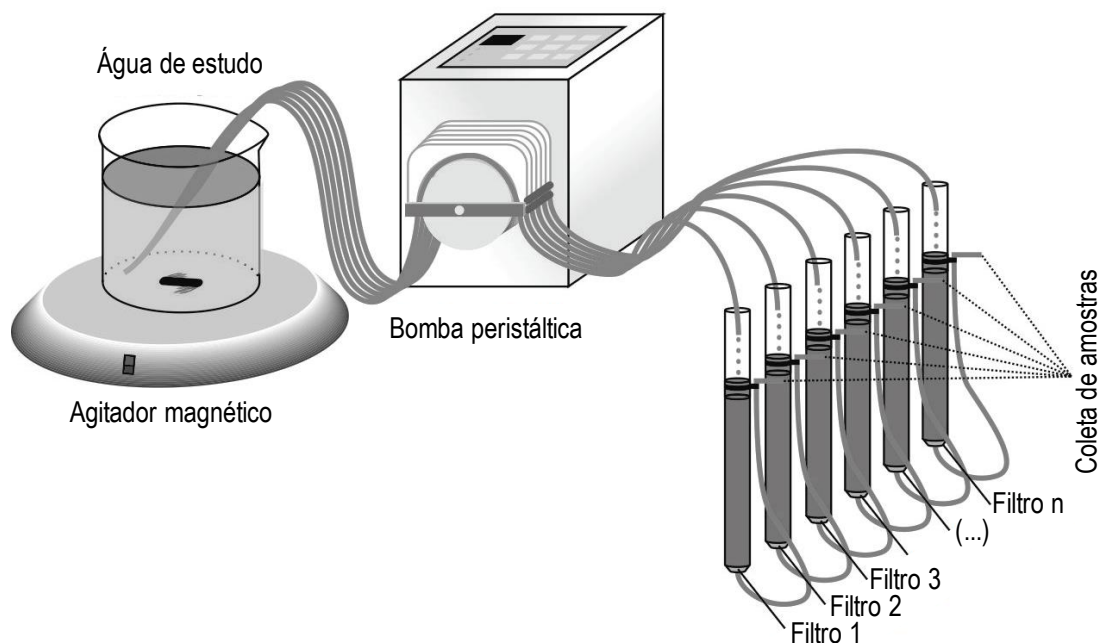
O experimento C2 teve como objetivo selecionar dentre os 7 CAGs amostrados, o de melhor desempenho para remoção de precursores de SPOs. Para a seleção, foi realizado o experimento de adsorção em filtros de leito fixo em escala de bancada, contendo os CAGs previamente imersos em água ultrapura e mantidos em mesa agitadora a 150 rpm durante 24 horas, em temperatura de 25 ± 1 °C, para saturação.

Para a realização do experimento, foi utilizado um sistema de adsorção em CAG composto por:

- Um béquer de vidro com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento da água de estudo, posicionado sobre um agitador magnético, para manutenção da homogeneidade da mesma;
- Uma bomba peristáltica (marca Ismatec, modelo ISM947C) de 12 canais, para alimentação simultânea e independente de 7 filtros de CAG por meio de mangueiras de silicone com diâmetro interno – DI de 1,14 mm;
- 7 filtros de carvão ativado granular – FCAGs, com corpo em acrílico transparente, diâmetro interno de 19 mm, 40 cm de altura e areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de material granular de 5 cm, devidamente compactado.

A bomba peristáltica foi configurada de modo a conduzir, simultaneamente, uma vazão de $0,30 \text{ mL min}^{-1}$ para cada um dos FCAGs, resultando em tempo de contato de 20 minutos. O experimento foi realizado em escoamento contínuo durante 24 horas, em sistema similar ao ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema do sistema de adsorção em FCAGs com escoamento contínuo



Fonte: adaptado de Kawahigashi et al., (2014)

Para seleção do CAG de melhor desempenho na redução de precursores de SPOs correlacionado à absorvância no comprimento de onda de 254-nm, após o tempo de contato de 20 min foram coletadas alíquotas de 5,0 mL de todos os FCAGs ao longo do experimento nos tempos de 0,25; 1; 2; 3; 4 e 6 horas. As alíquotas foram filtradas em membrana de fibra de vidro com porosidade média de 1,2 μm , e realizada a análise de UV_{254} , utilizando o método e equipamentos apresentados na Tabela 12.

4.5.4 Remoção de precursores de SPOs por ciclo completo associado a adsorção em CAP e em CAG

4.5.4.1 Determinação das condições de coagulação

Jurkevickz (2017), Melo (2017) e Cardoso (2018) realizaram ensaios de bancada em Jarteste, por coagulação-floculação e sedimentação, utilizando cloreto de polialumínio – PAC como coagulante, e obtiveram o diagrama de coagulação visando remoção de cor aparente e turbidez para a água de estudo do rio Tibagi - AE-RT. As autoras, obtiveram a região de máxima remoção de turbidez e cor aparente para as faixas de pH de 6,2 a 6,6 e dosagem de coagulante (em mg L^{-1} de Alumínio) de 8,0 a 12,0 mg L^{-1} , e selecionaram como condição de melhor eficiência o pH de 6,30 e a dosagem de coagulante de 8 mg L^{-1} de alumínio.

Em função das condições de coagulação estabelecidas pelas autoras, após a fortificação da AE-RT com culturas de Ms e de Cv, foram realizados experimentos para determinação/adaptação das condições de coagulação para as águas de estudo AE-Ms e AE-Cv, respectivamente.

Estes experimentos foram realizados em escala de bancada em equipamento Jarteste (marca Nova Ética, modelo 218-6LDBE), composto por 6 jarros de acrílico transparente, com capacidade volumétrica de 2,0 L cada, tacômetro digital para visualização da rotação (até 600 rpm \pm 2%), o que confere gradiente de velocidade de até 1.200 s⁻¹, dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta simultânea de água nos 6 jarros.

Foram adotados os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 17, utilizando como base os estudos de Fonseca (2014) e Francisco (2016).

Tabela 17 – Parâmetros operacionais utilizados nos experimentos em Jarteste

Parâmetro	Valor adotado
Tempo de mistura rápida – Tmr	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida – Gmr	600 s ⁻¹ (300 rpm)
Tempo de floculação – Tf	20 min
Gradiente de velocidade média da floculação – Gf	20 s ⁻¹ (32 rpm)
Velocidade de sedimentação – Vs	1,0 cm min ⁻¹ (Tempo: 7 min)

Fonte: adaptado de Fonseca (2014) e Francisco (2016)

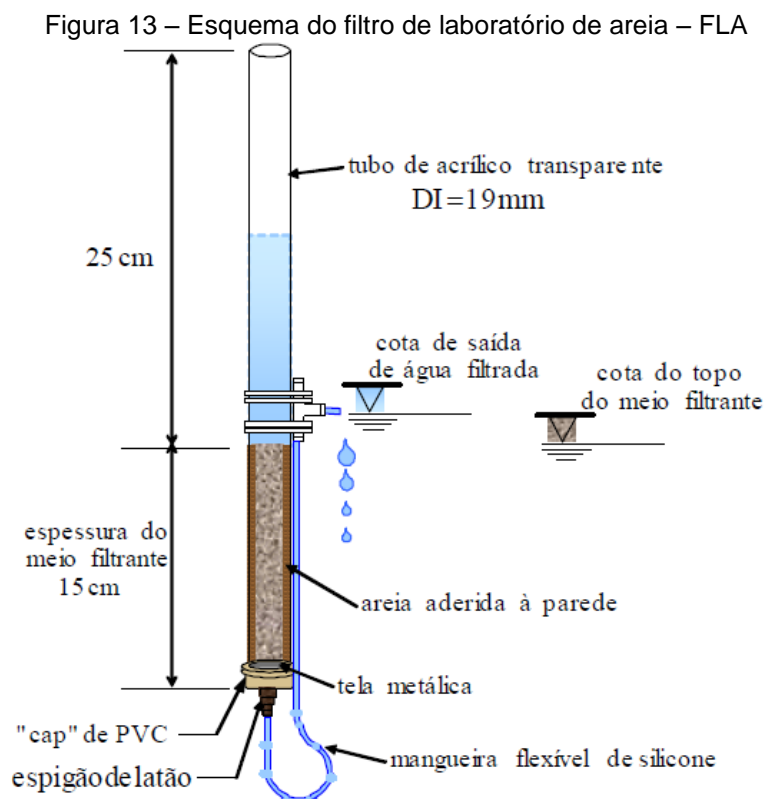
Para a realização dos ensaios, foram utilizadas soluções diluídas dos seguintes produtos químicos: hidróxido de sódio (massa específica = 1,013 kg L⁻¹) como alcalinizante, ácido clorídrico (solução comercial com concentração = 36,46% e massa específica = 1,180 kg L⁻¹) como acidificante e cloreto de polialumínio líquido – PAC, cedida pela SANEPAR (solução comercial com 10,79% m/m de Al₂O₃ e massa específica = 1,268 kg L⁻¹, marca Bauminas Química), como coagulante.

Para cada água de estudo, foram avaliadas as dosagens de alumínio – Al variando de 6,0 a 18,0 mg L⁻¹ para valores de pH de 6,2 a 8,5. Alíquotas dos sobrenadantes de cada condição testada foram coletadas após tempo de sedimentação de 7,0 minutos correspondente a velocidade de sedimentação de 1 cm min⁻¹, e foram avaliadas a remoção de cor aparente, turbidez e UV₂₅₄, conforme métodos e equipamentos apresentados na Tabela 12, para seleção das condições de coagulação de melhor desempenho.

4.5.4.2 Experimento de Tratabilidade

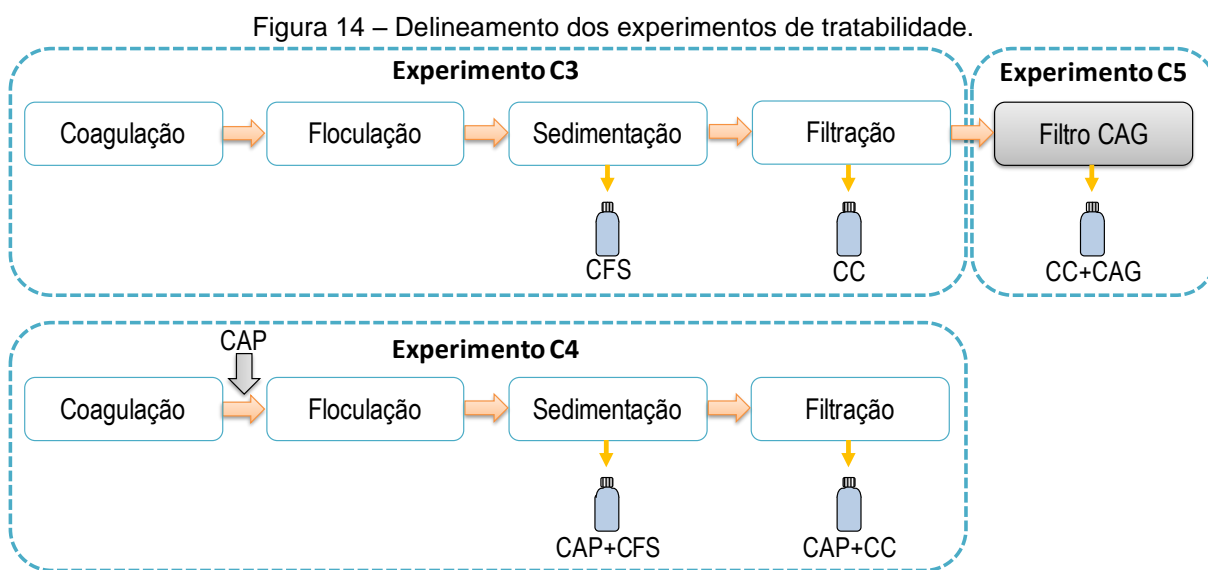
Selecionadas as melhores condições de coagulação foram realizados em seguida, experimentos de reprodução em quintuplicata, simulando o tratamento por ciclo completo, adicionando à coagulação, floculação e sedimentação, a etapa da filtração em filtros de areia de laboratório – FLAs, denominado neste trabalho de Experimento C3.

As amostras resultantes da coagulação, floculação e sedimentação foram denominadas – CFS. Para a simulação do ciclo completo em escala de bancada, foram mantidos os parâmetros operacionais da etapa anterior: $T_{mr} = 60$ s, $G_{mr} = 600$ s^{-1} , $T_f = 20$ min, $G_f = 20$ s^{-1} , $V_s = 1,0$ $cm\ min^{-1}$, adicionando-se a etapa de filtração descendente em areia em filtros de laboratório de areia – FLAs. Os FLAs utilizados neste trabalho tem corpo de acrílico transparente, diâmetro interno de 19 mm e 400 mm de altura, sendo de 150 mm a espessura da camada filtrante, conforme Figura 13. A camada filtrante apresenta faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e diâmetro efetivo – D_{10} de 0,62 mm. Neste experimento, a taxa de filtração foi controlada manualmente para ordem de $60\ m^3\ m^{-2}\ dia^{-1}$, e o tempo de filtração foi de 30 minutos. Após a filtração, as amostras resultantes do tratamento por ciclo completo foram denominadas – CC.



Fonte: Kuroda (2006)

Posteriormente, além do tratamento por ciclo completo, foram avaliados a associação da adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP ao ciclo completo, denominado neste trabalho de Experimento C4 e a pós-adsorção em carvão ativado granular – CAG, Experimento C5. A Figura 14 apresenta o delineamento experimental dos experimentos de tratabilidade contendo as denominações dos experimentos e das amostras utilizadas neste trabalho.



Fonte: o autor (2018).

No Experimento C4, para associação da adsorção em CAP, foram adicionados 50 mg L^{-1} do CAP selecionado no Experimento C1, 30 segundos após o início da mistura rápida e dosagem de coagulante, a partir de uma suspensão em tampão fosfato de Sorensen – pH 7,0. A dosagem de 50 mg L^{-1} foi estabelecida considerando os resultados de Francisco (2016), em que foram necessários 50 mg L^{-1} de CAP com tempo de contato de 30 minutos para remoção de metabólitos de *Microcystis* sp., na forma de microcistinas dissolvidas aos níveis estabelecidos pela Portaria de consolidação MS/GM 5/2017 (BRASIL, 2017). Após a coagulação, floculação e sedimentação, as amostras decantadas foram denominadas CAP+CFS, e as amostras após a filtração foram denominadas CAP+CC.

No Experimento C5, os efluentes tratados por ciclo completo – CC foram submetidos ao pós-tratamento por filtração/adsorção em leito fixo com fluxo descendente em CAG selecionado. As condições operacionais do sistema foram as mesmas do Experimento C2, isto é, vazão de $0,30 \text{ mL min}^{-1}$, resultando em tempo de

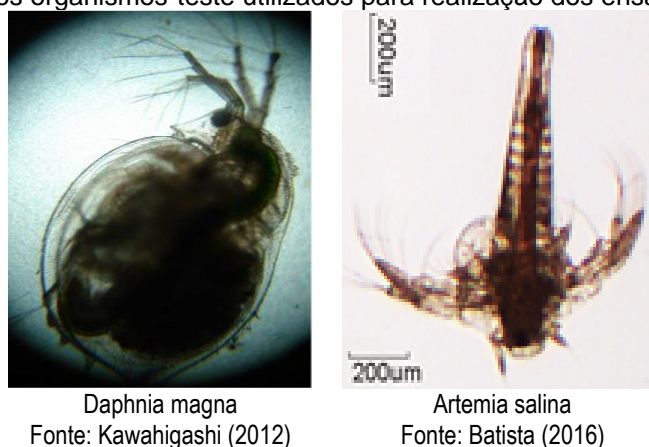
contato de 20 minutos. Este experimento foi realizado em triplicata, com duração de aproximadamente 72h. As amostras coletadas após a filtração/adsorção em leito fixo com fluxo descendente em CAG foram denominadas CC+CAG.

De forma geral, as amostras produzidas nos experimentos de tratabilidade para as condições selecionadas de melhor desempenho em relação à remoção de precursores, foram caracterizadas em função dos parâmetros pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, UV₂₅₄, condutividade elétrica, clorofila-a, densidade celular, carbono orgânico dissolvido e alumínio residual utilizando-se os métodos e equipamentos apresentados na Tabela 12. Para avaliar especificamente a remoção de precursores, as amostras foram ainda submetidas ao Ensaio de Potencial de Formação de Subprodutos – PFSPOs com avaliação da formação de Ácidos Haloacéticos – AHA9 e Trihalometanos – THM4. Além disso, foi realizada a avaliação ecotoxicológica para as amostras resultantes dos Experimentos de tratabilidade, bem como do ensaio de PFSPOs.

4.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os ensaios de ecotoxicidade aguda foram realizados com os organismos-teste *Daphnia magna* e *Artemia salina* (Figura 15), com as amostras resultantes dos experimentos de tratabilidade, bem como do ensaio de PFSPOs. As amostras foram mantidas refrigeradas a 4°C até a realização dos ensaios.

Figura 15 - Fotos dos organismos-teste utilizados para realização dos ensaios de ecotoxicidade



A cepa de *Daphnia magna* foi doada pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA da Universidade de São Paulo - USP.

4.6.1 *Daphnia magna* (NBR 12713 - ABNT, 2009)

4.6.1.1 Manutenção e cultivo de *Daphnia magna*

A cepa de *Daphnia magna* foi mantida à temperatura controlada de 25 °C e iluminação de 35 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 16 h d^{-1} em incubadora BOD (Tecnal - TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo a norma NBR 12713 (ABNT, 2009) em água de cultivo meio M4 (Tabela 18) com adição de soluções específicas para atender às seguintes características: pH 7,6 - 8,0, dureza entre 175 - 225 mg $\text{CaCO}_3 \text{L}^{-1}$, seguida de aeração por um período de pelo menos 12 h antes da sua utilização para solubilização dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH.

