



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIANE LIBÓRIO CARDOSO

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO PELA TÉCNICA DE
TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM
ÁGUAS COM MICROALGAS E AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

MARIANE LIBÓRIO CARDOSO

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO PELA TÉCNICA DE
TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM
ÁGUAS COM MICROALGAS E AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

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

Cardoso, Mariane Libório .

Remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação pela técnica de tratamento por ciclo completo e adsorção em águas com microalgas e avaliação ecotoxicológica / Mariane Libório Cardoso. - Londrina, 2018.
121 f. : il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

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

Inclui bibliografia.

1. Saneamento - Tese. 2. Tratamento de água - Tese. 3. Subprodutos da oxidação - Tese. 4. Ensaios de Ecotoxicidade - Tese. I. Kuroda, Emília Kiyomi . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. . III. Título.

MARIANE LIBÓRIO CARDOSO

**REMOÇÃO DE PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO
POR CICLO COMPLETO E ADSORÇÃO EM ÁGUAS COM
MICROALGAS E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

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

Prof. Dr. Ricardo Naganime Costanzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Londrina, 27 de março de 2018.

*Dedico esse trabalho aos meus pais
José Carlos e Lucy, por todo amor,
suporte e apoio.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha força e a Mãe Três Vezes Admirável de Schoenstatt, que pela Aliança de Amor sempre me ampara e fortalece minha fé.

Aos meus pais José e Lucy, pelo apoio, suporte diário, amor e compreensão, não tenho palavras para agradecê-los por tanto que fazem por mim. A minha irmã Caroline por todos os conselhos e apoio.

A professora Dra. Emilia Kiyomi Kuroda, por toda a sabedoria, paciência e suporte na realização desta pesquisa, agradeço por estar sempre presente, como uma verdadeira orientadora.

A Emily Giany, pela parceria durante esses dois anos, por todo o aprendizado que tivemos e por todos os fins de semana de experimentos. A Amanda Alcaide, por estar sempre disposta a me ajudar, por todo o suporte prático e paciência. Ao Vilson Júnior pelos fins de semana de experimento e por todos os ensinamentos.

Aos amigos e colegas do LabSan Thais Borini e Jessica Klarosk pela amizade e companhia de sempre, Sarah, Amanda, Rafaela, Aline, Emily, Priscila, Renan, Vilson, Josemarque, José Augusto, Arthur, agradeço por todos os momentos, risadas, estresse, festinhas e muita parceria ao longo desses dois anos, vocês com certeza fazem parte da minha vida.

Aos alunos de Iniciação Científica pelo suporte durante a pesquisa, Letícia, Luana, Ana Carolina, Tamiris e Gabriel.

A todos os meus familiares, principalmente minhas tias que estão sempre felizes com minhas conquistas.

Ao meu namorado Carlos Augusto, por todo amor, momentos de descontração e por ter paciência nos momentos de ausência, também pela parceria de todos esses anos, tenho certeza que você me motiva ser melhor a cada dia.

A banca de defesa por todas as contribuições no trabalho. Ao prof. Dr. Ricardo Naganime Costanzi e a profa. Dra. Edilaine Regina Pereira, por me acompanharem desde a graduação e ao professor Dr. Luiz Di Bernardo pela disponibilidade.

Agradeço ao programa de pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento e a todos os professores do programa por todas as disciplinas e contribuições.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.
pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.
pelo auxílio financeiro concedido aos projetos de pesquisa.

À Fundação Araucária pelos recursos financeiros concedidos ao grupo de
pesquisa.

A Sanepar – Companhia de Saneamento do Paraná pela água de estudo e
pela doação do coagulante.

À todos que colaboraram para a realização de mais uma etapa da minha vida,
meus sinceros agradecimentos.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não
sou o que deveria ser, mas Graças a Deus,
não sou o que era antes”.*

(Marthin Luther King)

CARDOSO, Mariane Libório. **Remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação pela técnica de tratamento por ciclo completo e adsorção em águas com microalgas e avaliação ecotoxicológica.** 2018. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

O enriquecimento artificial dos corpos d'água com nutrientes, favorece a ocorrência de florações de microalgas, com consequências diversas ao tratamento de água que oneram seu custo, principalmente, por requerer o uso de processos específicos para controle da qualidade da água tratada devido à liberação de metabólitos ao meio aquático, que conferem sabor e/ou odor e/ou toxicidade. Como forma de controlar os impactos destas florações, tem-se a pré-cloração da água. No entanto, seu uso em águas com elevadas concentrações de microalgas pode resultar na formação de toxinas e subprodutos da oxidação – SPOs. Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de precursores da formação de SPOs com cloro pela técnica de tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG, em águas de estudo - AEs com *Nostoc* sp. e *Nitzschia* sp. Constatou-se que os CAPs e CAGs selecionados como de maior eficiência na adsorção de precursores, corresponderam aos carvões que apresentaram os maiores volumes de mesoporos. Para a condição de coagulação selecionada com pH de 6,8 e dosagem de 12 mg Al L⁻¹, independentemente do tipo de microalga, o tratamento por ciclo completo com ou sem a adsorção em CAP ou em CAG, apresentou elevada capacidade de remoção de precursores da formação de SPOs em suspensão, com eficiências superiores a 89,6% após ciclo completo; a 98,8% após associação da adsorção em CAP e a 99,9% após adsorção em CAG. A remoção de precursores da formação dissolvidos foi menor, com eficiências superiores a 57,5% após associação da adsorção em CAP e a 84,9% após adsorção em CAG. Para as águas AE-4 (com PFAHA_{7d} de 168 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹) e AE-5 (com PFAHA_{7d} de 160 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹), foram obtidas concentrações de PFSPOs superiores e muito próximas aos VMPs estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX. No entanto, para a água de estudo 4, as eficiências de redução do potencial de formação de ácidos haloacéticos foram de 56,1% após ciclo completo, de 69,8% após adsorção em CAP e de 81,1% após adsorção em CAG; para a água de estudo 5, as eficiências de redução para os mesmos tratamentos foram de 51,2%, 67,0% e 74,5%; respectivamente. Observou-se que o tratamento por ciclo completo com adsorção em CAG reduziu de forma mais significativa o potencial de formação de subprodutos da oxidação. Além disso, não foram observados efeitos tóxicos para os organismos-teste (*Artemia salina* e *Daphnia magna*) utilizados para as águas de estudo AE-4 e AE-5 antes e após os tratamentos.

Palavras-chave: *Nostoc* sp. *Nitzschia* sp. Trihalometanos. Ácidos Haloacéticos. Potencial de formação de subprodutos da oxidação.