Tabela 18 – Composição do meio de cultivo no Meio M4 para *Daphnia magna*

Solução estoque	Produto químico	Concentração (g L ⁻¹)
A	CaCl ₂ .2H ₂ O	73,52
B	MgSO ₄ .7H ₂ O	123,3
C	KCl	5,8
D	NaHCO ₃	64,8
E	MnCl ₂ .4H ₂ O	7,21
	LiCl	6,12
	RbCl	1,42
	SrCl ₂ .6H ₂ O	3,04
	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,335
	ZnCl ₂	0,260
	CoCl ₂ .2H ₂ O	0,2
F	H ₃ BO ₃	5,719
	NaBr	0,032
	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,126
	KI	0,0065
	Na ₂ SeO ₃	0,00438
	NH ₄ VO ₃	0,00115
	NaNO ₃	0,548
G	Na ₂ SiO ₃	0,021465
H	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1991
	Na ₂ EDTA.2H ₂ O	0,500
I	KH ₂ PO ₄ .4H ₂ O	0,286
	K ₂ HPO ₄	0,368
J	Hidrocloreto de tiamina	0,750
	Cianocobalamina (B12)	0,01
	Biotina	0,075

Fonte: ABNT (2009)

A renovação da água de cultivo das culturas estoque e a alimentação foram realizadas 2 vezes por semana. A manutenção e repique dos microcrustáceos foram realizadas com auxílio de pipetas Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada.

4.6.1.2 Ensaio de ecotoxicidade em *Daphnia magna*

Os ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* consistiram na exposição de 5 neonatas com idade entre 2 e 26 h, obtidas a partir de fêmea com idade entre 10 e 60 dias, para diferentes diluições das amostras em meio de cultivo M4 para volume total de 10 mL em placas de cultivo celular em polipropileno (TPP). Para cada concentração da amostra, controle negativo (meio M4) e controle positivo (dicromato de potássio 10 mg L⁻¹) foram feitas 4 réplicas. Os experimentos foram mantidos na temperatura controlada de 25 °C, com fotoperíodo de 16 h de luz difusa com os recipientes cobertos e sem alimentação. No início dos ensaios foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, oxigênio dissolvido - OD a fim de garantir as condições mínimas de sobrevivência (pH entre 5,0 e 9,0 e OD superior a 3 mg L⁻¹).

Após o período de exposição de 24h e 48h foi realizada a contagem dos organismos imóveis ou mortos em estereoscópio (Motic - SMZ140 FBLED) e em caso positivo seus resultados foram expressos como concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% dos organismos expostos após 24 h - CE50_{24h} e 48 h - CE50_{48h} obtidas por cálculo estatístico utilizando o programa Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON et al., 1977) com intervalo de confiança de 95%. O ensaio foi validado se a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resultasse inferior a 10% (ABNT, 2009).

4.6.2 *Artemia salina* (N 2588 - PETROBRÁS, 1996)

4.6.2.1 Ensaio de ecotoxicidade em *Artemia salina*

Os ovos de *Artemia salina* (de alta eclosão da Maramar Aquacultura Com. Imp. Exp. Ltda - ME), foram incubados por 48 horas em solução salina artificial com pH entre 8 e 9 e à temperatura entre 25 e 28 °C com iluminação constante de 60 - 100 w. Para isso, foi utilizada uma caixa plástica compartimentada por divisória contendo orifícios (da ordem de 2 mm) uniformemente distribuídos, de forma a permitir a passagem de náuplios de *Artemia salina*, por fototropismo, após impedimento de passagem de luz em um dos compartimentos com papel alumínio.

A solução salina para eclosão dos ovos de *Artemia salina* foi preparada com os compostos relacionados na Tabela 19.

Tabela 19 – Composição da solução salina artificial para *Artemia salina*

Produto químico	Concentração (g L ⁻¹)
NaCl	24,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,5
KBr	0,1
KCl	0,7
Na ₂ SO ₄	4,0
NaHCO ₃	0,2
MgCl ₂ .6H ₂ O	11,0

Fonte: adaptado de Petrobrás (1996)

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *Artemia salina* consistiram na exposição de 10 náuplios, para diferentes diluições das amostras em água reconstituída para volume total de 5 mL em tubos de ensaio de 10 mL. Para cada concentração da amostra, controle negativo (solução salina) e controle positivo (dicromato de potássio 0,2 g L⁻¹ em solução salina) foram realizadas 3 réplicas. Os experimentos foram mantidos em temperatura controlada de 25 °C a 28 °C, sob iluminação, em tubos de ensaio cobertos e sem alimentação. No início dos ensaios foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, oxigênio dissolvido - OD a fim de garantir as mínimas condições de sobrevivência.

Após o período de exposição de 24 e 48 h foi realizada a contagem dos organismos imóveis/mortos em cada tubo de ensaio. Os resultados foram expressos como número de organismos imóveis/mortos e número de organismos móveis/vivos por concentração nominal da amostra. A seguir, a concentração letal que causa efeito a 50% dos organismos expostos após 24 h - CL50_{24h} e 48 h - CL50_{48h} foi obtida por cálculo estatístico utilizando o programa Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON et al., 1977) com intervalo de confiança de 95%. O ensaio foi validado se a porcentagem de organismos imóveis/mortos no controle negativo resultasse inferior a 10% (PETROBRÁS, 1996).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE EXPERIMENTAL A – Formação de THM4 em águas para abastecimento

A Tabela 20 e a Tabela 21 apresentam os resultados da caracterização das águas brutas da ETA Cafezal e Tibagi de Londrina – PR. Foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma em 16 de maio de 2016, e outra em 08 de agosto de 2016, e analisados os parâmetros: condutividade elétrica, turbidez, cor aparente, UV₂₅₄, pH, alcalinidade, cor verdadeira, nitrogênio e sólidos totais.

Tabela 20 – Caracterização das águas brutas da ETA Cafezal (Fase experimental A).

Parâmetro	Unidade	Coleta 1 - 16/05/2016			Coleta 2 - 08/08/2016	
		Água Bruta	Água Filtrada	Água Tratada	Água Bruta	Água Filtrada
Condutividade	μS cm ⁻¹	72,8	102,6	102,6	62,3	70,8
Turbidez	uT	102	0,17	0,17	27,2	0,61
Cor aparente 455 nm	uH	443	< LQ	< LQ	187	7
Cor verdadeira 455nm	uH	4	-	-	15	-
Absorvância 254 nm - UV ₂₅₄	uA cm ⁻¹	0,3811	0,0075	0,0075	0,0459	0,0018
pH		6,97	6,65	6,65	7,3	6,72
Alcalinidade	mg L ⁻¹	23,5	14,3	14,3	26,0	17,9
Carbono orgânico dissolvido - COD	mg L ⁻¹	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cloro residual livre	mg L ⁻¹	-	-	1,4	-	-
Nitrogênio Total - N _{total}	mg L ⁻¹	2,1	-	-	2,3	-
Microcistinas total	μg L ⁻¹	-	-	-	0,10	-
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	113	-	-	100	-
Sólidos Totais Fixos	mg L ⁻¹	94	-	-	44	-
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	19	-	-	56	-

Fonte: o autor (2018)

Tabela 21 – Caracterização das águas brutas da ETA Tibagi (Fase experimental A).

Parâmetro	Unidade	Coleta 1 - 16/05/2016			Coleta 2 - 08/08/2016	
		Água Bruta	Água Filtrada	Água Tratada	Água Bruta	Água Filtrada
Condutividade	μS cm ⁻¹	59,6	70	70	55,1	65,1
Turbidez	uT	33,4	0,27	0,27	11,1	0,5
Cor aparente 455 nm	uH	65	< LQ	< LQ	60	7
Cor verdadeira 455nm	uH	4	-	-	12	-
Absorvância 254 nm - UV ₂₅₄	uA cm ⁻¹	0,1427	0,0179	0,0179	0,0959	0,0192
pH		7,09	6,8	6,8	7,34	6,62
Alcalinidade	mg L ⁻¹	19,7	14,2	14,2	22,9	16,2
Carbono orgânico dissolvido - COD	mg L ⁻¹	2,5	1,2	1,5	0,5	< 0,5
Cloro residual livre	mg L ⁻¹	-	-	1,6	-	-
Nitrogênio Total - N _{total}	mg L ⁻¹	1,3	-	-	1,5	-
Microcistinas total	μg L ⁻¹	-	-	-	0,08	-
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	75	-	-	81	-
Sólidos Totais Fixos	mg L ⁻¹	64	-	-	18	-
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	11	-	-	63	-

Fonte: o autor (2018)

De acordo com os resultados das tabelas, a água bruta da ETA Cafezal apresentou valores de condutividade elétrica, turbidez, cor aparente, alcalinidade, nitrogênio e sólidos totais superiores à da ETA Tibagi nas duas amostras coletadas. Observou-se a mesma tendência para os parâmetros correlacionados à presença de matéria orgânica como UV_{254} e cor verdadeira. Em relação às microcistinas, não foram detectadas concentrações residuais nas amostras da primeira coleta e na segunda coleta, os valores foram próximos de $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambas as ETAs. Os valores de pH das águas brutas das duas ETAs foram próximos da neutralidade.

A condutividade elétrica da água filtrada da ETA Cafezal foi superior à da ETA Tibagi, assim como constatado na água bruta. Houve um aumento na condutividade após o tratamento e redução do pH, comparando a água bruta com a água filtrada de ambas as ETAs. O fato decorreu provavelmente da adição de coagulantes metálicos de caráter ácido, o que deve ter contribuído também no consumo da alcalinidade da água.

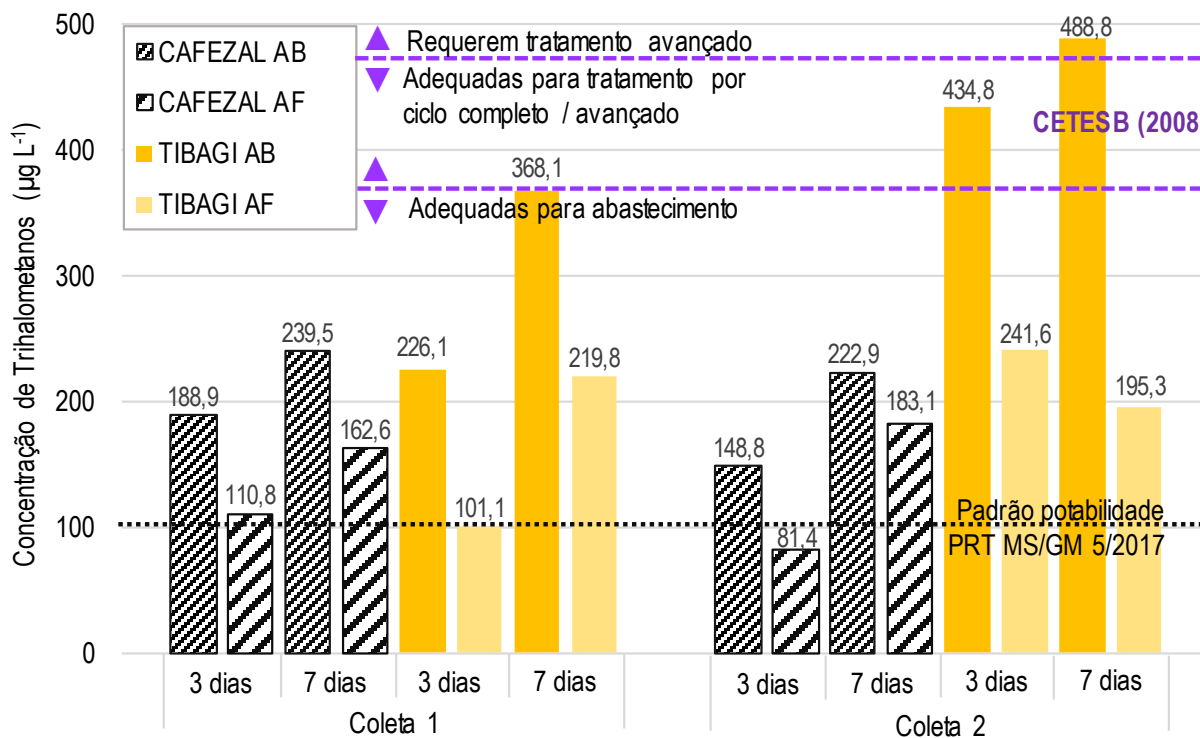
Os valores de turbidez das águas filtradas resultaram todos inferiores a $1,0 \text{ uT}$ e próximos a $0,5 \text{ uT}$, conforme estabelece a Portaria de consolidação MS/GM 5/2017. A cor aparente das amostras foi maior na segunda coleta, sendo equivalente a 7 uH em ambas as ETAs, também inferiores ao valor limite de 15 uH estabelecido pela referida Portaria. Em relação à UV_{254} a ETA Tibagi apresentou valores superiores à ETA Cafezal na primeira coleta e na segunda coleta a ETA Cafezal apresentou valor ligeiramente superior.

Os valores de condutividade, turbidez, cor aparente, UV_{254} , pH e alcalinidade da água tratada das ETAs Tibagi e Cafezal não diferiram muito dos valores referente à água filtrada. Em relação ao carbono orgânico total na água tratada da ETA Cafezal, o valor obtido foi inferior à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, e na ETA Tibagi, a água tratada apresentou valor de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores de cloro residual nas águas tratadas da ETA Cafezal e da ETA Tibagi foram de $1,4$ e $1,6 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, ambas de acordo com a Portaria de consolidação MS/GM 5/2017 que determina a obrigatoriedade da manutenção de cloro residual livre entre $0,2$ e 2 mg L^{-1} em qualquer ponto do sistema de abastecimento.

Apesar da qualidade de água bruta da ETA Cafezal ter se mostrada inferior à da ETA Tibagi para vários parâmetros, podendo conter maior quantidade de poluentes e precursores da formação de THMs, de acordo com a Figura 16, pode-se constatar que o potencial de formação de THM4 – PFTHM4 da água bruta da ETA Tibagi foi superior

ao da ETA Cafezal, evidenciando a importância da realização deste tipo de avaliação específica.

Figura 16 - Resultados do Ensaio do potencial de formação de trihalometanos nos tempos de contato de 3 e 7 dias das águas bruta e filtrada das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.



De forma geral, tanto para as AB como para as AF, as concentrações de THM4 após 7 dias apresentaram um aumento expressivo na formação em relação às concentrações observadas após 3 dias, que variaram entre 26,8 % e 125 % para a ETA Cafezal e entre 10,7 % e 117,4 % para a ETA Tibagi.

Comparando-se os resultados da Figura 16, pode-se observar também que o tratamento por ciclo completo da ETA Cafezal reduziu em 41,3 e 45,3% os potenciais de formação de THM4 após o tratamento no tempo de reação de 3 dias para as coletas 1 e 2, respectivamente. No tempo de 7 dias as reduções foram equivalentes a 32,1 e 17,9 %. Para a ETA Tibagi as reduções correspondentes foram de 55,3 e 44,4% para o tempo de 3 dias e a 40,3 e 60,0% para o tempo de 7 dias para as coletas 1 e 2, respectivamente.

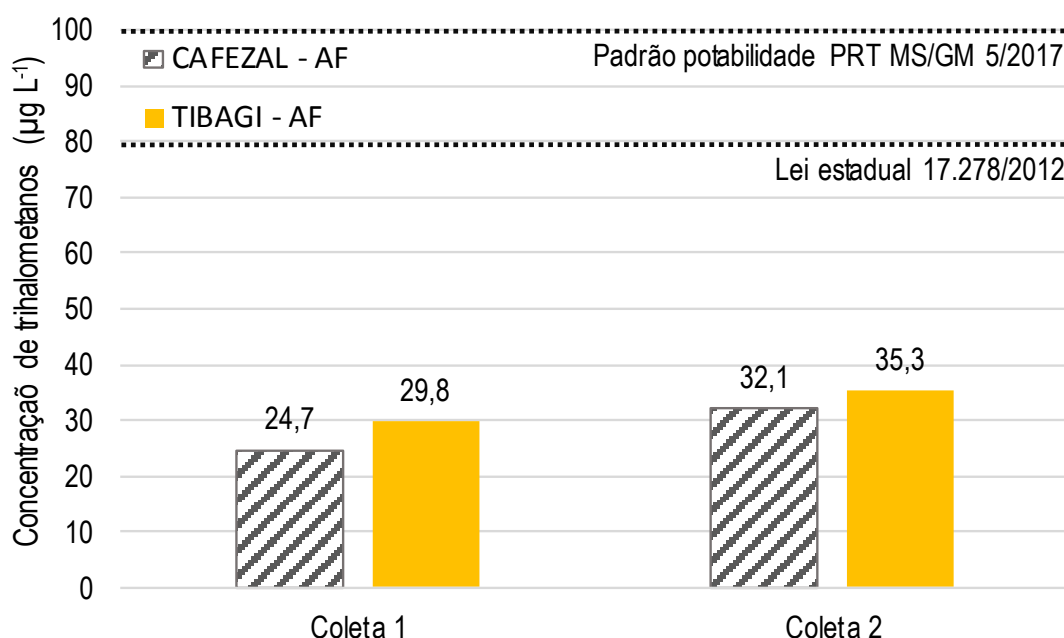
De acordo com os limites estabelecidos para o cálculo do Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas – ISTO da CETESB, águas brutas que apresentam valores de PFTHM4 inferiores a $373 \mu\text{g L}^{-1}$ são consideradas como adequadas para o

consumo humano. Valores de PFTHM4 entre 373 a o limite superior de 461 $\mu\text{g L}^{-1}$, indicam que as águas são adequadas para tratamento por ciclo completo ou avançado. A partir de 461 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PFTHM4, a água não deve ser submetida apenas ao tratamento por ciclo completo, requerendo técnicas complementares de tratamento para redução de THM4.

Correlacionando os valores de PFTHM4 obtidos para as águas brutas das ETAs Cafezal e Tibagi, pode-se constatar que, em relação a este parâmetro, a AB da ETA Cafezal seria classificada como adequada para consumo humano em ambas as coletas, no entanto, a da ETA Tibagi seria adequada para o consumo humano somente na primeira coleta, pois na segunda coleta, pois na segunda coleta ultrapassou o limite superior de 461 $\mu\text{g L}^{-1}$, requerendo técnicas complementares de tratamento para redução de THM4.

Na Figura 17 são apresentados os resultados do Ensaio de condições uniformes de formação – UFC de trihalometanos – THM4 das águas filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi.

Figura 17 – Resultado do Ensaio de condições uniformes de formação – UFC de trihalometanos – THM4 das águas filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.



Fonte: o autor (2018).