CARDOSO, Mariane Libório. **Removal of precursors from formation of oxidation by-products by using conventional treatment techniques and adsorption in waters with micro algae and ecotoxicological evaluation.** 2018. 121 p. Dissertation (Master's Degree in Building Engineering and Sanitation) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Artificial enrichment of water bodies with nutrients, favors the occurrence of microalgae blooms, with diverse consequences to the treatment of water, that improving costs, mainly because it requires the use of specific processes to control the quality of the treated water due to the release of metabolites, which confer taste, odor or toxicity to the aquatic environment. As a way to control the impacts of these blooms, is the water pre-chlorination. However, its use in waters with high concentrations of microalgae may, result in the formation of by-products of oxidation – DBPs. In this sense, the aim of this work was to evaluate the removal of precursors of formation of DBPs with chlorine by using conventional treatment and adsorption in pulverized activated carbon – PAC and granular – GAC in study waters – SWs with *Nostoc* sp. and *Nitzschia* sp. It was found that the PACs and GACs selected as having greater efficiency in the adsorption of precursors corresponded to the carbon that presented the highest volumes of mesopores. For the selected coagulation condition with pH of 6.8 and dosage of 12 mg Al L⁻¹ regardless of the type of microalgae, the conventional treatment with or without adsorption in PAC or in GAC presented high capacity of precursors removal in suspension from formation DBPs with efficiencies above 89.6% after conventional treatment; to 98.8% after association of the adsorption in PAC and to 99.9% after adsorption in GAC. The dissolved precursors from DBPs formation removal was lower, with efficiencies higher than 57.5% after association of the adsorption in PAC and 84.9% after adsorption in GAC. For SW-4 (with HAAFP_{7d} of 168 µg L⁻¹ and THMFP_{7d} of 96 µg L⁻¹) and SW-5 waters (with THAAFP_{7d} of 160 µg L⁻¹ and THMFP_{7d} of 96 µg L⁻¹), concentrations of DBPFPs was higher or very close to the MCLs established by Ordinance MS 2914/2011. However, for SW-4, the reduction efficiencies of THAAFP_{7d} were 56.1% after complete cycle, 69.8% after adsorption in PAC and 81.1% after adsorption in GAC; for SW-5, the reduction efficiencies for the same treatments were 51.2%, 67.0% and 74.5%. It was observed that the conventional treatment with adsorption in GAC reduced significantly the DBPFPs. In addition, no toxic effects were observed for test organisms (*Artemia salina* and *Daphnia magna*) used for study waters SW-4 and SW-5 before and after treatments.

Keywords: *Nostoc* sp. *Nitzschia* sp. Trihalomethanes. Haloacetic Acids. DBPFPs

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de Formação de SPOs por cianobactérias e seus metabólitos.	25
Figura 2 - Tratamento por ciclo completo	31
Figura 3 - Delineamento experimental do trabalho	40
Figura 4 - Cultura de <i>Nostoc</i> sp.	41
Figura 5 - Fotomicrografia de cianobactérias <i>Nostoc</i> sp.	41
Figura 6 - Cultura de <i>Nitzschia</i> sp.	42
Figura 7 - Fotomicrografia de diatomáceas <i>Nitzschia</i> sp..	42
Figura 8 - Quadrantes da câmara de Neubauer	43
Figura 9 - Delineamento da Fase experimental A: Seleção do carvão ativado pulverizado – CAP e de carvão ativado granular	47
Figura 10 - Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo e escala de bancada	49
Figura 11 - Delineamento Fase Experimental B: Tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular – CAG	51
Figura 12 - Foto do equipamento Jarteste durante a realização dos ensaios por CFS	52
Figura 13 - Sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs acoplados ao Jarteste	54
Figura 14 - Delineamento do Experimento C: Potencial de formação de subprodutos da oxidação	56
Figura 15 - Esquema do ensaios de PFSPs	56
Figura 16 - Delineamento do Experimento D: Ensaios de ecotoxicidade	58
Figura 17 - Organismos-teste utilizados para a realização dos ensaios de ecotoxicidade	58
Figura 18 - Resultado do Experimento A1: Seleção de CAP para AE-1 com <i>Nostoc</i> sp.	64
Figura 19 - Resultado do Experimento A1: Seleção de CAP para AE-2 com <i>Nitzschia</i> sp.	65
Figura 20 - Resultado do Experimento A2: Seleção de CAG para <i>Nostoc</i> sp.	66

Figura 21 -Resultado do Experimento A2: Seleção de CAG para <i>Nitzschia</i> sp.....	67
Figura 22 -Resultado do Experimento B1: Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min ⁻¹ em relação à turbidez	69
Figura 23 -Resultado do Experimento B1: Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min ⁻¹ em relação à cor aparente	70
Figura 24 -Resultado do Experimento B2: Condições de coagulação para AE-4 com <i>Nostoc</i> sp.	71
Figura 25 -Resultado do Experimento B2: Condições de coagulação para AE-5 com <i>Nitzschia</i> sp.....	72
Figura 26 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B3 para AE-4	73
Figura 27 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B3 para AE-5	74
Figura 28 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B4 para AE-4	76
Figura 29 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B4 para AE-5	77
Figura 30 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B5 para AE-4	78
Figura 31 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B5 para AE-5	79
Figura 32 - Resultados: Experimento C - PFTAHAs e PFTTHMs para a AE-4 e AE-5 antes e após os tratamentos	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do Estado trófico para rios em relação a Clorofila-a.....	22
Tabela 2 - Valores máximos permitidos – VMP para a ácidos haloacéticos totais e trihalometanos totais em águas para consumo humano.....	26
Tabela 3 - Classificação do grupo carcinogênico e níveis alvo qualitativos definido pelo WHO e União Européia para subprodutos da cloração.....	27
Tabela 4 - Nomenclatura dos ácidos haloacéticos	29
Tabela 5 - Compilação de estudos sobre formação de SPOs em águas com microalgas	30
Tabela 6 - Aplicações de CAP no tratamento de água.....	35
Tabela 7 - Termos utilizados na avaliação de ensaios de ecotoxicidade	37
Tabela 8 - Ensaios de ecotoxicidades para SPOs	38
Tabela 9 - Ensaios de ecotoxicidades para SPOs	38
Tabela 10 - Parâmetros de caracterização das águas de estudo antes e após experimento/ensaio	45
Tabela 11 - Caracterização dos CAPs em relação à origem, ativação, matéria-prima, IF, NI e IAM	46
Tabela 12 - Caracterização dos CAGs em relação à origem, ativação, matéria-prima, NI e IAM	46
Tabela 13 - Parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 em Jarteste	52
Tabela 14 - Condições experimentais empregadas para determinação do potencial de formação dos subprodutos organohalogenados – PFSPOs	57
Tabela 15 - Composição do meio solução salina artificial para <i>A. salina</i>	59
Tabela 16 - Composição do meio M4 para cultivo e diluição das amostras de <i>D. magna</i>	61
Tabela 17 - Composição do meio de cultivo e diluição (ASM-1)	62
Tabela 18 - Características físicas, químicas e biológicas da água do Rio Tibagi - AE-3	68
Tabela 19 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-4 antes e após tratamentos	81

Tabela 20 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-5 antes e após tratamentos	81
Tabela 21 - Diluições utilizadas para cada organismo-teste nos ensaios de ecotoxicidade para Amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento	85
Tabela 22 - Diluições utilizadas para cada organismo-teste nos ensaios de ecotoxicidade para Amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento e após ensaios de PFSPOs	85
Tabela 23 - Concentração de inibição obtida nos ensaios de ecotoxicidade com <i>P. subcapitata</i> das amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento e após ensaios de PFSPOs	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AWWA	American Water Works Association.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Água de Estudo
AHA	Ácidos haloacéticos
<i>A. salina</i>	<i>Artemia salina</i>
CC	Ciclo completo
CAB	Carvão Ativado Biológico
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
<i>C. dubia</i>	<i>Ceriodaphnia dubia</i>
CE ₅₀	Concentração Efetiva Média
CI ₅₀	Concentração de Inibição Média
CL ₅₀	Concentração Letal Média
CFS	Coagulação-floculação-sedimentação
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>D. magna</i>	<i>Daphnia magna</i>
DPD	<i>N,N-dietil-p-fenileno diamina</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
FT	Fator de toxicidade
FCAGs	Filtros de carvão ativado graunar
Gmr	Gradiente de velocidade médio de mistura rápida
Gfloc	Gradiente de velocidade médio de floculação
HCl	Ácido clorídrico
IAM	Índice de Azul de Metileno
IF	Índice de Fenol
LQ	Limite de quantificação
MO	Matéria orgânica
MOI	Matéria orgânica intracelular
MON	Matéria orgânica natural
MS	Ministério da Saúde

NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
NI	Número de Iodo
PFTTHM	Potencial de formação de trihalometanos totais
pH	Potencial de Hidrogênio
<i>P. subcapitata</i>	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>
PAC	Cloreto de polialumínio
THM	Trihalometanos
Tmr	Tempo médio de mistura rápida
Tfloc	Tempo médio de floculação
TOX	
Tsed	Tempo de sedimentação
UA	Unidade de absorvância
Vsed	Velocidade de sedimentação
WEF	<i>World Economic Forum</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	MICROALGAS	21
3.1.1	Cianobactérias	22
3.1.2	Diatomáceas	23
3.2	PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - SPOS	24
3.3	SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - SPOS	25
3.3.1	Trihalometanos	26
3.3.2	Ácidos Haloacéticos	28
3.4	TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO	31
3.4.1	Tratamento por ciclo completo	31
3.4.2	Adsorção em carvão ativado	34
3.4.2.1	Carvão ativado pulverizado – CAP	35
3.4.2.2	Carvão ativado granular – CAG	35
3.5	ECOTOXICIDADE	36
4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	39
4.2	MÉTODOS DE ANÁLISE	41
4.2.1	Cepas de microalgas e condições experimentais	41
4.2.2	Densidade celular	42
4.2.3	Clorofila-a	43
4.2.4	Caracterização das águas de estudo antes e após experimento/ensaio	44

4.3	FASE EXPERIMENTAL A – SELEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP E DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG	46
4.3.1	Experimento A1: Seleção do carvão ativado pulverizado - CAP	48
4.3.2	Experimento A2: Seleção do carvão ativado granular – CAG	49
4.4	FASE EXPERIMENTAL B – TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO – CAP E GRANULAR – CAG	50
4.4.1	Experimento B1: Determinação das condições de coagulação para AE-3	51
4.4.2	Experimento B2: Determinação das condições de coagulação para AE-4 e AE-5	53
4.4.3	Experimento B3: Tratamento por ciclo completo	53
4.4.4	Experimento B4: Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP	54
4.4.5	Experimento B5: Ciclo completo seguido da adsorção em CAG	55
4.5	FASE EXPERIMENTAL C – POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - PFSPoS	55
4.6	FASE EXPERIMENTAL D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	57
4.6.1	Ensaio preliminares de ecotoxicidade	58
4.6.2	Artemia salina	59
4.6.2.1	Ensaio de ecotoxicidade em A. salina	59
4.6.3	Daphnia magna	60
4.6.3.1	Manutenção e cultivo de D. magna	60
4.6.3.2	Ensaio de ecotoxicidade em D. magna	61
4.6.4	Pseudokirchneriella subcapitata	62
4.6.4.1	Manutenção e cultivo de P. subcapitata	62
4.6.4.2	Ensaio de ecotoxicidade em P. subcapitata	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	FASE EXPERIMENTAL A – SELEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP E CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG	64
5.1.1	Experimento A1: Seleção do carvão ativado pulverizado - CAP	64

5.1.2	Experimento A2: Seleção do carvão ativado granular – CAG	66
5.2	FASE EXPERIMENTAL B – TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO – CAP E GRANULAR – CAG	68
5.2.1	Características da água de estudo - AE-3	68
5.2.2	Experimento B1: Determinação das condições de coagulação para AE-3	69
5.2.3	Experimento B2: Determinação das condições de coagulação para AE-4 e AE-5	70
5.2.4	Experimento B3: Tratamento por ciclo completo	72
5.2.5	Experimento B4: Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP	75
5.2.6	Experimento B5: Ciclo completo seguido da adsorção em CAG	78
5.3	FASE EXPERIMENTAL C - POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO	80
5.4	FASE EXPERIMENTAL D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	84
6	CONCLUSÕES	88
7	RECOMENDAÇÕES	90
	BIBLIOGRAFIA	91

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O enriquecimento artificial dos corpos d'água com nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, pode favorecer a ocorrência de florações ou “*blooms*” de microalgas que podem trazer dificuldades ao tratamento de água, especialmente para sistemas de tratamento de grandes centros urbanos que utilizam águas provenientes de lagos ou reservatórios para atender às vazões de demanda. A situação torna-se mais crítica, uma vez que, especificamente no caso do Brasil, as condições ambientais são favoráveis, para o crescimento intenso de determinados grupos de microalgas em todo o território, durante grande parte do ano como as cianobactérias e diatomáceas (PANOSSO et al., 2007; CHAVES et al., 2009; YUNES, 2009; DA COSTA et al., 2009).

Para as ETAs a presença de florações de microalgas em mananciais de abastecimento pode acarretar vários problemas no tratamento com conseqüente elevação dos custos associados tais como: aumento da quantidade de produtos químicos a serem aplicados como coagulante e cloro; dificuldade de sedimentação dos flocos devido a tendência de algumas espécies flotarem nos decantadores, resultando na colmatação precoce do meio granular dos filtros e redução da produtividade de água; perda de qualidade da água tratada devido a liberação de metabólitos ao meio aquático, que conferem sabor ou odor ou toxicidade, e que não são efetivamente removidos no tratamento convencional, requerendo tratamento complementar e específico.