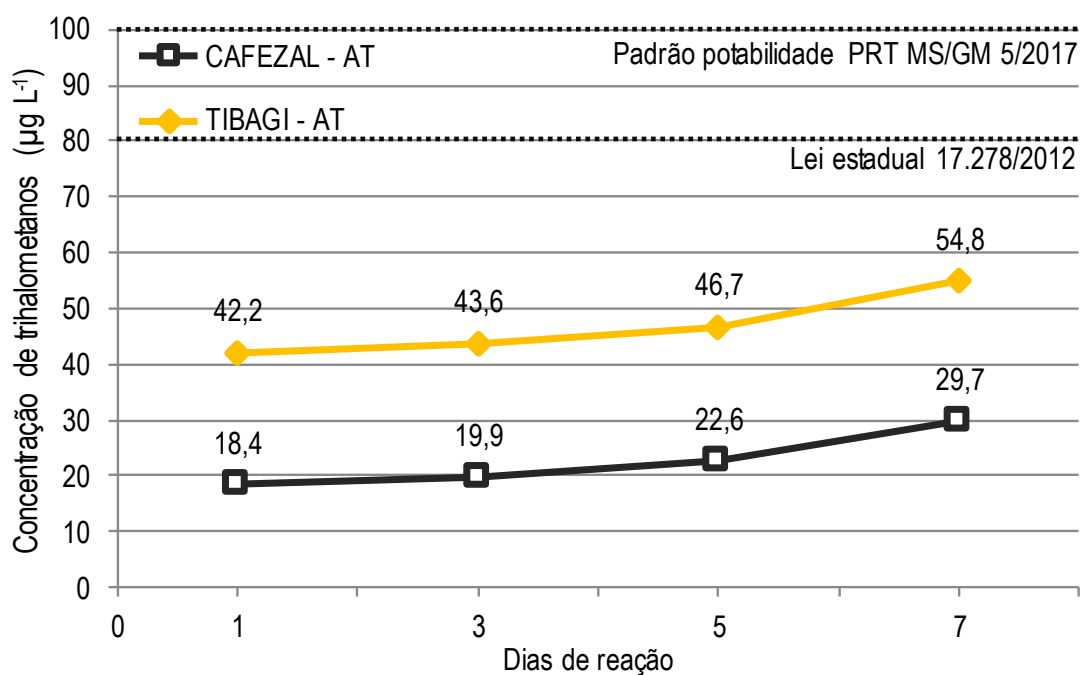
Verifica-se na Figura 17 que para ambas as coletas, o ensaio de UFC resultou em valores muito inferiores aos estabelecidos pela Portaria de consolidação MS/GM 5/2017 (BRASIL, 2017). Ao contrário do PF, o UFC oferece uma estimativa da real formação e especificação dos SPOs formados. No entanto, as condições foram

uniformizadas tomando como base condições representativas de ETAs dos Estados Unidos, que podem não refletir as condições brasileiras.

Ademais, assim como no ensaio de PF, a formação de THM4 pelo método UFC para as amostras filtradas da ETA Tibagi foi maior em relação à da ETA Cafezal.

Na Figura 18 são apresentados os resultados do Ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS de trihalometanos – THM4 das águas tratadas das ETAs Cafezal e Tibagi referentes à Coleta 1, realizada em 16 de maio de 2016.

Figura 18 – Resultado do ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição – SDS para avaliação de Trihalometanos – THM4 das águas tratadas das ETAs Cafezal e Tibagi / Fase experimental A.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 18 a água tratada da ETA Cafezal apresentou concentração de THM4 inferior à da ETA Tibagi. Este resultado era esperado, em função dos resultados obtidos nos demais ensaios e também, pelo fato de que a quantidade de carbono orgânico dissolvido da água tratada proveniente da ETA Tibagi ter sido de 1,5 mg L⁻¹, valor superior ao encontrado para água tratada proveniente da ETA Cafezal, que foi inferior a 0,5 mg L⁻¹.

De forma geral, como esperado, as concentrações referentes aos ensaios de PF das amostras filtradas - AF resultaram superiores às obtidas no ensaio de SDS, devido às condições potencializadas e controladas no primeiro ensaio. Além disso, os resultados obtidos no Ensaio de SDS de 1 dia foram da mesma ordem de grandeza

dos obtidos no Ensaio de UFC. Este resultado pode ser justificado pelo fato de que no período de ensaio de SDS as temperaturas médias variaram entre 13,3 e 20,2 °C e foram inferiores e/ou próximas à temperatura estabelecida no Ensaio de UFC de 20 °C, condição que exerce forte influência na formação de THM4.

Segundo a Portaria de consolidação MS/GM 5/2017 (BRASIL, 2017) o valor de THM4 presente na água de abastecimento é limitado a 0,1 mg L⁻¹. Portanto, de acordo com a Figura 18 as águas produzidas pelas ETAs Cafezal e Tibagi apresentaram-se em conformidade com a referida portaria em termos de THM4, quando submetidas ao Ensaio de SDS.

Devido aos resultados desta fase experimental no qual pode-se constatar a maior propensão à formação de THM4 pelos ensaios de PF, UFC e SDS da água do rio Tibagi, mesmo após o tratamento, e à abrangência e importância da Bacia Hidrográfica para o estado do Paraná, sendo manancial de abastecimento de diversos municípios, os ensaios de tratabilidade da Fase Experimental C foram realizados com água bruta da ETA Tibagi.

5.2 FASE EXPERIMENTAL B – Contribuição de microalgas na formação de subprodutos – SPOs

Para a avaliação da contribuição de *Microcystis* sp. do filo cyanophyta e *Chlorella vulgaris* do filo chlorophyta denominadas neste trabalho por Ms e Cv respectivamente, na formação de SPOs, foram preparadas as frações de matéria orgânica MOA, MOAS e MOAD conforme descrito em 4.4, resultando em 6 amostras mais uma com o meio de cultura ASM1 (GORHAM, 1964) para controle. A Tabela 22 apresenta a caracterização das frações de matéria orgânica produzidas.

Tabela 22 – Caracterização das frações de matéria orgânica (Fase experimental B).

AMOSTRA		Densidade Celular cél mL ⁻¹	Clorofila-a µg L ⁻¹	COD mg L ⁻¹	UV ₂₅₄ uA cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ L m ⁻¹ mg ⁻¹ C
<i>Microcystis</i> sp. - Ms	MOA	2,33E+06	126,6	11,34	0,0523	0,46
	MOAS	2,31E+06	83,5	1,69	0,0173	1,02
	MOAD	N.A.	N.A.	0,64	0,0129	2,02
<i>Chlorella vulgaris</i> - Cv	MOA	2,11E+06	178,3	33,44	0,0627	0,19
	MOAS	1,99E+06	48,8	29,45	0,0608	0,21
	MOAD	N.A.	N.A.	2,24	0,0370	1,65
Controle		N.A.	N.A.	N.A.	0,0050	N.A.

N.A: Não avaliado.

Fonte: o autor (2018).

Com relação à caracterização das amostras, pode-se perceber que de forma geral o carbono orgânico dissolvido e a UV₂₅₄ foram maiores nas frações MOA, seguida de MOAS e de MOAD, visto que devido à sua composição, a fração MOA continha matéria orgânica suspensa e dissolvida, que separadamente compõem as demais frações. No entanto, ao se avaliar o resultado de SUVA₂₅₄, dada pela relação entre os valores de UV₂₅₄ em uA cm⁻¹ e COD em mg L⁻¹, verificam-se valores inferiores ou iguais a 2,02 para todas as amostras, faixa correlacionada à presença de matéria orgânica não húmica e hidrofílica (USEPA, 2012), sendo os maiores resultados obtidos para a MOAD, indicando uma maior propensão a formação específica de subprodutos da oxidação em relação às demais frações.

Outro fato importante a se destacar é que para valores similares de densidade celular, que variaram entre 1,99 e 2,33 x 10⁶ cél mL⁻¹, os parâmetros COD e UV₂₅₄ resultaram maiores para as frações de Cv em relação às de Ms, provavelmente devido a Cv apresentar biovolume de cerca de 300 µm³ (FIGUEIREDO; GIANI, 2001) ao

passo que a Ms apresenta biovolume menor, entre 14,1 a 87 μm^3 (MCQUAID, 2010), justificando assim, os valores obtidos.

A seguir, avaliou-se o potencial de formação de subprodutos - PFSPOs das três frações de matéria orgânica de cada microalga, sendo os resultados das amostras representativas apresentados na Tabela 23. De acordo com a tabela, observa-se que a formação de THM4, assim como constatado para o COD e UV_{254} , foi maior nas frações MOA, seguida de MOAS e de MOAD. A Figura 19 apresenta o gráfico das formações totais de subprodutos para as três frações de matéria orgânica das microalgas utilizadas.

Tabela 23 – Resultados do PFSPOs para as frações de matéria orgânica (Fase experimental B).

AMOSTRA	Concentração de cloro (mg L^{-1})				PFAHA9 $\mu\text{g L}^{-1}$	PFTHM4 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Dosado	Medido $t=0\text{d}$	Residual $t=7\text{d}$	Consumido			
<i>Microcystis</i> sp. - Ms	MOA	27,0	27,0	4,0	23,0	202	347
	MOAS	20,0	19,5	3,0	16,5	129	215
	MOAD	13,0	12,0	5,0	7,0	51	82
<i>Chlorella vulgaris</i> - Cv	MOA	80,0	77,0	3,0	74,0	445	1126
	MOAS	85,0	85,5	4,9	80,6	227	366
	MOAD	20,0	18,0	5,0	13,0	138	217
Controle	5,0	5,0	4,0	1,0	22	67	

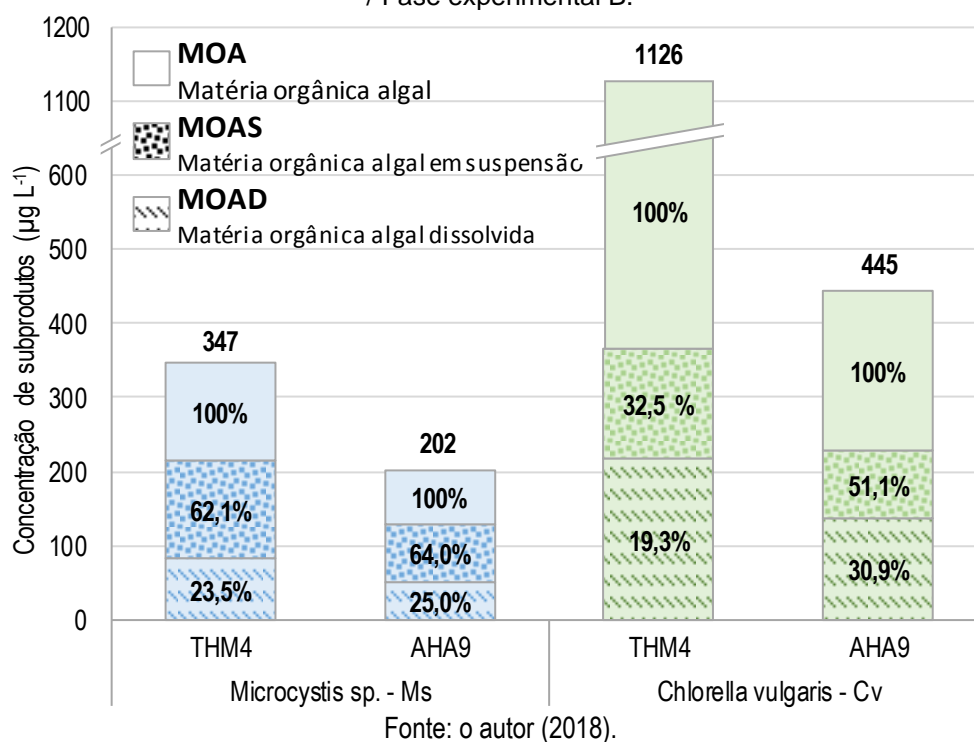
Fonte: o autor (2018).

Apesar da Tabela 23 apresentar os valores de PFAHA9 e PFTHM4, é importante destacar que foi possível quantificar apenas TCM dentre os THM4 analisados e DCAA e TCAA dentre os AHA9 analisados, devido à ausência de bromo na amostra. Concordando com os resultados obtidos, Goslan et al. (2017) avaliando a AHA9 e THM4 de 6 diferentes microalgas, constatou que a formação de TCM correspondeu a mais de 99% da formação de THM4 e a formação de DCAA e TCAA a mais de 99% da formação de AHA9; Li et al. (2012) avaliou o STHM4 e o SAHA9 de *Microcystis* sp. e observou que a concentração de THM4 foi representada apenas por TCM e a concentração de AHA9 por MCAA, DCAA e TCAA. Ambos os autores atribuíram a especiação dos subprodutos à ausência de bromo nas amostras.

De acordo com a Figura 19, verificou-se que para todas as frações de matéria orgânica testadas, isto é, MOA, MOAS e MOAD, assim como observado para os parâmetros COD e UV_{254} , a formação de THM4 e AHA9 foi maior para a microalga Cv, devido ao seu maior biovolume.

É válido ressaltar que mesmo para as frações Ms-MOAS e Cv-MOAD, cujas concentrações de COD apresentaram ordem de grandeza semelhante às encontradas em águas de mananciais superficiais, o PFTHM4 e o PFAHA9 resultaram superiores aos limites estabelecidos pela Portaria de consolidação MS/GM 5/2017 (BRASIL, 2017), verificando-se assim a necessidade do monitoramento e controle da ocorrência de microalgas nos mananciais de abastecimento.

Figura 19 – Contribuição das frações MOA, MOAS e MOAD em porcentagem acumulada no PFSPoS / Fase experimental B.



De forma geral, observou-se que o PFSPoS da fração MOAD representou entre 19,3 e 30,9% e a fração MOAS de 32,5 a 64% do PFSPoS da MOA.

Uma forma mais eficiente para se comparar a contribuição das microalgas na formação de SPOs, é avaliar a formação específica - S de THM4 e AHA9, definida como a relação entre a formação de SPOs em µg L⁻¹ e a concentração de COD em mg L⁻¹ na amostra. Os resultados da contribuição específica são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultado da produção específica obtida na fase experimental B.

AMOSTRA		COD mg L ⁻¹	Cloro : COD mg mg ⁻¹ C	SUVA ₂₅₄ L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	SAHA9 µg mg ⁻¹ C	STHM4 µg mg ⁻¹ C
<i>Microcystis</i> sp. - Ms	MOA	11,34	2,4	0,46	17,81	30,60
	MOAS	1,69	11,8	1,02	76,57	127,34
	MOAD	0,64	20,3	2,02	79,22	127,50
<i>Chlorella vulgaris</i> - Cv	MOA	33,44	2,4	0,19	13,30	33,67
	MOAS	29,45	2,9	0,21	7,71	12,41
	MOAD	2,24	8,9	1,65	61,43	96,92

Fonte: o autor (2018).

Conforme a Tabela 24, é possível observar que as amostras que apresentaram a maior SUVA₂₅₄ foram as que demandaram a maior quantidade específica de cloro, e as que apresentaram maior formação específica, demonstrando que o parâmetro SUVA₂₅₄ pode ser um importante indicador da reatividade da matéria orgânica em termos da formação de THM4 e AHA9.

Em relação aos resultados de STHM4 de Ms, houve uma maior formação para Ms-MOAS em relação à Ms-MOA, este resultado corrobora com o encontrado por Huang et al. (2009) que obteve para *Microcystis aeruginosa* o STHM4 para MOA de 35 µg mg⁻¹ C e para MOAS de 61 µg mg⁻¹ C.

Para as amostras de Cv, houve uma maior formação de STHM4 para a MOAD em relação às demais frações, que incluem as membranas celulares. Resultados parecidos foram obtidos por Lap-Cuong et al. (2018) ao encontrar para *Chlorella* sp. valores de STHM4 e SAHA9 para matéria orgânica intracelular superiores aos obtidos para a matéria orgânica extracelular.

De acordo com a Tabela 24, a fração de MOA para ambas microalgas obteve a mesma dosagem específica de cloro (Cloro:COD). Comparando-se os resultados de formação específica de THM4 entre essas amostras, pode-se observar que a Cv-MOA obteve STHM4 de 33,67 µg mg⁻¹ C, maior que a Ms-MOA, com 30,60 µg mg⁻¹ C, corroborando com os resultados de Zhang et al. (2014), de que as clorofíceas apresentam maior STHM4 do que as cianofíceas. Os resultados obtidos para a STHM4 de MOA foram próximos aos encontrados por Goslan et al. (2017), de 35 µg mg⁻¹ C para a clorofíceas e de 25 a 55 µg mg⁻¹ C para as cianofíceas.

De forma geral, avaliando-se os resultados deste experimento, pode-se concluir que para todas as frações – MOA, MOAS e MOAD, o SAHA9 foi maior para à Ms em

relação à Cv. Em relação ao STHM4, a formação pela Ms foi superior à da Cv nas frações MOAS e MOAD, sendo inferior na fração MOA.

5.3 FASE EXPERIMENTAL C – Eficiência do tratamento na remoção de precursores de SPOs

5.3.1 Caracterização das águas de estudo

Para avaliar a eficiência do tratamento de água contendo microalgas na remoção de precursores de trihalometanos e ecotoxicidade, foram preparadas duas águas de estudo – AE-Ms e AE-Cv, a partir da fortificação da água do Rio Tibagi – AE-RT com células de *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris*, respectivamente. Para a realização dos experimentos de tratabilidade, as águas de estudo foram inicialmente caracterizadas em relação aos parâmetros apresentados na Tabela 25.

Conforme a Tabela 25, verifica-se que a fortificação da água do Rio Tibagi com células de *Microcystis* sp. e *Chlorella vulgaris* aumentou consideravelmente a concentração de carbono orgânico dissolvido - COD, nitrogênio total ligado; UV₂₅₄ e clorofila-a presentes na amostra, considerados parâmetros indicadores do potencial de formação de trihalometanos. Por outro lado, verifica-se que o incremento da UV₂₅₄ não acompanhou linearmente o aumento da concentração de COD nas águas fortificadas, conduzindo a valores de SUVA₂₅₄ nas amostras fortificadas inferiores ao da AE-RT. Neste caso, espera-se que as águas fortificadas apresentem maior potencial de formação de subprodutos da oxidação, no entanto, a produção específica destes compostos pode ser inferior ao da AE-RT.