Estes fatos têm motivado, em alguns casos, o uso inadvertido da pré-cloração, uma vez que o cloro é o agente oxidante/desinfetante mais comumente utilizado nos sistemas de tratamento de água no Brasil (AWWA, 2010), por apresentar: elevada efetividade na inativação de extensa gama de patógenos geralmente encontrados na água e causadores de doenças de veiculação hídrica; possibilidade de manutenção de concentração residual na água; simplicidade na medição e no controle; baixo custo e extenso registro de aplicação com segurança satisfatória (EPA, 1998; PROSAB, 2001). Por outro lado, quando realizado em mananciais com elevadas concentrações de microalgas, pode promover a lise celular com conseqüente liberação de metabólitos secundários e favorecer a formação de compostos prejudiciais à saúde como os subprodutos da oxidação – SPOs.

Os SPOs foram descobertos na década de 70, ao mesmo tempo que ocorreu a associação de alguns tipos de câncer ao consumo de águas tratadas com cloro (SINGER, 1994; MEYER 1994, EPA, 1998). Por muito tempo, a formação de SPOs esteve associada à presença de precursores oriundos da decomposição de matéria orgânica natural como as substâncias húmicas. No entanto, além destes, as microalgas e seu conteúdo intra e extracelular também podem contribuir para formação de SPOs, principalmente com o processo de cloração (WERT, ROSARIO-ORTIZ, 2013; ZAMYADI et al., 2013).

Até o momento foram detectados e identificados mais de 600 espécies de SPOs incluindo os trihalometanos – THMs, ácidos haloacéticos - AHA, haloacetoneitrilas, halocetonas, haloaldeídos, cloropicrinas, clorofenóis, nitrosaminas, entre outros. Os principais SPOs formados na oxidação de matéria orgânica com cloro são os THM e os AHA (DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2017), que já são regulamentados em vários países, incluindo o Brasil pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX, que estabelece como valores máximos permitidos $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de THM totais - TTHM e $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ de AHA totais - TAHA (BRASIL, 2017).

A toxicidade dos SPOs está relacionada com a ocorrência de mutações genéticas (genotoxicidade) e carcinogenicidade e além disso, sabe-se que diversos SPOs podem interagir entre si, de maneiras e com efeitos tóxicos ainda pouco conhecidos (AWWA, 2010).

Considerando os problemas relatados aos sistemas de tratamento de águas e os potenciais riscos à saúde pública decorrentes da possibilidade de formação de SPOs, há necessidade premente de se avaliar diferentes técnicas de tratamento em relação à remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação com cloro em águas contaminadas com microalgas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação com cloro pela técnica de tratamento por ciclo completo e adsorção, em escala de bancada, em águas contendo culturas da cianobactéria *Nostoc* sp. e da diatomácea *Nitzschia* sp. com avaliação ecotoxicológica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação pela técnica de tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular – CAG;
- Avaliar a ecotoxicidade das amostras das águas de estudo antes e após os tratamentos por ciclo completo, com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular - CAG;
- Comparar o potencial de formação de subprodutos da oxidação – PFSPOs com cloro para cepas de diferentes gêneros de microalgas;
- Avaliar a redução do PFSPOs das amostras após tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular - CAG;
- Avaliar a ecotoxicidade das amostras submetidas ao ensaio de PFSPOs antes e após tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular – CAG;
- Comparar o potencial de ecotoxicidade para diferentes organismos-teste das amostras submetidas ou não ao ensaio de PFSPOs antes e após tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativados pulverizado – CAP e granular – CAG;.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MICROALGAS

O crescimento da população e as atividades agrícolas e industriais associadas visando o desenvolvimento podem causar impactos negativos aos corpos hídricos pelo aporte de nutrientes e outros compostos químicos, conduzindo à quebra do equilíbrio biológico do meio aquático e favorecer o aparecimento de florações ou “blooms” de determinadas espécies fitoplanctônicas, com impactos nocivos à saúde humana e ou ao meio ambiente. No meio aquático, as florações de microalgas podem ocasionar a liberação de toxinas, depleção do oxigênio, geração de sabor e odor e mortalidade de outros organismos aquáticos (DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010).

As algas são microrganismos fitoplanctônicos de formas variadas que possuem a clorofila-a como pigmento responsável pela realização da fotossíntese. (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2008). As comunidades fitoplanctônicas são estabelecidas nos ambientes aquáticos com variedade, abundância e distribuição própria que dependem de características abióticas como temperatura, luminosidade, turbulência e concentração de nutrientes e bióticas em função das relações de competição e predação com outros organismos.

De acordo com a estrutura celular, as microalgas podem ser classificadas como procariótica e eucariótica representada basicamente, pelas divisões Cyanophyta (cianobactérias) Chlorophyta, Cryptophyta, Pyrrophyta, Crysophyta (Bacilarofíceas) e Euglenophyta (DERNER et al., 2006; DI BERNARDO; MINILLO; DANTAS, 2010).

O termo floração de algas é aplicado a um conjunto de fitoplâncton constituído por espécies de diversos grupos filogenéticos com impactos nocivos à saúde humana e ou ao ambiente. Uma forma de avaliar se uma ambiente aquático encontra-se eutrofizado é pelo índice de estado trófico – IET que classifica os corpos d’água pelo grau de trofia, ou seja, quanto ao enriquecimento por nutrientes e crescimento excessivo das microalgas (CETESB, 2016), em função das concentrações de clorofila-a ou de fósforo do corpo hídrico.

A CETESB utiliza para o cálculo do IET a equação proposta por Lamparelli (2004). Para ambientes lóticos, a equação 1 utiliza a concentração de clorofila-a, como medida da resposta do corpo hídrico ao agente causador, indicando de forma adequada o nível de crescimento de algas (CETESB, 2016):

Rios:

$$IET (CL) = 10x \left(6 - \frac{0,7 - 0,6x(\ln CL)}{\ln 2} \right) - 20 \quad \text{Equação 1}$$

CL ($\mu\text{g L}^{-1}$): concentração de clorofila a medida à superfície da água;

ln: logaritmo natural.

O resultado do IET é classificado em categorias, conforme a Tabela 1, e quanto mais eutrofizado o ambiente aquático, maior o valor de IET.

Tabela 1 - Classificação do Estado trófico para rios em relação a Clorofila-a

Categoria	Ponderação	Clorofila a (mg.m^3)
Ultraoligotrófico	$IET \leq 47$	$CL \leq 0,74$
Oligotrófico	$47 < IET \leq 52$	$0,74 < CL \leq 1,31$
Mesotrófico	$52 < IET \leq 59$	$1,31 < CL \leq 2,96$
Eutrófico	$59 < IET \leq 63$	$2,96 < CL \leq 4,70$
Supereutrófico	$63 < IET \leq 67$	$4,70 < CL \leq 7,46$
Hipereutrófico	$IET > 67$	$7,46 < CL$

Fonte: adaptado de CETESB (2016)

3.1.1 Cianobactérias

As cianobactérias, conhecidas inicialmente como algas azuis, são procariontes, mas têm a habilidade de sintetizar a clorofila-a e realizar fotossíntese assim como algas e plantas. Destacam-se pela capacidade de produzir pigmentos acessórios como a ficocianina, (WARD et al., 2000), responsável por conferir a coloração verde azulada às águas, e compostos bioativos como as cianotoxinas que causam efeito tóxico a animais e seres humanos (DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010).