Tabela 25 – Caracterização das águas brutas

Parâmetro	Água Rio Tibagi AE-RT	Água Rio Tibagi + <i>Microcystis</i> sp. AE-Ms	Água Rio Tibagi + <i>C. vulgaris</i> AE-Cv
pH	7,43	7,0	7,25
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	15,0	-	-
Temperatura (°C)	21,03	-	-
Turbidez (UNT)	9,87	13,6	17,80
Cor aparente (uH)	149	439	473
Cor verdadeira (uH)	43	82	134
Absorvância-254nm - UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,1311	0,1691	0,1955
Absorvância UV específica – SUVA ₂₅₄ (L m ⁻¹ mg ⁻¹ C)	6,18	4,94	5,75
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	48,64	101	160
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	15,60	-	-
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	1,50	118,5	245,1
Densidade celular (cél mL ⁻¹)	-	1,27E+06	1,99E+06
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	2,1	3,4	3,4
Nitrogênio Ligado Total - TNb (mg L ⁻¹)	0,81	1,88	2,93
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	25,63	-	-
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,025	0,025	0,025

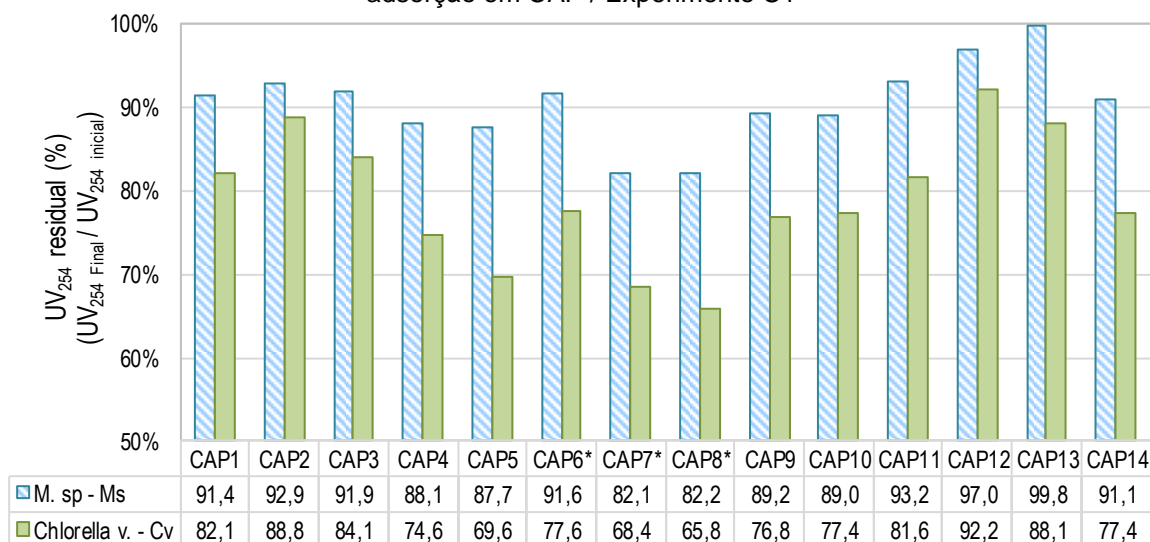
Fonte: o autor (2018).

Apesar da densidade celular final da AE-Cv ser superior ao da AE-Ms, bem como o biovolume individual das células de Cv ser superior ao da Ms, verifica-se que não houve diferença nos valores de COD entre essas amostras, devido à filtração das amostras para análise.

5.3.2 Seleção do CAP de melhor desempenho na remoção de precursores de SPOs

No Experimento C1, foram utilizadas duas águas de estudo preparadas com água ultrapura e adição de células e metabólitos de Ms e Cv com densidades celulares de $1,08 \times 10^6$ e $1,09 \times 10^6$ cél mL⁻¹, respectivamente. O valor inicial de UV₂₅₄ foi de 0,0648 uA cm⁻¹ para água preparada com Ms, e de 0,1059 uA cm⁻¹ para a água preparada com Cv. Neste experimento foi utilizada a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP por um tempo de contato de 30 minutos. Os resultados de UV₂₅₄ residual em porcentagem, correlacionados à presença de precursores de SPOs, após a adsorção para os 14 CAPs utilizados no Experimento C1 são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Valores de UV₂₅₄ residual (%) das águas contendo células e metabólitos de Ms e Cv após adsorção em CAP / Experimento C1



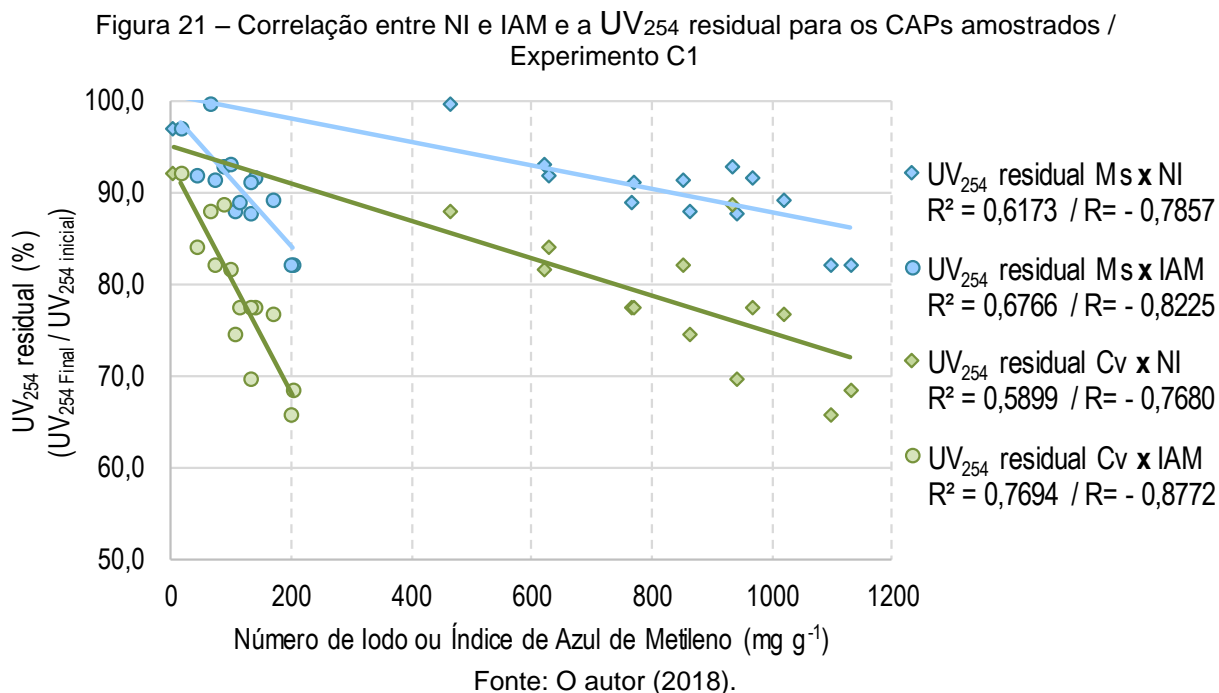
(*)CAPs importados
 Fonte: o autor (2018)

De acordo com a Figura 20, os valores de UV₂₅₄ residual para água de estudo contendo Ms resultaram entre 82,1 e 99,8%, e para a água contendo Cv resultaram entre 65,8% e 92,2%, sendo que todos os carvões amostrados foram mais eficientes para redução de UV₂₅₄ para água contendo Cv. As limitadas remoções observadas neste experimento devem-se à dosagem de CAP adotada no delineamento experimental de forma a possibilitar a prospecção de desempenho e seleção dos carvões mais eficientes para remoção dos precursores de SPOs.

Verifica-se na Figura 20 que para ambas as águas de estudo, os carvões mais eficientes na remoção de precursores correlacionados à redução de UV₂₅₄ foram os carvões CAP7* e CAP8*, importados, de origem mineral e ativação química. O CAP nacional de melhor desempenho foi o CAP5, de origem vegetal, de madeira de pinus e ativação física, que apresentou NI de 942 mg g⁻¹ e IAM de 134 mg g⁻¹, índices posicionados entre os mais elevados dentre os carvões amostrados; apresentando após trinta minutos de reação UV₂₅₄ residuais de 87,7% para Ms e 69,9% para Cv.

Este mesmo carvão foi selecionado nos estudos de Francisco (2016) como sendo o melhor carvão nacional para remoção de microcistinas (metabólito de *Microcystis* sp.) e de Pozzetti (2014) como um dos melhores CAPs para redução de matéria orgânica recalcitrante rica em substâncias húmicas, proveniente de lixiviados de aterros sanitários.

Os valores de UV_{254} residual em porcentagem, após 30 minutos de tempo de contato, foi correlacionada aos índices NI e IAM dos carvões (Tabela 15) e plotados na Figura 21.



De acordo com a Figura 21, observa-se que os parâmetros NI e IAM apresentaram forte correlação com os dados de UV_{254} residual, sendo que os coeficientes de correlação – R resultaram entre -0,76 e -0,87. Em relação ao coeficiente de determinação – R^2 , o NI foi capaz de explicar entre 58,99 e 61,73% da variabilidade dos valores residuais de UV_{254} , enquanto que o IAM foi capaz de explicar 67,66% da variabilidade dos valores residuais de UV_{254} no caso da amostra com Ms e 76,94% na amostra com Cv.

Este resultado corrobora com resultados de Kuroda et al. (2005) e Francisco (2016) que obtiveram resultados semelhantes ao estudar a remoção de microcistinas por carvões ativados. Segundo os autores, existe uma forte correlação entre a remoção de microcistinas e a mesoporosidade do carvão ativado, sendo o IAM um bom indicador da eficiência do CAP na remoção desses metabólitos.

Considerando os custos e as dificuldades de aquisição de CAPs importados e os resultados obtidos no experimento C1, optou-se pela utilização nos experimentos de tratabilidade do carvão nacional selecionado - CAP5. O CAP 5 foi caracterizado complementarmente por Francisco (2016) em função de sua área de superfície

específica – BET e volume específico em função do tamanho do poro. O resultado da caracterização complementar é apresentado na Tabela 26. Verifica-se na caracterização que o carvão selecionado apresenta um percentual considerável de área de superfície específica de mesoporos (30%) e de volume específico de mesoporos (54%), em relação a dados de outros carvões comerciais encontrados na literatura.

Tabela 26 – Caracterização complementar do CAP5 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros	CAP5	
Área de superfície específica BET (m ² g ⁻¹)	Microporo	609,9 (70%)
	Mesoporo	267,8 (30%)
	Total	874,7
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo primário	0,109 (20%)
	Microporo secundário	0,141 (26%)
	Mesoporo	0,297 (54%)
	Total	0,547

Fonte: Francisco (2016)

5.3.3 Seleção do CAG de melhor desempenho na remoção de precursores de SPOs

O Experimento C2 foi realizado com o objetivo de selecionar o CAG de melhor desempenho para os experimentos de tratabilidade. Neste experimento foram utilizadas as mesmas águas de estudo do experimento C1, com valor inicial de UV₂₅₄ de 0,0648 uA cm⁻¹ para água preparada com Ms, e de 0,1059 uA cm⁻¹ para a água preparada com Cv. Na Figura 22 e Figura 23 estão apresentados os resultados de UV₂₅₄ residual em porcentagem do efluente após a adsorção em CAG, obtidos ao longo de 360 minutos para as águas de estudo com Ms e Cv respectivamente.

De acordo com a Figura 22 e Figura 23 observa-se que a UV₂₅₄ residual para a água contendo Ms variou entre 10% e 65%, e para a água contendo Cv entre 9 e 63%, ou seja, para ambas as amostras, foram atingidos percentuais de redução elevados, da ordem de 90%.

Figura 22 – Valores de UV₂₅₄ residual (%) da água contendo células e metabólitos de Ms após adsorção em CAG ao longo do tempo / Experimento C2

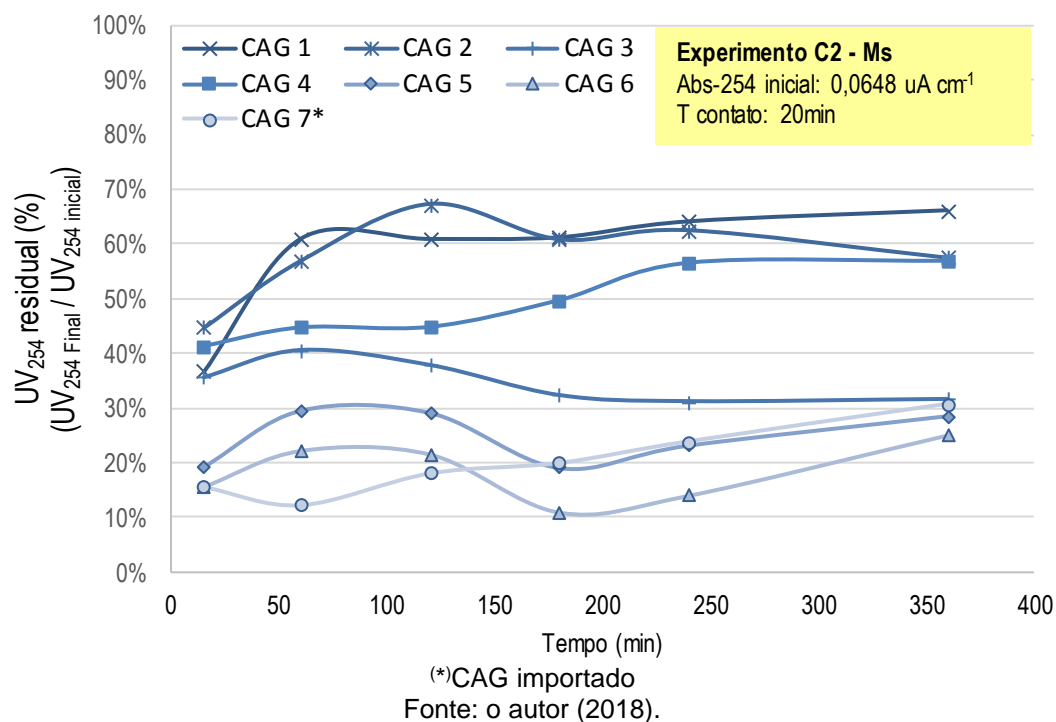
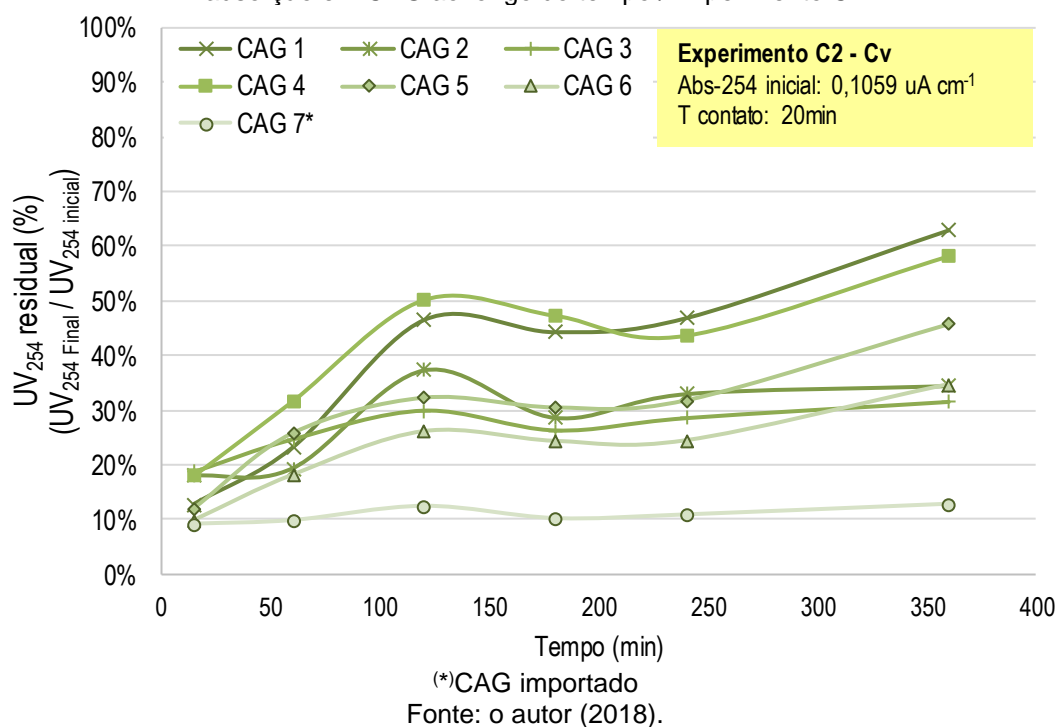


Figura 23 – Valores de UV₂₅₄ residual (%) da água contendo células e metabólitos de Cv após adsorção em CAG ao longo do tempo / Experimento C2



Para ambas as águas de estudo, os CAGs com melhor desempenho para remoção dos metabólitos das microalgas correlacionados à UV₂₅₄ foram o CAG 6 e o CAG 7*. O CAG 6, nacional, de origem vegetal proveniente de endocarpo de coco e ativação física e o CAG 7* importado, de origem mineral, proveniente de carvão

mineral e ativação química. Visando a aplicabilidade em uma escala real, devido aos custos envolvidos e dificuldades de aquisição de CAGs importados, o CAG selecionado como de melhor eficiência para a aplicação nos experimentos de tratabilidade foi o CAG 6. Este mesmo CAG foi selecionado por Kuroda et al. (2005) como sendo de melhor eficiência na remoção de metabólitos de *Microcystis* sp., no caso microcistinas. A caracterização complementar do CAG 6 é apresentada na Tabela 27.