Acredita-se que as características fisiológicas pelas quais as cianobactérias assimilam os nutrientes - nitrogênio e fósforo, do meio aquático, contribuem para sua predominância em sistemas eutrofizados de água doce (BRANDÃO; AZEVEDO, 2001). Embora este grupo possua cerca de 2000 espécies e 150 gêneros, segundo

SANT'ANNA & AZEVEDO (2000) foi registrada, a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros, em diferentes ambientes aquáticos brasileiros. Dentre elas, as comumente encontradas são as dos gêneros: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Oscillatoria* e *Planktothrix* (CHORUS e BARTRAM, 1999; FUNASA, 2003; SANT'ANNA *et al.*, 2006).

O gênero de cianobactérias *Nostoc* sp. é formado por colônias macroscópicas e microscópicas, capaz de fixar o nitrogênio atmosférico, permanecer dessecada por muito tempo e após re-hidratação, recuperar completamente sua atividade metabólica. Pode ser resistente quando submetido a ciclos de congelamento e descongelamento sem ocorrência de lise celular. Esse gênero de cianobactéria pode realizar interações simbióticas com fungos, musgos, samambaias, sendo pouco resistente à predação, mas capazes de sintetizar toxinas como as microcistinas – MCs (DODDS; GUDDER; MOLLENHAUER, 1995).

3.1.2 Diatomáceas

De acordo com Di Bernardo; Sabogal Paz (2008), as diatomáceas, pertencentes ao grupo crysophyta, são bacilarófitas, unicelulares, eucariontes e possuem uma carapaça de dióxido de silício, coloração parda ou amarelada e núcleo celular bem definido. São abundantes nos ecossistemas aquáticos, pois tem a capacidade de colonizar substratos rapidamente. Por estas vantagens, estão consolidando-se como excelentes bioindicadores ambientais (DA SILVA *et al.*, 2010).

São encontradas geralmente no fundo de lagos, florações na presença de silício e em águas com turbulência. Dentre os gêneros mais conhecidos destacam-se: *Cyclotella* sp., *Aulacoseira* sp., *Nitzschia* sp., *Navicula* sp. e *Synedra* sp. (DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010).

No Paraná foram encontradas cerca de 76 espécies de diatomáceas no reservatório do Iraí e 106 táxons no reservatório de Passaúna, ambos localizados na região metropolitana de Curitiba, com destaque à presença de *Nitzschia* sp. (BERTOLLI, TREMARIN E LUDWIG, 2010; DA SILVA *et al.*, 2010).

Em outras regiões do Paraná também foram relatadas espécies de diatomáceas, como na bacia do Rio das Pedras, principal fonte de abastecimento do

Município de Guarapuava e em três córregos próximos à cidade de Maringá impactados por ações antrópicas (MARQUARDT et al., 2010; MORESCO et al., 2011).

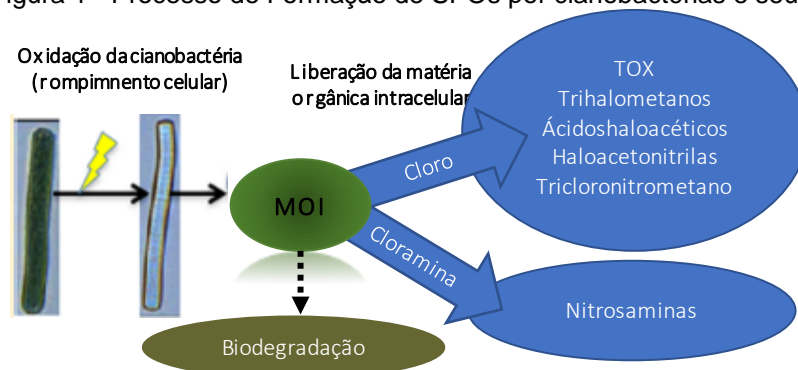
3.2 PRECURSORES DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - SPOS

Os compostos precursores de SPOs em águas originam-se de diferentes fontes, resultantes da decomposição de matéria orgânica natural – MON mais comumente estudadas como substâncias húmicas e fúlvicas (PASCHOALATO, TRIMAILOVAS e DI BERNARDO, 2008), microrganismos com seus metabólitos intra e extracelulares presentes na água (AWWA, 2010; DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010) e compostos orgânicos sintéticos que são de origem antropogênica (MENDES, 2010), oriundos do lançamento de efluentes domésticos, agrícolas e industriais não tratados ou tratados de maneira insatisfatória. Assim, os precursores da formação de SPOs presentes nos corpos hídricos são variáveis dependendo da época do ano, tipo de solo, vegetação, ocupação urbana, atividades industrial e agrícola.

Os parâmetros comumente utilizados para medir indiretamente os precursores de SPOs são: carbono orgânico total – COT, carbono orgânico dissolvido - COD, Abs 254 nm, Absorbância específica - SUVA e potencial de formação de SPOs - PFSPOs (USEPA, 1999). A absorbância 254 nm está relacionada à presença de moléculas orgânicas com grupos aromáticos ou conjugações estendidas e seus resultados são dependentes do pH da amostra (EPA, 1999). No entanto, o carbono orgânico dissolvido - COD é considerado um dos parâmetros mais importantes na formação dos SPOs (TEKSOY, ALKAN e BASKARA, 2008). O potencial de formação de subprodutos pode ser utilizada como medida indireta de remoção dos precursores, nas unidades de tratamento. No entanto, a remoção do COT pode diferir da redução do potencial de formação de trihalometanos - PFTHM, o que pode indicar que as moléculas precursoras de THM são preferencialmente removidas sobre outras moléculas orgânicas naturais, ou vice-versa (EPA, 1999).

A Figura 1 ilustra o processo de formação de SPOs pelas cianobactérias e por seus metabólitos quando expostos à oxidação com cloro e cloraminas.

Figura 1 - Processo de Formação de SPOs por cianobactérias e seus metabólitos.



Fonte: Adaptado de Wert; Rosário-Ortiz, 2013.

Desde a descoberta da formação de SPOs, têm-se buscado meios alternativos de oxidação no sentido de minimizar sua formação, dentre os quais destacam-se: dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético. No entanto, o cloro ainda é o agente desinfetante mais utilizado no mundo (AWWA, 2010), por apresentar: elevada efetividade na inativação de extensa gama dos patógenos geralmente encontrados na água e causadores de doenças de veiculação hídrica; possibilidade de manutenção de concentração residual na água; simplicidade de aplicação e controle; baixo custo e extenso registro de aplicação com segurança satisfatória.

3.3 SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - SPOS

Os principais fatores que influenciam a formação de subprodutos da oxidação com cloro são: pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração da matéria orgânica natural - MON, dosagem de cloro aplicada, residual de cloro livre e concentração de brometos (SINGER; 1994; EPA, 1998).

Somente a partir da década de 70, observou-se a formação de substâncias organohalogenadas nas águas cloradas em contato com algum tipo de matéria orgânica (SINGER, 1994; WANG et al., 2007; ZHANG et al., 2014).

Diversos estudos mostraram que o cloro em contato com algumas substâncias, principalmente matéria orgânica, acarreta na formação de compostos organoclorados, como os trihalometanos - THMs e outros subprodutos como ácidos

haloacéticos, halocetonas, haloacetoneitrilas, clorofenóis, cloropicrinas (DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2017).

Todos esses SPOs são considerados potencialmente prejudiciais à saúde, pois podem ser cancerígenos a longo prazo, ter ação mutagênica e promover o desenvolvimento de tumores (WANG et al., 2007). Mesmo assim, acredita-se que os riscos provenientes da falta de desinfecção da água causa de doenças de veiculação hídrica são muito maiores, comparados aos SPOs formados (BRASIL, 2006;; HELLER; PÁDUA, 2010; AWWA, 2010).

Os dois grupos de SPOs de maior ocorrência e formados em altas concentrações em águas para abastecimento, são os trihalometanos e ácidos haloacéticos (NIKOLAOU et al., 2004; WHO, 2006; MONCAYO-LASSO, PULGARIN, BENÍTEZ, 2008). Muitos países publicaram normas reguladoras para controlar os subprodutos e minimizar a exposição dos usuários aos perigos potenciais, de forma a garantir a desinfecção e controle dos patógenos na água de abastecimento (RICHARDSON et al., 2007).

A Tabela 2 apresenta os valores máximos permitidos de ácidos haloacéticos totais e trihalometanos totais pela de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX, Agência de Proteção Ambiental - EPA dos Estados Unidos e pela Organização mundial da saúde - WHO.

Tabela 2 - Valores máximos permitidos – VMP para a ácidos haloacéticos totais e trihalometanos totais em águas para consumo humano

Subprodutos	VMP PORT. MS 2.914/2011 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP USEPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP WHO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ácidos haloacéticos	80,0	60,0	80,0
Trihalometanos	100,0	80,0	100,0

Fonte:BRASIL, (2011); USEPA(2009) e WHO (2006)

3.3.1 Trihalometanos

Os trihalometanos são o principal grupo de SPOs formados durante a cloração da água, sendo que os quatro principais são: triclorometano ou clorofórmio (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano ou bromofórmio (TBM). São derivados do metano (CH_4) e são substituídos três hidrogênios por halogênios na sua estrutura molecular. Podem ser miscíveis em

outros compostos orgânicos, porém pouco miscíveis em água (SINGER, 1994; RICHARDSON et al., 2007).

Vários trihalometanos são utilizados em processos industriais. O TCM e o DBCM são usados como solvente e na produção de outros produtos químicos; o TBM é utilizado na síntese de produtos farmacêuticos, como solvente e ingrediente em produtos químicos resistentes ao fogo; o BDCM é um intermediário na fabricação de refrigerantes, pesticidas, propulsores e outros produtos químicos orgânicos. Por esse motivo os THMs presentes no ambiente, podem também, serem oriundos do lançamento industrial (WHO, 2005).

A formação dos trihalometanos é aumentada sob temperaturas elevadas, em pH alcalino, com o aumento da concentração do cloro residual livre e com o tempo de contato (SINGER, 1994; NIKOLAOU et al, 2004; APHA, 2012). Estudos asseguram que a concentração de trihalometanos é também diretamente proporcional ao aumento na concentração de precursores (SINGER, 1994; PASCHOALATO, 2005; WHO, 2005).

Os trihalometanos são formados através da seguinte reação:

Espécies halogenadas + Cloro livre + Precursores → THM + Outros subprodutos.

Essa classe de SPOs representa risco considerável à saúde (MEYER, 1994; BACH et al., 2015), devido à sua potencial carcinogenicidade (WANG; DENG; LIN, 2007). A Tabela 3 apresenta o grupo carcinogênico dos trihalometanos.

Tabela 3 - Classificação do grupo carcinogênico e níveis alvo qualitativos definido pelo WHO e União Européia para subprodutos da cloração.

Composto	Grupo Carcinogênico (EPA) ^a	Diretrizes WHO (µg L-1)	Solubilidade em água (g L ⁻¹)
Clorofórmio ^b	B2	200	8,09
Diclorobromometano ^b	B2	60	4,5
Dibromoclorometano ^b	C	100	2,5
Bromofórmio ^b	B2	100	3,2 (30 °C)

Fonte: Adaptado de Nikolaou et al., 2004 e Zainudin; Hasan; Abdullah, 2017.

^aGrupo B2: provavelmente carcinogênico para humanos (dados suficientes em estudos em animais), grupo C: possível carcinogênico em humanos.

^bDiretrizes da União Européia: Concentração total de THMs 150 µg L-1 até 2008 e 100 µg L-1 após 2008.

A exposição a THMs na água potável tem sido consistentemente associada ao risco aumentado de câncer de bexiga e no colo do útero, mas a evidência em outros tipos de câncer, ainda é muito limitada (ZAINUDIN; HASAN; ABDULLAH, 2017;

FONT-RIBERA et al., 2018). Apesar da associação observada entre espécies de THM e câncer desde a década de 70, os mecanismos subjacentes à carcinogênese humana envolvendo espécies de THM ainda não estão totalmente claras (SINGER, 1994; RICHARDSON et al., 2007; MIN E MIN, 2016).

O estudo de Min e Min (2016) mostrou que os riscos de câncer a longo prazo podem ser correlacionados com as concentrações de THM presentes no sangue das pessoas estudadas que morreram de câncer. Além disso, os riscos associados à exposição das quatro espécies de trihalometanos é mais significativo pela ingestão oral e por inalação do que por exposição dérmica (WANG; DENG; LIN, 2007; AMJAD et al, 2013).

Além dos riscos associados ao câncer, a exposição aos THMs pode causar problemas de reprodução, aborto espontâneo e nascimentos prematuros (WALLER et al, 1998; ZAINUDIN; HASAN; ABDULLAH, 2017).

3.3.2 Ácidos Haloacéticos

Os ácidos haloacéticos são SPOs também formados pela reação da matéria orgânica natural com o cloro e/ou outros desinfetantes (SILVA, 2010). Segundo Florentin; Hautemanière; Hartemann (2011), os ácidos haloacéticos são compostos por ácido acético (ácido carboxílico) e um átomo de hidrogênio que é substituído por um halogênio. Há nove especiações, sendo três contendo cloro: ácido monocloraacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA) e ácido tricloroacético (TCAA); três contendo bromo: ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA) e ácido tribromoacético (TBAA) e três com ambos cloro e bromo – ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA) e ácido dibromocloroacético (DBCAA).

A Tabela 4 mostra a nomenclatura dos ácidos haloacéticos e características como fórmula química, coeficiente de acidez e solubilidade em água.