Tabela 27 – Caracterização complementar do CAG6 em função da área de superfície BET e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAG 6	
Área de superfície específica BET (m ² g ⁻¹)		789,55	
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo primário	0,14	(29%)
	Microporo secundário	0,30	(63%)
	Mesoporo	0,04	(8%)
	Total	0,48	

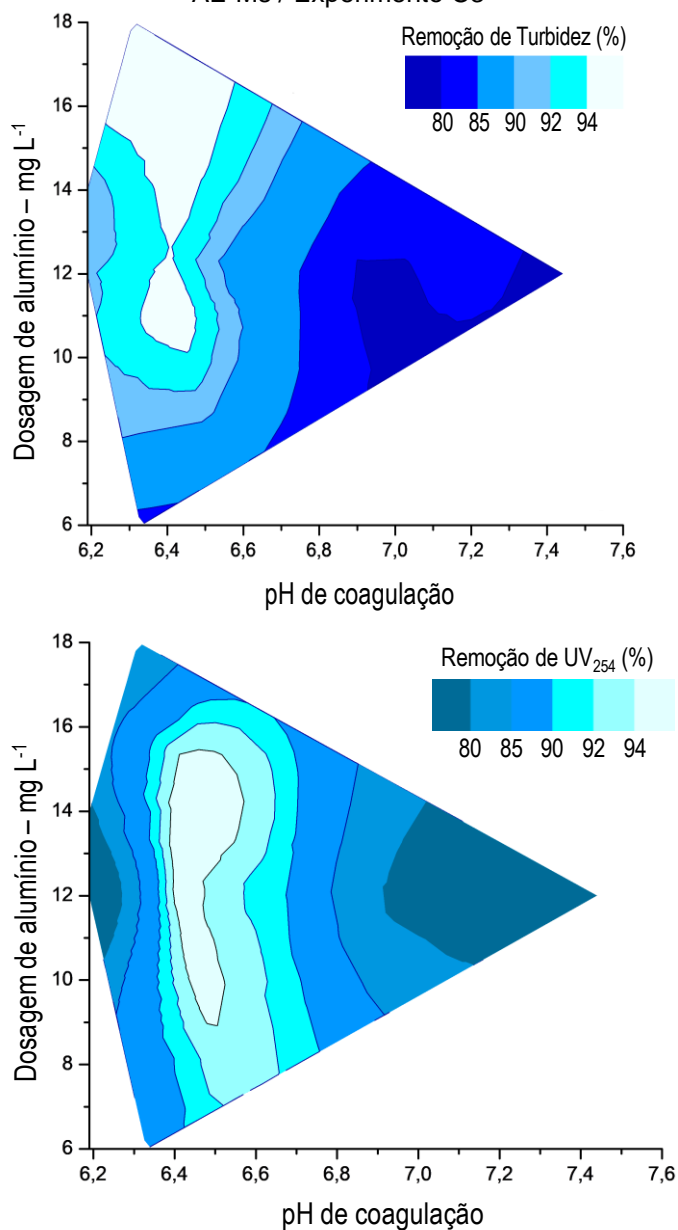
Fonte: Kuroda (2006)

5.3.4 Determinação das condições de coagulação

Para determinação das condições de coagulação para as águas de estudo AE-Ms e AE-Cv, foram realizados os Experimentos C3. As planilhas com dados detalhados das condições de coagulação e dos parâmetros de desempenho do experimento são apresentadas no Apêndice A.

De forma geral, a remoção de cor verdadeira para as condições testadas foi praticamente total, com residuais inferiores ao limite de detecção do método (LD = 2 uH). Dessa forma, as condições de coagulação foram selecionadas em função da remoção de Turbidez e redução de UV₂₅₄. A Figura 24 apresenta a superfície de resposta para remoção de Turbidez e redução de UV₂₅₄ dos sobrenadantes para as condições de coagulação avaliadas para a AE-Ms.

Figura 24 – Superfície de resposta para remoção de (a) Turbidez e (b) UV₂₅₄ dos sobrenadantes da AE-Ms / Experimento C3

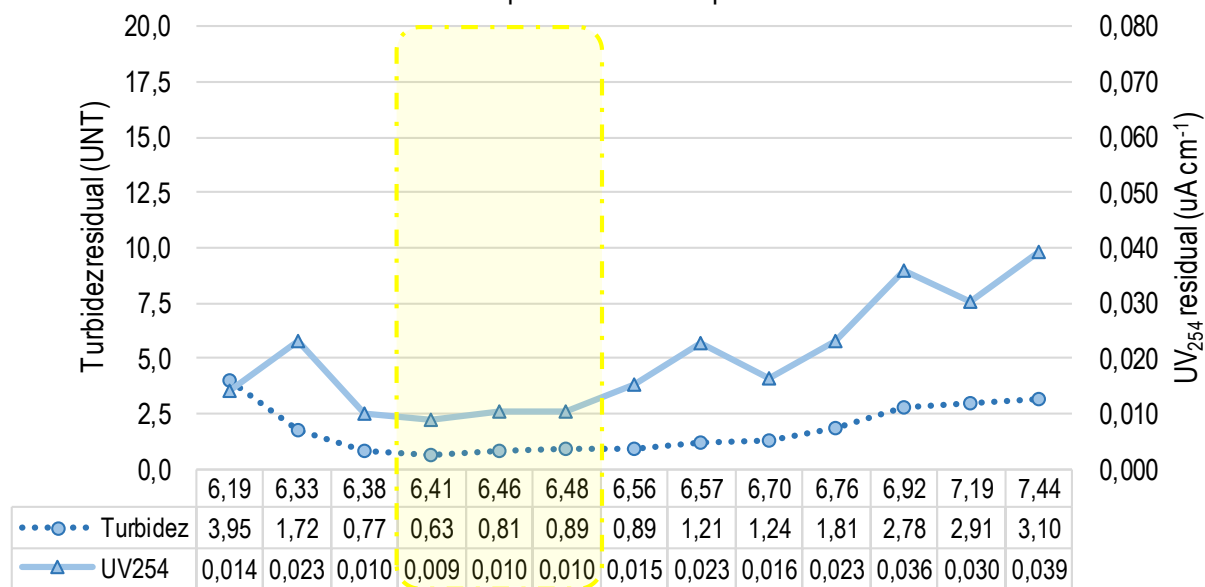


Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 24 (a) e (b), pode-se observar que para a AE-Ms, a região de maior eficiência para a remoção de Turbidez e UV₂₅₄ encontra-se entre o pH de 6,3 e 6,5 e dosagem de coagulante a partir de 10 mg L⁻¹ de alumínio. Observa-se um pequeno acréscimo na dosagem necessária de coagulante em relação ao valor obtido por Jurkevickz (2017), Melo (2017) e Cardoso (2018) para a AE-RT, devido provavelmente à fortificação com cultura de Ms, requerendo, portanto, maior quantidade de coagulante. Neste caso, foi considerada como melhor condição de

coagulação a dosagem de 12 mg L^{-1} de alumínio, com pH de 6,45 como pode ser melhor visualizado na Figura 25.

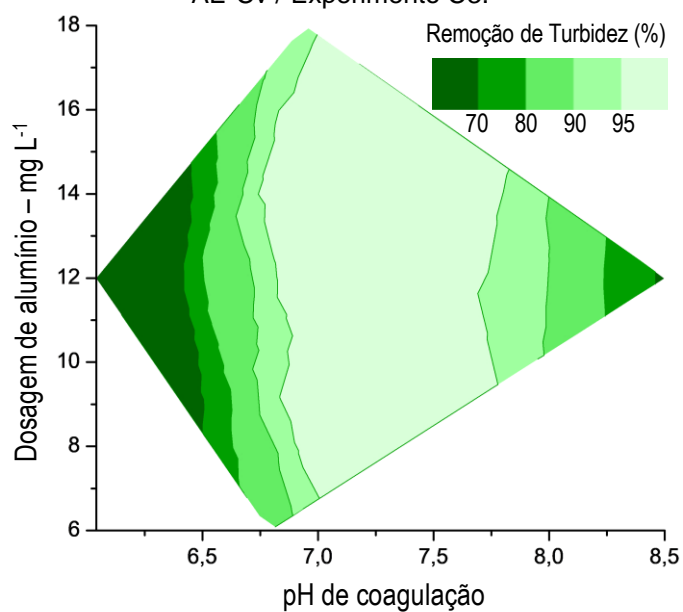
Figura 25 – Turbidez e UV_{254} residuais dos sobrenadantes da AE-Ms para a dosagem de 12 mg L^{-1} de Al e faixa de pH estudada / Experimento C3

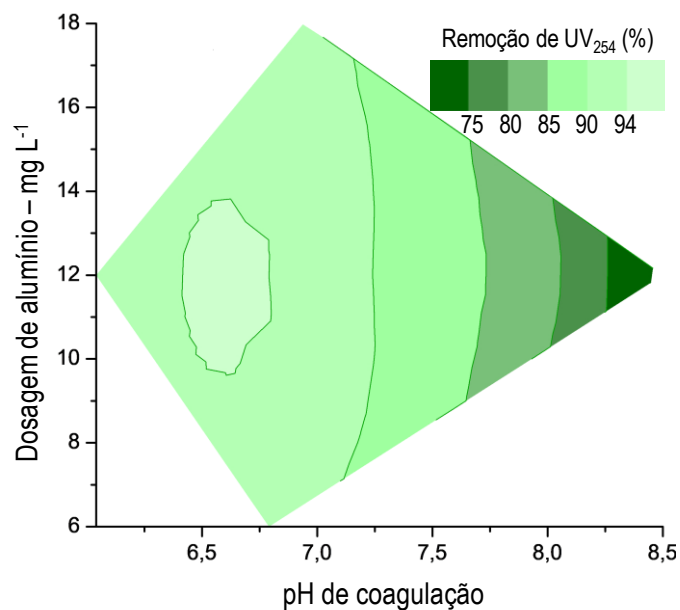


Fonte: o autor (2018).

A Figura 26 apresenta a superfície de resposta para remoção de Turbidez e UV_{254} dos sobrenadantes para as condições de coagulação avaliadas para a AE-Cv.

Figura 26 – Superfície de resposta para remoção de (a) Turbidez e (b) UV_{254} dos sobrenadantes da AE-Cv / Experimento C3.

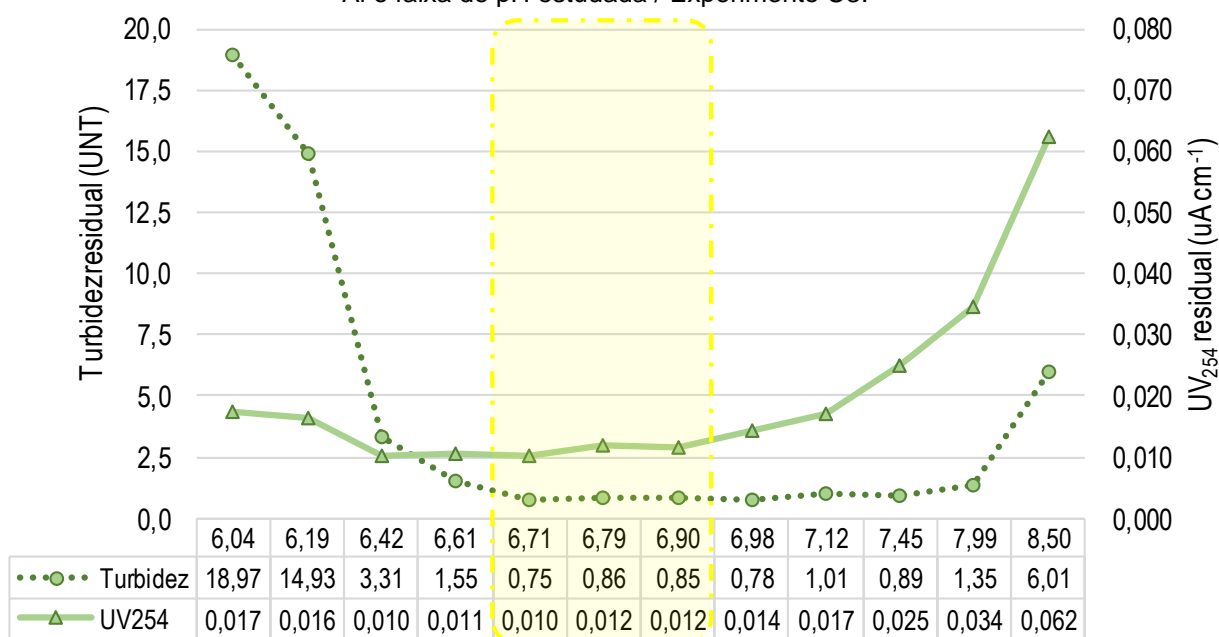




Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 26 pode-se observar que para a AE-Cv, a região de maior eficiência para a remoção de Turbidez encontra-se na faixa de pH entre 7,00 e 7,70 e para a remoção de UV_{254} encontra-se entre o pH de 6,50 e 6,75, com a dosagem de coagulante próxima de 12 mg L^{-1} de alumínio. A Figura 27 apresenta os resultados de Turbidez e UV_{254} residuais para a dosagem de 12 mg L^{-1} de Alumínio. Conforme a figura, estabeleceu-se como condição de melhor desempenho, a dosagem de coagulante de 12 mg L^{-1} de alumínio e pH de 6,80.

Figura 27 – Turbidez e UV_{254} residuais dos sobrenadantes da AE-Cv para a dosagem de 12 mg L^{-1} de Al e faixa de pH estudada / Experimento C3.



Fonte: o autor (2018).

5.3.5 Experimentos de tratabilidade

Para as condições de coagulação estabelecidas na etapa anterior para as duas águas de estudo AE-Ms e AE-Cv, foram realizados em seguida:

- Experimentos C4: experimentos de reprodução e simulação do tratamento por ciclo completo;
- Experimentos C5: experimentos de simulação do tratamento por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP;
- Experimentos C6: experimentos de simulação do tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em carvão ativado granular - CAG;

Os resultados da caracterização da AE-Ms e da AE-Cv, antes e após cada tratamento são apresentados na Tabela 28 e Tabela 29, respectivamente.

Tabela 28 – Caracterização da AE-Ms antes e após cada tratamento.

Parâmetros	AE-RT	<i>Microcystis sp. - Ms.</i>					
		AE – Ms.	CFS	CC	CAP+CFS	CAP+CC	CC+CAG
pH	7,43	7,00	6,51	6,77	6,93	6,85	7,04
Turbidez (UNT)	9,87	13,6	0,63	0,37	0,98	0,38	0,21
Cor aparente (uH)	149	439	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹
Cor verdadeira (uH)	43	82	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹
Absorvância-254nm (uA cm ⁻¹)	0,1311	0,1691	0,0282	0,0240	0,0153	0,0114	0,0067
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	48,64	101	191	189	199	192	210
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	1,5	118,5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Densidade celular (cél mL ⁻¹)	N.A.	1,27E+06	8,37E+02	5,98E+01	N.A.	4,33E+01	< 4,33E+01 ¹
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	2,12	3,42	1,67	0,84	1,64	0,72	0,02
Nitrogênio Ligado Total - TNb (mg L ⁻¹)	0,81	1,88	1,19	1,21	1,69	1,28	0,82
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,025	0,025	0,027	0,026	0,027	0,029	0,025

Notas: (1) Limite de quantificação do método; N.A.: Não avaliado.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 29 – Caracterização da AE-Cv antes e após cada tratamento.

Parâmetros	AE-RT	<i>Chlorella vulgaris - Cv.</i>					
		AE- Cv.	CFS	CC	CAP+CFS	CAP+CC	CC+CAG
pH	7,43	7,25	6,85	6,92	7	7,01	7,11
Turbidez (UNT)	9,87	17,8	0,53	0,21	0,69	0,25	0,13
Cor aparente (uH)	149	473	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹
Cor verdadeira (uH)	43	134	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹	< 2,0 ¹
Absorvância-254nm (uA cm ⁻¹)	0,1311	0,1955	0,0415	0,0233	0,0155	0,0152	0,0044
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	48,64	160	195	189	202	200	195
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	1,5	245,1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Densidade celular (cél mL ⁻¹)	N.A.	1,99E+06	5,35E+04	1,50E+03	N.A.	1,08E+03	2,17E+02
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	2,12	3,4	0,78	0,58	0,39	0,33	< 0,30 ¹
Nitrogênio Ligado Total - TNb (mg L ⁻¹)	0,81	2,93	1,15	1,21	1,27	1,23	0,93
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,025	0,025	0,026	0,026	0,029	0,026	0,025

Notas: (1) Limite de quantificação do método; N.A.: Não avaliado.

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 28 e Tabela 29, é possível constatar que a fortificação da AE-RT com células de Ms e de Cv provocou o aumento de turbidez, cor aparente e verdadeira, UV₂₅₄, COD e TNb, parâmetros relacionados ao incremento de possíveis precursores de subprodutos da oxidação.

Para o sobrenadante da AE-Ms, houve remoção total de cor aparente e verdadeira, eficiência superior a 95% na remoção de turbidez, 83% na remoção de UV₂₅₄ e 51% na remoção de COD. Após a filtração, as eficiências alcançaram 97% de remoção de Turbidez, 85% de remoção de UV₂₅₄ e 75% de remoção de COD, demonstrando a eficiência da filtração na remoção desses parâmetros.

Para a AE-Cv, o tratamento por coagulação, floculação e sedimentação, e ciclo completo foi capaz de promover remoção completa de cor aparente e verdadeira, remoções de turbidez superiores a 97% com residuais da ordem de 0,5 UNT, e remoções entre 79 a 88% de UV₂₅₄, e entre 77 e 83% de COD. Kristiana, Joll e Heitz (2011) obtiveram resultados semelhantes com remoções de 90% de UV₂₅₄ e 73% de COD, considerando a elevada concentração de COD da água bruta (de 20 mg L⁻¹) utilizada por esses pesquisadores e a aplicação em escala real.

Para as amostras obtidas após a coagulação associada à adsorção em carvão ativado pulverizado, floculação e sedimentação – CAP+CFS, os valores de turbidez residual para as foram superiores aos obtidos para a CFS para ambas as águas de estudo, com valores de 0,98 e 0,69 UNT para as AE-Ms e AE-Cv, respectivamente. Estes resultados indicam que o CAP não foi completamente removido ao final do tempo de sedimentação, podendo acarretar a colmatação precoce do material granular das unidades de filtração.

Para AE-Ms, as remoções de UV₂₅₄ foram de 91 e 93% e de COD foram de 52 e 79%, para as amostras CAP+CFS e CAP+CC, respectivamente. Já para a AE-Cv, a inclusão de CAP favoreceu a remoção de precursores da oxidação correlacionados aos parâmetros COD e UV₂₅₄, atingindo eficiências de remoção de COD superiores a 90% e de UV₂₅₄ de 92%.

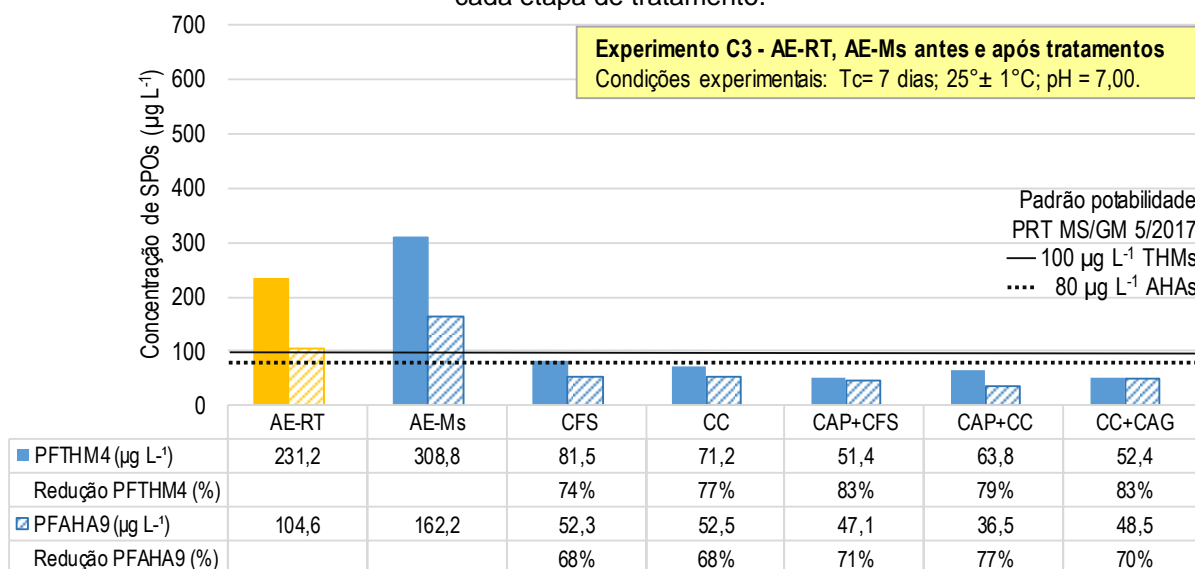
Uyak et al. (2007) obteve remoções similares, com 67% de remoção de COD e 69% de UV₂₅₄, similares às obtidas para a AE-Ms. Já Kristiana, Joll e Heitz (2011) obtiveram melhores remoções, com 98% de remoção de UV₂₅₄ e 93% de remoção COD, próximas às obtidas para a AE-Cv. Tais eficiências foram superiores às relatadas por Uyak et al. (2007) e Álvarez-Uriarte et al. (2010) de 73 e 32% para COD

e até 83 e 56% para UV₂₅₄, e próximas às obtidas por Kristiana, Joll e Heitz (2011) de 93% para a remoção de COD e 98% para UV₂₅₄.

Em relação ao pós-tratamento por filtração/adsorção em CAG, foram observadas, para AE-Ms e AE-Cv, remoções praticamente completas de COD e de 96 e 98% para UV₂₅₄, respectivamente.

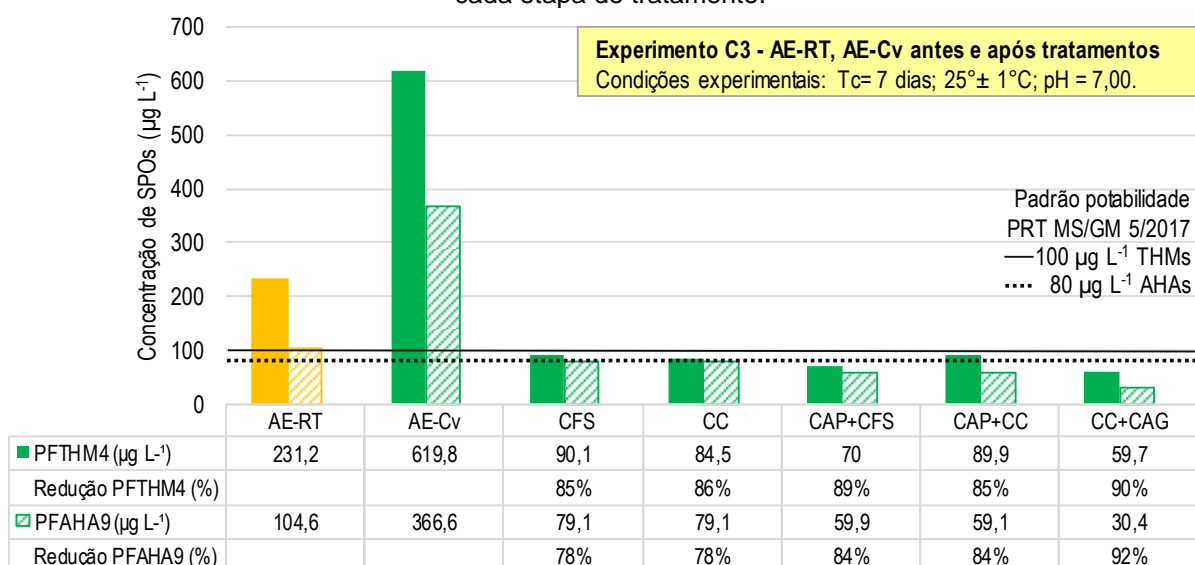
Em seguida, as amostras resultantes dos experimentos de tratabilidade foram submetidas ao ensaio de PF para avaliação do PFTHM4 e do PFAHA9. Os resultados do ensaio para as AE-Ms e AE-Cv são apresentados na Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

Figura 28 – Concentração residual de PFTHM4 e de PFAHA9 para a AE-RT e AE-Ms antes e após cada etapa de tratamento.



Fonte: o autor (2018).

Figura 29 – Concentração residual de PFTHM4 e de PFAHA9 para a AE-RT e AE-Cv antes e após cada etapa de tratamento.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 28, a água de estudo do Rio Tibagi - AE-RT, apresentou PFTHM4 de 231,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, menor que o limite inferior de 373 $\mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com os parâmetros que integram o Índice de substâncias tóxicas e organolépticas - ISTO, e, portanto, considerada adequadas para o consumo humano. Após a fortificação com células de *Microcystis* sp., a AE-MS continuou atendendo ao limite de águas de boa qualidade em relação ao PFTHM4, no entanto, pode-se observar na Figura 29 que a fortificação com células de *Chlorella vulgaris* da AE-Cv provocou o aumento do PFTHM4 a valores superiores ao limite para águas adequadas para o consumo humano; indicando o potencial da microalga Cv em provocar prejuízos ao tratamento caso esteja presente nestas concentrações no manancial.

Utilizando coagulação, floculação e sedimentação e ciclo completo para o tratamento da AE-MS obteve-se eficiências de remoção do PFTHM4 de 74 e 77% respectivamente, resultados superiores ao encontrado por Álvarez-Uriarte et al. (2010) de 43% de remoção. Para os tratamentos incluindo carvão ativado pulverizado, foram obtidas eficiências de 83 e 79% para CAP+CFS e CAP+CC respectivamente, também superiores aos 66% de remoção encontrado por Álvarez-Uriarte et al. (2010), e próximo aos resultados de Uyak et al. (2007) que obtiveram eficiências de 55 a 80% para dosagem de Fe de 6,7; 13,5 e 27 mg L^{-1} e dosagem de CAP de 40 mg L^{-1} . Em relação ao pós-tratamento por adsorção em CAG, foram observadas remoções de 83% de PFTHM4 e 70% de PFAHA9.

Os tratamentos por coagulação, floculação e sedimentação, e ciclo completo, apresentaram reduções da ordem de 85% para o PFTHM4 e 78% para o PFAHA9. A adição de carvão ativado pulverizado apresentou um discreto aumento na eficiência da remoção do PFTHM4 passando a 89% de remoção no caso do tratamento CAP+CFS e a 84% para o PFAHA9 para ambos os tratamentos utilizando CAPs. Esses resultados foram ligeiramente superiores aos encontrados por Uyak et al. (2007), que obtiveram até 80% de remoção para o PFTTHM4. Em relação ao pós-tratamento por adsorção em CAG, foram observadas remoções superiores a 90% para o PFTHM4 e PFAHA9, sendo a alternativa técnica de melhor eficiência estudada neste trabalho.

A Tabela 30 apresenta as diluições utilizadas para os organismos-teste *Daphnia magna* e *Artemia salina* para a realização dos ensaios de ecotoxicidade aguda e os

respectivos efeitos observados, sendo que os detalhes e os resultados dos ensaios são apresentados no Apêndice C e Apêndice D.

Tabela 30 - Diluições e efeitos observados para cada organismo-teste

Condições de cloração	Amostras	<i>Daphnia magna</i>		<i>Artemia salina</i>	
		Diluição (%)	Efeito (%)	Diluição (%)	Efeito (%)
Sem cloração	AE-RT	50, 75 e 100	ND	50, 75 e 94	ND
	Ms AE-Ms, CFS, CC, CAP+CFS, CAP+CC, CC+CAG				
	Cv AE-Cv, CFS, CC, CAP+CFS, CAP+CC, CC+CAG				
Adição de cloro em excesso por 7 dias (Residual > 3,0 mgL ⁻¹) e desclorada com ácido ascórbico	AE-RT	40, 60, 80, 90 e 100	ND	20, 40, 60, 80 e 94	ND
	Ms AE-Ms, CFS, CC, CAP+CFS, CAP+CC, CC+CAG				
	Cv AE-Cv, CFS, CC, CAP+CFS, CAP+CC, CC+CAG				

Efeito: imobilidade/letalidade dos organismos-teste

ND: efeito superior a 10% não observado

AE-RT: água de estudo do Rio Tibagi; AE-Ms: água Rio Tibagi + *Microcystis* sp; AE-Cv: água Rio Tibagi + *C. vulgaris* CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: O autor (2018)

Analisando-se os resultados dos ensaios de ecotoxicidade realizados para os organismos-teste *Daphnia magna* e *Artemia salina*, verificou-se que para todas as amostras, o efeito de toxicidade aguda mensurada pela ocorrência de imobilidade/letalidade resultou igual ou inferior a 10%. De acordo com Knie e Lopes (2004), efeitos de até 10% dos indivíduos são considerados não significativos para *Daphnia*, sendo utilizado como referência para validação do controle negativo de acordo com as normas N 2588 (PETROBRÁS, 1996) e NBR 12713 (ABNT, 2009). Dessa forma, constatou-se que todas as amostras não apresentaram toxicidade aguda para as condições e organismos testados e, portanto, não foi possível determinar a CE₅₀ e a CL₅₀ em 24 ou 48 h.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação a Fase experimental A - Formação de THM4 nas águas para abastecimento:

- Para as duas coletas, os valores de PFTHM4 aos 3 e 7 dias para as águas da ETA Tibagi foram superiores às da ETA Cafezal;
- No Ensaio de condições uniformes de formação – UFC, os valores de THM4 variaram de 24,7 a 35,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo os valores obtidos para as águas da ETA Tibagi superiores aos da ETA Cafezal;
- Os valores de THM4 obtidos no ensaio de UFC foram próximos aos do ensaio de simulação do sistema de distribuição – SDS de um dia, e resultaram em 18,4 e 42,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, para as águas das ETAs Cafezal e Tibagi, respectivamente.

Em relação à Fase experimental B - Contribuição de microalgas na formação de subprodutos – SPOs:

- Para valores similares de densidade celular das microalgas *Microcystis* sp. – Ms e *Chlorella vulgaris* – Cv os parâmetros COD e UV₂₅₄ resultaram maiores para as frações de matéria orgânica de Cv em relação às de Ms, provavelmente devido a Cv apresentar maior biovolume;
- A SUVA₂₅₄ para a Ms foi superior à obtida para a Cv, e as formações específicas STHM4 e SAHA9 para as frações MOAS e MOAD foram superiores para a microalga Ms em relação à Cv;
- Para todas as frações de matéria orgânica testadas - MOA, MOAS e MOAD, assim como observado para os parâmetros COD e UV₂₅₄, os valores de PFTHM4 e PFAHA9 foram maiores para a microalga Cv;
- De forma geral, para as microalgas Ms e Cv, o PFSPOs da fração MOAD representou entre 19,3 e 30,9% do PFSPOs da MOA enquanto o da fração MOAS representou entre 32,5 e 64%.

Em relação à Fase experimental C - Eficiência do tratamento na remoção de precursores de SPOs, sobre a seleção dos CAPs e CAGs, foi possível observar que:

- O desempenho dos 14 CAPs na redução de precursores de SPOs correlacionados à UV₂₅₄ residual apresentou boa correlação com o IAM, sendo que carvões com maiores IAM apresentaram melhor desempenho na redução da UV₂₅₄;
- Os CAGs apresentaram boa redução de precursores de SPOs correlacionados à UV₂₅₄, apresentando valores residuais entre 10 e 65% para a água contendo metabólitos de Ms e entre 9 a 63% para a água contendo metabólitos de Cv.

Sobre os experimentos de tratabilidade utilizando água do Rio Tibagi, fortificada com células de Ms e Cv com densidades celulares da ordem de 1,3 a 1,9 x 10⁶, pode-se concluir que:

- A adição de células de Ms e Cv contribuíram para aumento do PFSPOs da água de estudo – AE-RT, sendo que a Ms. contribuiu com o aumento de 33 e 55% e a Cv com 168 e 250% para o PFTHM4 e PFAHA9, respectivamente;
- O tratamento por coagulação, floculação e sedimentação – CFS apresentou percentual de redução de PFTHM4 e PFAHA9 de 74 e 68% para Ms e de 85 e 78% para Cv, respectivamente, sendo estes mantidos ou ligeiramente melhorados no tratamento por ciclo completo – CC;
- O tratamento por coagulação, floculação e sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP+CC apresentou percentual de redução de PFTHM4 e PFAHA9 respectivamente de 83 e 71% para Ms e de 79 e 77% para Cv;
- O tratamento por ciclo completo seguido de filtração/adsorção em CAG em leito fixo foi a técnica de tratamento que apresentou maiores percentuais de redução de PFTHM4 e PFAHA9, sendo respectivamente de 83 e 70% para Ms e de 90 e 92% para Cv, com exceção da remoção de PFAHA9 para Ms.
- Todas as amostras brutas e tratadas, antes e após a cloração, não apresentaram toxicidade aguda para as condições e os organismos testados neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia sp* (Cladocera, Crustacea). NBR 12713. Rio de Janeiro, 2009.

_____. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). NBR 12648. Rio de Janeiro, 2011.

ALVARENGA, J. A. **Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ÁLVAREZ-URIARTE, J. I.; IRIARTE-VELASCO, U.; CHIMENO-ALANÍS, N.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; The effect of mixed oxidants and powdered activated carbon on the removal of natural organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 426–431, 2010.

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; FILHO, B. P. D.; CONSTANTINO, A. F. Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água. **Acta Sci. Technol.**, v. 27, p. 133 – 141, 2005.

APHA, AWWA, WEF. **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22^o ed. Washington. D.C., 2012.

ARAGÃO, M. A., ARAÚJO, R. P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. ZAGATTO, P. A. & BERTOLETTI, E. São Carlos: RIMA. p. 117-152, 2008

ARCHER, A. D.; SINGER, P. C.; AN evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. **JOURNAL AWWA**, v. 98, p. 110 – 123, 2006.

ASSUNÇÃO, E. G. **Qualidade da água e uso/cobertura do solo da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ATES, N; KITIS, M.; YETIS, U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA — correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. **Water Research**, v. 47, p 4139-4149, 2007.

AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Problem organisms in water: identification and treatment**, 2^o ed. Washington. D.C., 1996.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Rima, 2003. 340p.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento,

bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. GABINETE DO MINISTRO. **Portaria de consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017.** Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BOORMAN, G. A.; DELLARCO, V.; DUNNICK, J. K.; CHAPIN, R. E.; HUNTER, S.; HAUCHMAN, F.; GARDNER, H.; COX, M.; SILLS R. C. Drinking Water Disinfection Byproducts: Review and Approach to Toxicity Evaluation. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 207-217, 1999.

CANTOR, K. P. Epidemiological Evidence of Carcinogenicity of Chlorinated Organics in Drinking Water. **Environmental Health Perspectives**, v. 46, p. 187-195, 1982.

CARDOSO, M. L. **Remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação pela técnica de tratamento de água por ciclo completo e adsorção em águas com microalgas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

CESCO, D. D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia - UNESP, Ilha Solteira, 2007.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2004.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2007.** Anexo 3 - Índices de qualidade das águas. São Paulo: CETESB 2008.

CHORUS, I., BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO).** Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

CHOW, C. W. K., HOUSE, J., VELZEBOER, R. M. A., DRIKAS, M., BURCH, M. D., STEFFENSEN, D. A. The impact of conventional water treatment processes on cells of Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, nº. 15, p. 3253 – 3262, 1999.

CHUNXIA, M.; HAIYAN, P.; WENRONG, H.; YUTING, W.; HANGZHOU, X.; YAN, J. The enhanced reduction of C- and N-DBP formation in treatment of source water containing *Microcystis aeruginosa* using a novel CTSAC composite coagulant. **Science of the total Environment.**, v. 579, p. 1170-1178, 2017.

CORAL, L. A.; ZAMYADI, A.; BARBEAU B.; BASSETTI, F. J.; LAPOLLI, F. R.; PRÉVOST, M. Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: impacts on cell integrity and chlorination by-product formation. **Water Research**, v. 47, p. 2983-2994, 2013.

COWGILL U. M.; MILAZZO D. P. The sensitivity of *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna* to seven chemicals utilizing the three-brood test. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 20, p. 211–217, 1991.

DE JÚLIO, M.; FIORAVANTE, D. A.; SELHORST FILHO, O.; DE JÚLIO, T. S.; OROSKI, F. I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluyente à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **Holos Environment**, v. 9, n. 2, 2009.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3. ed. São Carlos: LDiBe Editora, 2017.

DI BERNARDO, L. MINILLO, A. DANTAS, A. D. **Florações de algas e de cianobactérias**: Suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento. São Carlos: Editora LDiBe, 2010.