Tabela 4 - Nomenclatura dos ácidos haloacéticos

Nomenclatura	Abreviação	Fórmula química	pKa	Solubilidade em água (g mL ⁻¹) a 25 °C
Ácido Monocloroacético	MCAA	ClCH ₂ CO ₂ H	2,86	1,09
Ácido Dicloroacético	DCAA	Cl ₂ CHCO ₂ H	1,25	Miscível
Ácido Tricloroacético	TCAA	Cl ₃ CCO ₂ H	0,63	1,50
Ácido Monobromoacético	MBAA	BrCH ₂ CO ₂ H	2,87	1,75
Ácido Dibromoacético	DBAA	Br ₂ CCO ₂ H	1,47	2,11
Ácido Tribromoacético	TBAA	Br ₃ CCO ₂ H	0,66	----
Ácido Bromocloroacético	BCAA	BrClCHCO ₂ H	1,39	----
Ácido Bromodicloroacético	BDCAA	Cl ₂ BrCCO ₂ H	1,09	----
Ácido Dibromocloroacético	DBCAA	Br ₂ ClCCO ₂ H	1,09	----

Fonte: Adaptado de Silva, 2010.

Das nove especiações de AHAs apenas 5 fazem parte dos ácidos haloacéticos totais - TAHAs – MCAA, DCAA, TCAA, MBAA e DBAA que são regulamentados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1998), Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006) e Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX (BRASIL, 2017), entre outras (QI; SHANG; LO, 2004; FERREIRA et al., 2013).

Esses ácidos são muito nocivos à saúde humana, podem causar má formação embrionária, mutação, retardo do crescimento, problemas cardíacos congênitos e aborto espontâneo (SILVA, 2010). O ácido tricloroacético (TCAA) e o ácido dicloroacético (DCAA) são hepato-cancerígenos, pois são rapidamente absorvidos na corrente sanguínea após exposição oral em animais de laboratório e humanos (FERREIRA et al., 2013). O ácido monocloroacético (MCAA) foi usado até o final da década de 1980 como um herbicida e é considerado fitotóxico (QI; SHANG; LO, 2004; ZHANG et al., 2009).

Devido ao seu impacto ambiental e nocivo a saúde, há um crescente interesse na sua determinação e controle em ambientes aquáticos (LOOS; BARCELÓ, 2001). Há várias maneiras de controlar a formação de SPOs, dentre elas estão: controle na origem, ou seja, deve-se monitorar a poluição dos rios na montante da captação para o tratamento de água com o objetivo de reduzir os precursores da formação; remoção de precursores por processos como coagulação com sais de ferro ou alumínio que promovem a remoção parcial da matéria orgânica natural – MON (WANG et al., 2013), ou ainda por processos como adsorção em carvão ativado granular (WANG et al., 2017a) e filtração em membranas (SINGER, 1994).

A Tabela 5 apresenta uma compilação dos estudos realizados com microalgas como precursoras da formação de SPOs.

Tabela 5 - Compilação de estudos sobre formação de SPOs em águas com microalgas

Autor e Título	Precursor	Técnica de tratamento	Resultados
Lin et al. (2017). Algal removal from cyanobacteria-rich waters by preoxidation-assisted coagulation–flotation: Effect of algogenic organic matter release on algal removal and trihalomethane formation.	Microcystis aeruginosa (MA) e Cylindrospermopsis raciborskii (CR)	Pré-oxidação com NaOCl e ClO ₂ seguida de ciclo completo com flotação	SPOs formados/analizados: THMs. Foram obtidas concentrações de Triclorometano da ordem de 1000 µg L ⁻¹ para MA e de 2000 µg L ⁻¹ para CR e os THM-Br na ordem de 300 µg L ⁻¹ para ambas as águas .
Zhang et al (2014). Genotoxicity of disinfection by-products (DBPs) upon chlorination of nine different freshwater algal species at variable reaction time	9 espécies de microalgas: Algas verdes, diatomáceas e cianobactérias	Cloração	SPOs formados/analizados: THMs e AHAs. A formação de SPOs (TCM e DCAA) foi maior para o grupo de algas verdes, seguida de diatomáceas e de cianobactérias. A formação de clorofórmio aumentou continuamente com o tempo de cloração, variando entre 9 e 168 µmol L ⁻¹ , enquanto os outros SPOs (DCAA, TCAA, DCAN e TCAN) apresentaram picos de formação em 30 min variando entre 12 e 113 µmol L ⁻¹ .
Zhou et al. (2014). Effect of chlorine dioxide on cyanobacterial cell integrity, toxin degradation and disinfection by-product formation	10 ⁶ cel mL ⁻¹ <i>M. aeruginosa</i> - Fração intra e extra celular	Oxidação com dióxido de cloro (ClO ₂)	SPOs formados/analizados: THMs e AHAs. Os efeitos da oxidação promoveram a lise celular e aumento de COD com consequente aumento da dosagem de cloro. O cloroformo (TCM) com 10 a 30 µg L ⁻¹ , ácido dicloroacético (DCAA) e ácido tricloroacético (TCAA) com 15 a 60 µg L ⁻¹ foram os SPOs clorados predominantes.
Huang et al. (2009). A comparison of the role of two blue–green algae in THM and HAA formation	<i>Anabaena flos-aquae</i> e <i>Microcystis aeruginosa</i> e matéria orgânica extracelular - MOE	Cloração	Para ambas as espécies, a formação de TTHM e a TAHA para o conteúdo celular foi ligeiramente maior que o da MOE, com valores de formação específica de 60 e 28 µg TTHM mg COD ⁻¹ e de 164 e 66 µg TAHA mg COD ⁻¹ , respectivamente.
Kuroda, Paschoalato; Di Bernardo (2007). Formação de subprodutos da oxidação em águas contendo cianobactérias.	Água filtrada com 1,4 10 ⁵ cel mL ⁻¹ (AE-A) e 5,5 10 ⁵ cel mL ⁻¹ (AE-B) de <i>M. aeruginosa</i>	Cloração	SPOs formados/analizados: THMs, AHAs. Foram obtidos: PFTHMs _{7d} de 31,2 µg L ⁻¹ e PFTAHA _{7d} de 1112 µg L ⁻¹ para AE-A e PFTHMs _{7d} de 183,1 µg L ⁻¹ e PFTAHA de 4466,9 µg L ⁻¹ para AE-B.