DIXON, M. B.; RICHARD, Y.; HO, L.; CHOW, C. W. K.; O'NEILL, B. K.; NEWCOMBE, G. A. coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration—multiple barrier approach for removing toxins from two australian cyanobacterial blooms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n 2, p, 1553 – 1559, 2011.

DRIKAS, M.; CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal American Water Works Association – AWWA**, p. 100 -111, 2001.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FANG, J.; MA, J.; YANG, X.; SHANG, C. Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 44, p. 1934-1940, 2010.

FENG, W.; BAOYU, G.; DEFANG, M.; QINYAN, Y.; RUIHUA, L.; QIANWEN, W. Reduction of disinfection by-product precursors in reservoir water by coagulation and ultrafiltration. **Environ. Sci. Pollut. Res.** (2016) 23: p. 22914-22923.

FIGUEREDO, C. C.; GIANI, A. Seasonal variation in the diversity and species richness of phytoplankton in a tropical eutrophic reservoir. **Hydrobiologia**, v. 445, p. 165–174, 2001.

FISHER, D.; YONKOS, L.; ZIEGLER, G.; FRIEDEL, E.; BURTON, D. acute and chronic toxicity of selected disinfection byproducts to *Daphnia magna*, *Cyprinodon variegatus*, and *Isochrysis galbana*. **Water Research**, v. 55, p. 233-244, 2014.

FONSECA, G. L. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela técnica de tratamento de ciclo completo em escala de bancada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

FOSTER G. D.; TULLIS R. E. A QSAR between partition coefficients and the acute toxicity of naphthalene derivatives in *Artemia*. **Aquatic Toxicology**, v 5, p. 245–254, 1984.

FRANCISCO, A. A. **Avaliação da remoção de *Microcystis* sp. e microcistina no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação ecotoxicológica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano.** Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003.

GOLEA, D. M.; UPTON, A.; JARVIS, P.; MOORE, G.; SUTHERLAND, S.; PARSONS, S. A.; JUDD, S. J.; THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. **Water Research**, v. 112, p. 226-235, 2017.

GORHAM, P. R.; MCLACHLAN, J.; HAMMER, U.T.; KIM, W. K. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (lyngb.) de Bréb. **Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.** 15, p. 796-804, 1964.

GOSLAN, E. H.; SEIGLE, C.; PURCELL, D.; HENDERSON, R.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. S. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. **Chemosphere**, v. 170, p. 1-9, 2017.

GRAHAM, N. J.; WARDLAW, V. E.; PERRY, R.; JIA-QIAN, J. The significance of algae as trihalomethane precursors. **Water science and technology**, v. 37 (2), p. 83-89, 1998.

GUANGHUI H.; RECKHOW, D. A.; ABUSALLOUT, I. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. **Chemosphere**, v. 130, p. 82-89, 2015.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentration in Toxicity Bioassays. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.11, n.7, p.714-719, 1977.

HENDERSON, R. K; BAKER, A.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Characterization of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. **Water Research**, v. 42, p. 3435-3445, 2008.

HERRERA, B. B. **Qualidade da água e cobertura do solo da microbacia hidrográfica do Ribeirão Cafezal.** Monografia (Especialização em Direito Ambiental) – Departamento de Economia Rural e Extensão, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

HONG, H. C.; MAZUMDER, A.; WONG, M. H.; LIANG, Y. Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition. **Water Research**, v. 42, p. 4941 – 4948, 2008.

HUDREY, S. E. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. **Water Research**, v. 43, p. 2057 – 2092, 2009.

HUANG, J.; GRAHAM, N.; TEMPLETON, M. R.; ZHANG, Y.; COLLINS, C.; NIEUWENHUIJSEN, M. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. **Water Research**, v. 43, p. 3009-3018, 2009.

IAP – INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da qualidade das águas de microbacias urbanas na região metropolitana de Londrina, norte do estado do Paraná, no período de 2005 a 2009.** Curitiba: IAP, 2010. 40p.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. **Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances.** Volume 73. França: IARCPress, 1999.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. Volume 1-120. França: IARCPress, 2018. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> em março de 2018.

JME - Japanese Ministry of Environment. From the IMO Gesamp Group as Reported in IMO Document MEPC58. p 2-7, 2008.

JURKEVICZ, S. S. **Remoção de diuron e metolaclo em águas pela técnica de ciclo completo e adsorção em carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JR, V. G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. E. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n.3, p. 235 – 244, 2014.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes Ecotoxicológicos: Métodos, técnicas e aplicações.** Florianópolis-SC: FATMA/ GTZ, 2004.

KRASNER, S. W.; Chemistry of disinfection by-products. In: SINGER, P. C.; **Formation and control of disinfection by-products in drinking water.** American Water Works Association. 1999.

KRISTIANA, I.; JOLL, C.; HEITZ, A. Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant. **Chemosphere**, v. 83, p. 661-667, 2011.

KÜHN R.; PATTARD M.; PERNAK K.-D.; WINTER A. Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 day reproduction test. **Water Research**, v. 23, p 501–510, 1989.

KURODA, E. K.; FUJISE, D.; HASHIMOTO, E. H.; HIROOKA, E. Y.; TSUJI, K.; HARADA, K.; Volatile organic compounds of cyanobacteria. **Symposium Brazil – Japan in Economy, Science and Technological Innovation**, 2008.

KURODA, E. K.; JÚNIOR, E. C. A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005.

KURODA, E. K.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos da oxidação em águas contendo cianobactérias. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24.** ABES, p. 1-14, 2007

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* sp. Por dupla filtração, oxidação e adsorção.** 2006. 276 f. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

KURODA, E. K.; TAKENAKA, R. A.; HIROOKA, E. Y.; HARADA, K.; ROCHA, O.; DI BERNARDO L. Removal of cells, *microcystins* and by-products of *Microcystis* spp. by using double filtration, oxidation and adsorption processes. **Symposium Brazil – Japan in Economy, Science and Technological Innovation, 2008.**

LAP-CUONG, H.; JR-LIN, L.; PEI-CHENG, C.; CHIH PIN, H. Chemical structures of extra- and intra-cellular algogenic organic matters as precursors to the formation of carbonaceous disinfection byproducts. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 1022–1030, 2017.

LAP-CUONG, H.; JR-LIN, L.; MING-YANG, S.; CHIH PIN, H.; PEI-CHUNG, C. Optical properties of algogenic organic matter within the growth period of *Chlorella* sp. and predicting their disinfection by-product formation. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 1467–1474, 2018.

LEBLANC, G. A. Acute Toxicity of Priority Pollutants to Water Flea (*Daphnia Magna*). **Bull. Environm. Contam. Toxicol.** V 24, p 684-691, 1980.

LI, L.; GAO, N.; DENG, Y.; YAO, J.; ZHANG, K. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matter (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds. **Water Research**, v. 46, p. 1233-1240, 2012.

LIANG, L.; SINGER, P. C. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalometanes in drinking water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 2920-2928, 2003.

LIAO, X.; LIU, J.; YANG, M.; MA, H.; YUAN, B.; HUANG, C. Evaluation of disinfection by-product formation potential (DBPFP) during chlorination of two algae species – blue-green *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella meneghiniana*. **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 540-547, 2015.

LONDRINA. Prefeitura de Londrina. **Plano Municipal de Saneamento Básico de Londrina – PR: Renovação do PMSB 2015.** Londrina: DRZ Consultoria, 2015.

LOVE, O. T.; CARSWELL, J. K.; STEVENS, A. A.; SYMONS, J. M.; **Treatment of drinking water for prevention and removal of halogenated organic compounds.**

Relatório de projeto de pesquisa. Apresentado em 1975 na conferência anual da AWWA.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecol. Bras.** 12(3), p. 355-381, 2008.

MATILAINEN, A.; VEPSALAINEN, M.; SILLAMPAA, M. Natural organic matter removal during drinking water treatment: a review. **Advances in colloidal and interface science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.

MCQUAID, N.; ZAMYADI, A.; PRÉVOST, M.; BIRD, D. F.; DORNER, S. Use of *in vivo* phycocyanin fluorescence to monitor potential microcystin-producing cyanobacterial biovolume in a drinking water source. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p 455-463, 2011.

MELO, T. B. **Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, v. 10, p, 99-110, 1994.

MIN, M.; RUIPING, L.; HUIJUAN, L.; JIUHUI, Q. Chlorination of *Microcystis aeruginosa* suspension: cell lysis, toxin release and degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217-218, p. 279-285, 2012.

MOHAMED, Z. A.; MOHAMED, A. D., MOHAMED, I. A., AHMAD, K. E., WESAM, M. E. Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 716 – 727, 2015.

MORAIS, M. L. R. de. **Uso e Ocupação do Solo e sua relação com as características limnológicas da Bacia do Ribeirão Cafezal – Londrina/PR.** 2015. Monografia (Graduação) – Curso Superior de Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 5-6, p. 271 - 275, 2002.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Guidelines for drinking-water quality.** 4th ed. Suíça, Geneva. 2011. Disponível em: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf

PARANÁ. **Lei nº 17.278, de 01 de agosto de 2012.** Dispõe sobre ação preventiva na área de saneamento básico com a redução do valor máximo permitido (VMP), para trihalometanos (THM) e a fixação de valor para ácidos haloacéticos (AHA). Curitiba: Palácio do Governo, 2012.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 313-322, 2008.

PETROBRÁS N-2588: **Determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação à Artemia sp.** CONTEC - Comissão de normas técnicas, 1996

POZZETTI, J. D. C. **Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química-floculação-sedimentação, adsorção em carvão ativado pulverizado e avaliação ecotoxicológica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RACCARO, P.; VAGLIASINDI, F. G. A. Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: Comparison and applicability. **Water Research**, v. 43, p 744-750, 2009.

RACCARO, P.; YAN, M.; KORSHIN, G. V. Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter. **Water Research**, v. 84, p 136-143, 2015.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **J. Soc. Water Treat. Exam**, v. 23, p. 234-243, 1974.

ROSA, P. A. de S.; **Determinação de ácidos haloacéticos em águas para consumo humano por UPLC-MS/MS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2015.

SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**. v. 7, p. 359-385, 2000.

SEMA - SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Bacias Hidrográficas do Paraná.** 2ª ed., v. I, Curitiba, 2013.

SILVA, G. M. F. **Zoneamento urbano e qualidade hídrica: monitoramento de alguns parâmetros físico-químicos das águas superficiais da zona urbana de Londrina – PR.** 2012. 76 p. Monografia (Graduação) – Bacharelado em Geografia, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.

SILVA, J. A. **Tendências do Novo Rural na Bacia do Ribeirão Cafezal.** Dissertação (Mestrado em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Centro de geociências, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2006.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. Adsorption of Organic Compounds. In: LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies.** p. 13.1–13.83. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

SUMMER, R. S.; HOPPER, S. M.; SHUKAIRY, H. M.; SOLARIK, G.; OWEN, D. Assessing DBP yield: uniform formation conditions. **Journal AWWA**, v. 88, p. 80 – 93, 1993.

SYMONS, J. M.; Disinfection by-products: a historical perspective. In: SINGER, P. C.; **Formation and control of disinfection by-products in drinking water**. American Water Works Association. 1999.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 126–134, 2007.

TOMLINSON, A.; DRIKAS, M.; BROOKES, J. D. The role of phytoplankton as precursors for disinfection by-product formation upon chlorination. **Water Research**, v. 102, p. 229-240, 2016.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficinas de Textos, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1978). **Ambient water quality criteria: Chloroform**. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office (PB-292 427).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). **Method 551.1**. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1998). **National primary drinking water regulations: Disinfection and disinfection byproducts**. Federal Register, v. 63, n. 241. 16 Dez 1998, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1999). **Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual**, 1999, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (2006). **National primary drinking water regulations: Stage 2 Disinfection and disinfection byproducts Rule**. Federal Register, v. 71, n. 2, 4 Jan 2006, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (2012). **EPA drinking water guidance on disinfection by-products – Advice note no. 4, version 2. Disinfection by-products in drinking water**, v. 2, 27p. Publicação online. 2012. Disponível em: <http://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/> em março de 2018.

UTERMÖHL, H. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik, **Mitt. int. Verein. theor. angew. Limnol**, n. 9, 1958.

UTEX – UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN. **Culture collection of algae at University of Texas at Austin**. Publicação online. Disponível em: <http://utex.org/products/utex-0026> em março de 2018.

UYAK, V.; YAVUZ, S.; TOROZ, I.; OZAYDIN, S.; GENÇELI, E. A. Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. **Desalination**, v. 216. p. 334-344, 2007.

VINZINTIM, M. **Utilização de dados orbitais no reconhecimento de classes de uso do solo: Bacia do Ribeirão Cafezal – PR. 1990.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

WALLACE, L. A.; VOCs and the environmet and public exposure. In: BLOEMEN, H. J. Th.; BURN, J.; **Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment.** 1^a ed., 290p., 1999.

WAGNER, E. D.; PLEWA, M. J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review. **Journal of environmental science**, v. 58, p. 64 – 76, 2017.

WANSONG, Z.; FENG, S.; HAIYAN, P.; WENRONG, H.; PEI, R. Microcystin-associated disinfection by-products: The real and non-negligible risk to drinking water subjected to chlorination. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 498-506, 2015.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B. A.; FRAN, M. S. FUJII, R; MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. **Environ. Sci. Technol**, v. 37, p. 4702-4708, 2003.

WERT, E. C.; KORAK, J. A.; TRENHOLM, R. A.; ORTIZ, F. L. R. Effect of oxidant exposure on the release of intracellular microcystin, MIB, and geosmin from three cyanobacteria species. **Water Research**, v. 52, p. 251-259, 2014.

WERT, E. C.; ORTIZ, F. L. R. Intracellular organic matter from cyanobacteria as a precursor for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 6332-6340, 2013.

XIN, Y.; GUO, W. SHEN, Q. Formation of disinfection byproducts from chlor(am)ination of algal organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 378-388, 2011.

XING-FANG, L.; MITCH, W. A. Drinking water disinfection by-products (DBPs) and human health effects: Multidisciplinary challenges and opportunities. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 1681-1689, 2018.

YAMASHITA, C. R. T. **Inovação tecnológica: metodologia para detecção de microcistinas empregando anticorpo monoclonal.** Relatório de bolsa PNPd (Pós-doutorado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

YANG, X.; GUO, W.; SHEN, Q. Formation of disinfection byproducts from chlor(am)ination of algal organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 378-388, 2011.

ZAGATTO, P. A. e BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática - Princípios e aplicações.** São Carlos. Editora Rima: 2006.

ZAMYADI, A.; DORNER, S.; SAUVÉ, S.; ELLIS, D.; BOLDUC, A.; PRÉVOST, M. Species-dependence of cyanobacteria removal efficiency by different drinking water treatment processes. **Water Research**, v. 47, p. 2689-2700, 2013a.

ZAMYADI, A.; FAN, Y.; DALY, R. I.; PRÉVOST, M. Chlorination of *Microcystis aeruginosa*: Toxin release and oxidation, cellular chlorine demand and disinfection by-products formation. **Water Research**, v. 47, p. 1080-1090, 2013b.

ZAMYADI, A.; HO, L.; NEWCOMBE, G.; BUSTAMANTE, H.; PRÉVOST, M. Fate of toxic cyanobacterial cells and disinfection by-products formation after chlorination. **Water Research**, v. 46, p. 1524-1535, 2012.

ZHANG, Y. L.; HAN, B. P.; YAN, B.; ZHOU, Q. M.; LIANG, Y. Genotoxicity of disinfection by-products (DBPs) upon chlorination of nine different freshwater algal species at variable reaction time, **Journal of water supply: AQUA**, v. 63 (1), p. 12-20; 2014.

ZHANG, Y.; SHAO, Y.; GAO, N.; CHU, W.; SUN, Z. Removal of microcystin-LR by free chlorine: Identify of transformations products and disinfection by-products. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 189-195, 2016.

ZHOU, S.; SHAO, Y.; GAO, N.; LI, L.; DENG, J.; ZHU, M.; ZHU, S. Effect of chlorine dioxide on cyanobacterial cell integrity, toxin degradation and disinfection by-product formation. **Science of the Total Environment**. v. 482-483, p. 208-213, 2014a.

ZHOU, S.; SHAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; LI, L.; DENG, J.; TAN, C. Characterization of algal organic matters of *Microcystis aeruginosa*: Biodegradability, DBP formation and membrane fouling potential. **Water Research**, v. 52, p. 199-207, 2014b.

APÊNDICE A – Condições de cloração das amostras da fase experimental A

Tabela 31 – Resultado de cloro dosado, residual livre e consumo de cloro com tempo de contato de 3 e 7 dias para as águas brutas e filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi, para o ensaio de Potencial de Formação – PF / Fase experimental A.

Amostra			Concentração de cloro (mg L ⁻¹)					
			Dosado	Medido t=0d	Residual t=3d	Consumido	Residual t=7d	Consumido
ETA Cafezal	1ª Coleta 16/05/2016	Água Bruta	7,0	7,4	4,8	2,6	4,2	3,2
		Água Filtrada	5,0	5,2	4,5	0,7	3,9	1,3
	2ª Coleta 08/08/2016	Água Bruta	7,0	7,4	5,0	2,4	4,8	2,6
		Água Filtrada	5,0	4,8	4,3	0,5	3,0	1,8
ETA Tibagi	1ª Coleta 16/05/2016	Água Bruta	8,0	8,0	5,0	3,0	4,3	3,7
		Água Filtrada	5,0	5,2	3,8	1,4	3,2	2,0
	2ª Coleta 08/08/2016	Água Bruta	9,0	9,2	5,0	4,2	4,5	4,7
		Água Filtrada	7,0	7,2	5,0	2,2	4,6	2,6

Tabela 32 – Resultado de cloro dosado, medido e residual livre com tempo de contato de 1 dia para as águas Filtradas das ETAs Cafezal e Tibagi para o ensaio de Condições Uniformes de Formação - UFC / Fase experimental A.

Amostra			Concentração de cloro (mg L ⁻¹)			
			Dosado	Medido t=0d	Residual t=1d	Consumido
ETA Cafezal	1ª Coleta 16/05/2016	Água Filtrada	1,4	1,4	0,8	0,6
		2ª Coleta 08/08/2016	Água Filtrada	1,8	1,9	0,9
ETA Tibagi	1ª Coleta 16/05/2016	Água Filtrada	1,9	1,9	0,9	1,0
		2ª Coleta 08/08/2016	Água Filtrada	2,0	2,0	0,6

Tabela 33 – Resultado de cloro residual livre da água tratada das ETAs Cafezal e Tibagi para o ensaio de Simulação do Sistema de Distribuição - SDS / Fase experimental A.

Amostra			Concentração de cloro (mg L ⁻¹)				
			Residual t=0d	Residual t=1d	Residual t=3d	Residual t=5d	Residual t=7d
ETA Cafezal	1ª Coleta 16/05/2016	Água Tratada	1,4	1,3	1,0	0,8	0,6
ETA Tibagi	1ª Coleta 16/05/2016	Água Tratada	1,6	0,7	0,2	0,1	0,1

Nota: As temperaturas mínima, média e máxima nos dias da análise foram de

APÊNDICE B – Condições de coagulação e parâmetros de desempenho da fase experimental C

Tabela 34 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms – variação do pH de coagulação de 6,19 a 6,56.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	5,0	7,0	8,5	10,0	12,0	13,5
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,19	6,33	6,38	6,46	6,48	6,56
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	3,95	1,72	0,77	0,81	0,89	0,89
Cor Aparente (uH)	1	8	0	0	0	3
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0140	0,0232	0,0100	0,0104	0,0103	0,0151
pH de sedimentação	6,30	6,36	6,44	6,48	6,57	6,58

Fonte: O autor (2018)

Tabela 35 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms – variação do pH de coagulação de 6,57 a 7,44.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	15,0	17,0	20,0	23,0	25,0	27,0
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,57	6,70	6,76	6,92	7,19	7,44
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	1,21	1,24	1,81	2,78	2,91	3,10
Cor Aparente (uH)	11	0	0	0	0	4
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0228	0,0163	0,0230	0,0357	0,0301	0,0393
pH de sedimentação	6,61	6,70	6,92	7,05	7,21	7,66

Fonte: O autor (2018)

Tabela 36 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Ms – variação da dose de coagulante: 6,0 a 18,0 mg L⁻¹ de Al.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	-
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	-	2,0	8,5	11,0	14,0	-
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	2,0	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,33	6,36	6,41	6,33	6,31	-
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	1,79	1,18	0,63	1,06	2,79	-
Cor Aparente (uH)	0	13	0	0	0	-
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0273	0,0129	0,0089	0,0087	0,0064	-
pH de sedimentação	6,48	6,35	6,44	6,33	6,31	-

Fonte: O autor (2018)

Tabela 37 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-MS – variação da dose de coagulante: 10 a 14,0 mg L⁻¹ de Al.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	10,0	11,0	13,0	14,0	-	-
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	4,0	6,0	9,0	10,0	-	-
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,32	6,34	6,33	6,19	-	-
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	1,37	1,18	1,18	2,86	-	-
Cor Aparente (uH)	0	0	0	6	-	-
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0129	0,0081	0,0126	0,0153	-	-
pH de sedimentação	6,33	6,36	6,31	6,32	-	-

Fonte: O autor (2018)

Tabela 38 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv – variação do pH de coagulação de 6,04 a 6,92.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	5,0	6,0	8,0	9,0	10,0	12,0
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,04	6,19	6,42	6,61	6,79	6,90
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	18,97	14,93	3,31	1,55	0,86	0,85
Cor Aparente (uH)	5	4	0	0	0	0
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0173	0,0164	0,0103	0,0106	0,0118	0,0117
pH de sedimentação	6,05	6,22	6,61	6,81	6,93	6,92

Fonte: O autor (2018)

Tabela 39 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv – variação do pH de coagulação de 6,98 a 8,50.

Parâmetros preestabelecidos: Tmr=60s; Gmr=1000s ⁻¹ ; Tf=20min; Gf=20s ⁻¹ ; Vs=1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	-
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	16,0	18,0	20,0	24,0	28,0	-
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,98	7,12	7,45	7,99	8,50	-
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	0,78	1,01	0,89	1,35	6,01	-
Cor Aparente (uH)	1	1	4	5	12	-
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0144	0,0171	0,0249	0,0345	0,0624	-
pH de sedimentação	7,03	7,21	7,53	8,04	8,54	-

Fonte: O autor (2018)

Tabela 40 – Condições de coagulação química e parâmetros de controle de eficiência para a AE-Cv – variação da dose de coagulante: 6,0 a 18,0 mg L⁻¹ de Al.

Parâmetros preestabelecidos: T _{mr} =60s; G _{mr} =1000s ⁻¹ ; T _f =20min; G _f =20s ⁻¹ ; V _s =1,0 cm.min ⁻¹						
Condições de coagulação química						
Produtos químicos	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Dosagem alumínio (mg L ⁻¹)	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	-
Dosagem de hidróxido de sódio (mg L ⁻¹)	4,0	7,0	10,0	18,0	22,0	-
Dosagem de ácido clorídrico (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
pH de coagulação	6,79	6,81	6,71	6,75	6,94	-
Parâmetros de controle de eficiência						
Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
Turbidez (uT)	2,67	0,88	0,75	0,58	1,29	-
Cor Aparente (uH)	0	0	0	0	0	-
UV ₂₅₄ (uA cm ⁻¹)	0,0004	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	-
pH de sedimentação	0,0165	0,0129	0,0100	0,0130	0,0167	-
Turbidez (uT)	6,79	6,85	6,71	6,75	6,99	-

Fonte: O autor (2018)

APÊNDICE C – Resultado dos ensaios de ecotoxicidade aguda com organismos teste *Daphnia magna* e *Artemia salina* para as amostras com *Microcystis* sp. antes e após a cloração.

Tabela 41 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h								Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h								pH	OD (mg L ⁻¹)	
		Replicatas									Replicatas										
		1		2		3		4			1		2		3		4				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M						
AE-RT	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,48	7,56
água de estudo do Rio Tibagi	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,51	7,53
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,48	7,45
AE-Ms	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,86	8,00
água Rio Tibagi + <i>Microcystis</i> sp.	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,88	8,03
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,91	8,01
CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,44	8,11
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,48	8,03
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,59	8,10
CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,64	7,94
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,67	7,98
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,70	8,10
CAP+CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,52	7,57
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,57	7,40
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,69	7,35
CAP+CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,42	8,04
	75	5	0	5	0	5	0	4	1	5	5	0	5	0	5	0	4	1	5	7,47	7,98
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	4	1	5	0	5	0	5	7,56	7,92
CC+CAG	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,30	7,54
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,21	7,52
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,30	7,42
Controle positivo		5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,90	8,08
Controle negativo		0	5	0	5	0	5	0	5	100	0	5	0	5	0	5	0	5	100	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 42 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h							Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h							pH	OD (mg L ⁻¹)
		Replicatas						Replicatas										
		1		2		3		1		2		3						
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	Efeito (%)						
AE-RT	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	8	2	10,0	7,34	8,76	
água de estudo do Rio Tibagi	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,54	8,73	
	50	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	7,62	8,51	
	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	7,60	8,06	
água Rio Tibagi + <i>Microcystis</i> sp.	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,58	8,05	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,60	8,12	
	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,50	8,13	
CFS	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,59	8,17	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,68	8,14	
	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,34	7,79	
CC	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,44	7,84	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	9	1	3,3	7,79	7,83	
	94	9	1	10	0	10	0	3,3	9	1	10	0	10	0	3,3	7,71	8,03	
CAP+CFS	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,73	8,05	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	9	1	6,7	7,77	8,05	
	94	10	0	10	0	10	0	-	8	2	10	0	10	0	6,7	7,65	8,10	
CAP+CC	75	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	7,63	8,10	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,61	8,03	
	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,54	7,96	
CC+CAG	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,73	7,86	
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,80	7,96	
	Controle positivo	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,75	8,39	
Controle negativo	0	10	0	10	0	10	100,0	0	10	0	10	0	10	100,0	-	-		

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 43 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h								Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h								pH	OD (mg L ⁻¹)	
		Replicatas									Replicatas										
		1		2		3		4			1		2		3		4				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	Efeito (%)					
AE-RT água de estudo do Rio Tibagi	100	4	1	5	0	5	0	5	0	5	4	1	4	1	5	0	5	0	5	7,19	7,52
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	4	1	5	0	5	0	5	7,20	7,59
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,16	7,58
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	4	1	5	0	5	0	5	0	5	7,21	7,59
	40	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,19	7,63
AE-Ms água Rio Tibagi + <i>Microcystis</i> sp.	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,58	7,40
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,66	7,29
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,72	7,33
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,80	7,26
CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,54	7,46
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,78	7,44
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,82	7,57
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,91	7,59
	40	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,97	7,59
CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,95	7,59
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,12	7,57
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,22	7,51
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,31	7,60
CAP+CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,17	7,51
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,18	7,54
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,25	7,55
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,37	7,60
CAP+CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,50	7,58
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,87	7,52
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,91	7,55
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,93	7,50
CC+CAG	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,97	7,59
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,00	7,57
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,82	7,58
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,90	7,62
Controle	positivo	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	-	-
	negativo	0	5	0	5	0	5	0	5	100	0	5	0	5	0	5	0	5	100	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 44 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Microcystis* sp. e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h							Tempo de exposição 48 h							pH	OD (mg L ⁻¹)
		Replicatas						Efeito (%)	Replicatas						Efeito (%)		
		1		2		3			1		2		3				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M		
AE-RT água de estudo do Rio Tibagi	94	10	0	10	0	9	1	3,3	10	0	8	2	1	9	10,0	6,57	8,73
	80	9	1	10	0	10	0	3,3	9	1	10	0	9	1	6,7	6,61	8,56
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,63	8,75
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,74	8,68
	20	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	9	1	6,7	6,98	8,83
AE-Ms água Rio Tibagi + <i>Microcystis</i> sp.	94	9	1	9	1	10	0	6,7	10	0	7	3	10	0	10,0	6,65	8,40
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	9	1	6,7	6,65	8,16
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,82	8,21
	40	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	7,13	8,17
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	7,23	8,17
CFS	94	10	0	10	0	10	0	-	8	2	9	1	10	0	10,0	6,62	8,18
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	6,63	8,25
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,84	8,21
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,00	8,24
	20	10	0	10	0	9	1	3,3	10	0	10	0	9	1	3,3	7,09	8,22
CC	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	2	0	10	0	10,0	6,62	8,23
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	8	2	6,7	6,63	8,20
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	6,84	8,25
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	9	1	3,3	6,99	8,28
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,08	8,27
CAP+CFS	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	8	2	10,0	6,67	8,19
	80	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	6,71	8,24
	60	10	0	10	0	10	0	-	9	1	8	2	10	0	10,0	6,88	8,24
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	9	1	6,7	6,98	8,20
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	9	1	6,7	7,18	8,20
CAP+CC	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	6,63	8,24
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,67	8,21
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,78	8,20
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,04	8,21
	20	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	9	1	6,7	7,19	8,17
CC+CAG	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	9	1	10,0	6,62	8,23
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,64	8,23
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,67	8,28
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,74	8,26
	20	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	7,05	8,21
Controle positivo		10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,69	8,01
Controle negativo		0	10	0	10	0	10	100,0	0	10	0	10	0	10	100,0	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

APÊNDICE D – Resultado dos ensaios de ecotoxicidade aguda com organismos teste *Daphnia magna* e *Artemia salina* para as amostras com *Chlorella vulgaris* antes e após a cloração.

Tabela 45 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h								Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h								pH	OD (mg L ⁻¹)	
		Replicatas									Replicatas										
		1		2		3		4			1		2		3		4				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	Efeito (%)					
AE-RT	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,48	7,56
Água de estudo do Rio Tibagi	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,51	7,53
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,48	7,45
AE-Cv	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,72	7,61
água Rio Tibagi + <i>C. vulgaris</i>	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,82	7,52
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,05	7,69
CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,57	7,50
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,40	7,52
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,42	7,48
CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	4	1	4	1	5	0	5	0	10	7,51	7,58
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	4	1	5	0	5	0	5	0	5	7,52	7,55
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,42	7,46
CAP+CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,43	7,45
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,47	7,47
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,56	7,57
CAP+CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,29	7,48
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,47	7,47
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,57	7,51
CC+CAG	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,28	7,52
	75	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,29	7,49
	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,40	7,53
Controle positivo		5	0	5	0	5	0	5	0		5	0	5	0	5	0	5	0		7,90	8,08
Controle negativo		0	5	0	5	0	5	0	5	100	0	5	0	5	0	5	0	5	100	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 46 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, antes da cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h							Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h						pH	OD (mg L ⁻¹)
		Replicatas						Replicatas									
		1		2		3		1		2		3					
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	Efeito (%)					
AE-RT	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	8	2	10,0	7,34	8,76
água de estudo do Rio Tibagi	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,54	8,73
	50	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	7,62	8,51
	AE-Cv	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	6,56
água Rio Tibagi + <i>C. vulgaris</i>	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,67	7,70
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,90	7,96
	CFS	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,44
CFS	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,62	8,44
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,71	8,39
	CC	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,57
CC	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,68	8,67
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,77	8,45
	CAP+CFS	94	9	1	10	0	10	0	3,3	9	1	10	0	2	8	10,0	7,59
CAP+CFS	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,66	8,36
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,73	8,33
	CAP+CC	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	8	2	10,0	7,60
CAP+CC	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	7,66	8,53
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	7,70	8,37
	CC+CAG	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	9	1	10,0	7,73
CC+CAG	75	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,66	8,44
	50	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,73	8,39
	Controle positivo	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,75	8,39
Controle negativo	0	10	0	10	0	10	100,0	0	10	0	10	0	10	100,0	-	-	

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 47 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia magna* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h								Efeito (%)	Tempo de exposição 48 h								pH	OD (mg L ⁻¹)	
		Replicatas									Replicatas										
		1		2		3		4			1		2		3		4				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	Efeito (%)					
AE-RT água de estudo do Rio Tibagi	100	4	1	5	0	5	0	5	0	5	4	1	4	1	5	0	5	0	5	7,19	7,52
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	4	1	5	0	5	0	5	7,20	7,59
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,16	7,58
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	4	1	5	0	5	0	5	0	5	7,21	7,59
	40	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,19	7,63
AE-Cv água Rio Tibagi + <i>C. vulgaris</i>	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,04	7,26
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,00	7,34
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,06	7,21
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,11	7,36
CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,85	7,50
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,88	7,71
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,90	7,63
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,95	7,69
CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,98	7,70
	90	5	0	4	1	5	0	5	0	5	5	0	4	1	5	0	5	0	5	6,39	7,79
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	4	1	5	0	5	0	5	0	5	7,01	7,70
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,14	7,57
CAP+CFS	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,32	7,76
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,40	7,74
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,11	7,48
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,16	7,48
CAP+CC	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,24	7,50
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,28	7,47
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	7,42	7,49
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,78	7,50
CC+CAG	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,83	7,48
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,88	7,44
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,91	7,47
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,97	7,49
Controle positivo	100	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,92	7,50
	90	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,95	7,44
	80	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,95	7,46
	60	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,97	7,44
Controle negativo	50	5	0	5	0	5	0	5	0	-	5	0	5	0	5	0	5	0	-	6,98	7,54
		0	5	0	5	0	5	0	5	100	0	5	0	5	0	5	0	5	100	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).

Tabela 48 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia salina* para as amostras bruta, fortificada com *Chlorella vulgaris* e tratadas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração associado ou não a adsorção em carvão ativado pulverizado e granular, após a cloração.

Amostra	Diluição (%)	Tempo de exposição 24 h							Tempo de exposição 48 h							pH	OD (mg L ⁻¹)
		Replicatas						Efeito (%)	Replicatas						Efeito (%)		
		1		2		3			1		2		3				
V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M	V	M		
AE-RT água de estudo do Rio Tibagi	94	10	0	10	0	9	1	3,3	10	0	8	2	1	9	10,0	6,57	8,73
	80	9	1	10	0	10	0	3,3	9	1	10	0	9	1	6,7	6,61	8,56
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,63	8,75
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,74	8,68
	20	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	9	1	6,7	6,98	8,83
AE-Cv água Rio Tibagi + <i>C. vulgaris</i>	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	9	1	6,7	6,63	8,20
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,64	8,21
	60	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	6,70	8,23
	40	10	0	10	0	10	0	-	8	2	10	0	10	0	6,7	6,85	8,26
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,96	8,27
CFS	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	8	2	10,0	6,60	8,25
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,61	8,26
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,65	8,24
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,69	8,28
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,99	8,27
CC	94	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,27	8,22
	80	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	6,67	8,25
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,00	8,21
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,31	8,21
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,40	8,20
CAP+CFS	94	10	0	10	0	10	0	-	8	2	10	0	9	1	10,0	6,57	8,24
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,58	8,26
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,62	8,28
	40	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,74	8,38
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	9	1	3,3	7,05	8,21
CAP+CC	94	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	9	1	10,0	6,59	8,49
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	9	1	10	0	3,3	6,61	8,46
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,63	8,64
	40	10	0	10	0	10	0	-	9	1	10	0	10	0	3,3	6,76	8,58
	20	10	0	10	0	10	0	-	9	1	9	1	10	0	6,7	7,03	8,75
CC+CAG	94	10	0	10	0	10	0	-	7	3	10	0	10	0	10,0	6,59	8,72
	80	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	9	1	3,3	6,59	8,87
	60	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	9	1	3,3	6,69	8,78
	40	10	0	9	1	10	0	3,3	10	0	9	1	9	1	6,7	6,83	8,90
	20	10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	6,97	8,89
Controle positivo		10	0	10	0	10	0	-	10	0	10	0	10	0	-	7,69	8,01
Controle negativo		0	10	0	10	0	10	100,0	0	10	0	10	0	10	100,0	-	-

Legenda: V: número de organismos vivos; M: número de organismos imóveis/mortos; Efeito: percentual de imobilidade/letalidade; CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação; CC: amostra tratada por ciclo completo; CAP+CFS: amostra tratada por coagulação-floculação-sedimentação associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CAP+CC: amostra tratada por ciclo completo associado à adsorção em carvão ativado pulverizado; CC+CAG: amostra tratada por ciclo completo seguida de adsorção em carvão ativado granular.

Fonte: o autor (2018).