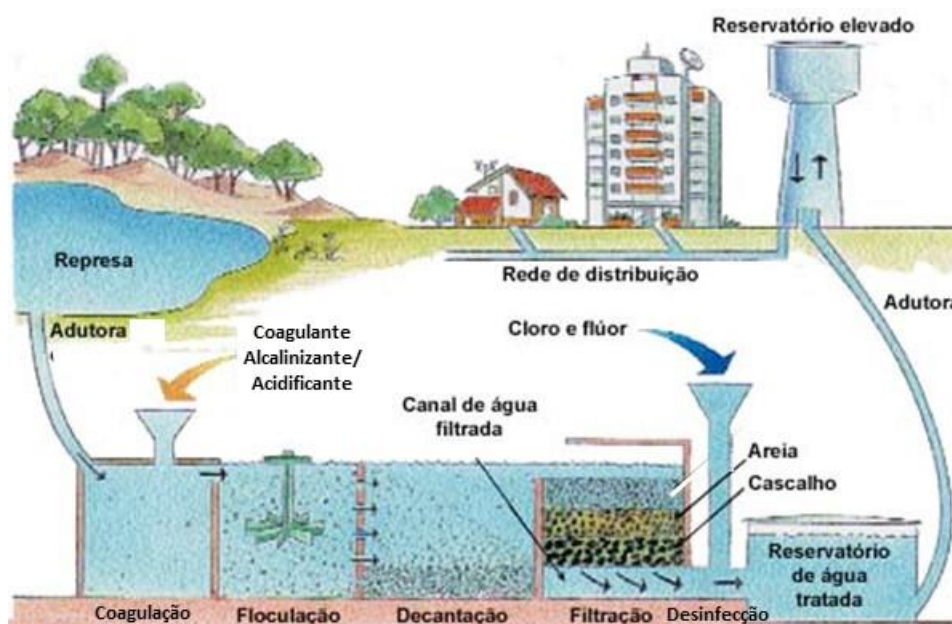
3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

Os sistemas de tratamento de água para abastecimento são uma combinação de processos e operações de tratamento utilizados para alcançar os padrões de potabilidade estipulados pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX (BRASIL, 2017) e viabilizar o fornecimento de água segura sob os aspectos físicos, químicos e microbiológicos à população. Assim, a seleção da técnica de tratamento deve considerar a qualidade de água a ser tratada e a sustentabilidade sob os aspectos técnicos, ambientais e financeiros a fim de garantir a produção contínua de água potável.

3.4.1 Tratamento por ciclo completo

O tratamento por ciclo completo (Figura 2) é uma tecnologia que utiliza a coagulação da água bruta seguida de floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e correção de pH antes de sua distribuição.

Figura 2 - Tratamento por ciclo completo



Fonte: SAAEB, s.d.

A técnica de tratamento por ciclo completo é a mais utilizada no Brasil, em relação ao número de estações e ao volume de água tratada (IBGE, 2011). No

entanto esta técnica apresenta elevada eficiência de remoção de células de microalgas e por consequência, de metabólitos intracelulares mas capacidade limitada para remoção de metabólitos extracelulares (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Além disso, o coagulante pode agir sobre a célula e promover a lise celular com liberação de metabólitos para o meio aquático, dificultando assim, o tratamento adequado (CAMACHO et al., 2012).

A primeira etapa do tratamento por ciclo completo é a coagulação que ocorre na unidade de mistura rápida. Esta etapa é utilizada para desestabilizar os contaminantes orgânicos e inorgânicos, em suspensão e/ou dissolvidos presentes na água bruta. Essas partículas possuem natureza e tamanhos diferentes e carga superficial negativa em meio aquoso, conferindo estabilidade ao sistema (DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2017).

Após a aplicação e dispersão do coagulante, geralmente composto por sais metálicos a base de alumínio ou ferro, há a formação de espécies hidrolisadas do coagulante que reagem e adsorvem às partículas a serem removidas, minimizando a força repulsiva existente entre as mesmas (HELLER; PÁDUA, 2010).

O desempenho do tratamento por ciclo completo depende da eficiência de cada etapa do tratamento, sendo de fundamental importância, a definição das condições de coagulação da água a ser tratada, iniciando-se pela caracterização da água, seleção do tipo de coagulante e determinação da dosagem e do pH de coagulação, bem como as condições de mistura. Esta etapa geralmente é realizada em laboratório por meio de experimentos em escala de bancada ou piloto.

Para Libânio (2010), a floculação faz parte da etapa de clarificação da água, pois constitui-se de muitos fenômenos físicos que têm por objetivo reduzir o número de partículas suspensas e coloidais após a etapa da coagulação. Nesta etapa, sob agitação lenta e controlada, as partículas desestabilizadas pela ação do coagulante se encontram após as reações químicas ocorridas na mistura rápida, formando gradativamente, flocos com maior tamanho e massa específica até atingir um tamanho médio correspondente ao equilíbrio entre as forças de cisalhamento e as forças de aglutinação. Dois mecanismos ocorrem simultaneamente nesta etapa: a agregação e a ruptura dos flocos, sendo que esses mecanismos são dependentes das características da água e das condições anteriores de coagulação e floculação.

Para garantir a eficiência da floculação, há necessidade de se determinar, também por meio de experimentos em laboratório, o tempo e o gradiente de

velocidade médio de mistura a ser aplicado, geralmente, de forma escalonada, de forma a favorecer a remoção dos flocos na etapa subsequente por sedimentação (DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2017).

Após a etapa de floculação, a água é direcionada para os decantadores. Na sedimentação os flocos já formados ou em formação sedimentam, promovendo a remoção de sólidos suspensos e parte dos sólidos coloidais. Essa etapa ocorre em uma velocidade baixa, para que os flocos sejam depositados no fundo do decantador e a água clarificada seja coletada em calhas coletoras fixadas na parte superior e final do decantador (LIBÂNIO, 2010).

A decantação pode ocorrer em tanques simples ou com a introdução de módulos de placas ou tubos em um decantador de alta taxa, para proporcionar a sedimentação mais eficiente das partículas ou mais produtiva (HELLER; PÁDUA, 2010).

A filtração é o processo final de remoção de impurezas realizado em uma ETA e, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com o Padrão de Potabilidade. Consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais presentes na água que escoam através de um meio poroso composto por material granular.

A filtração decorre da ação de mecanismos distintos. O mecanismo de transporte é o responsável por conduzir as partículas suspensas da água para a superfície do meio granular (coletores). Quando próximas à superfície dos grãos (coletores) do meio filtrante, as partículas são capturadas e aderidas a estes por meio dos mecanismos de aderência, sendo que as partículas tanto podem aderir diretamente às superfícies dos grãos como às partículas previamente retidas.

Ao longo da carreira de filtração, as partículas irão se depositando na superfície dos coletores, reduzindo o espaço intergranular e aumentando as forças cisalhantes com conseqüente desprendimento das partículas para outras camadas do filtro (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Dentre os problemas ocorridos nos sistemas de abastecimento pela presença dessas florações, destaca-se dentre outras, a perda de qualidade da água tratada pela estação de tratamento de água – ETA, devido especialmente à liberação de metabólitos ao meio aquático, conferindo sabor ou odor ou toxicidade às águas, o que requer a adoção de técnicas complementares ao tratamento convencional, (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2008; DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2017).

Inúmeros autores enfatizam a importância de combinar tratamentos na remoção dos precursores de SPOs e que auxiliam na redução do potencial de formação de SPOs, como o tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em carvão ativado (JIN et al., 2013).

3.4.2 Adsorção em carvão ativado

O carvão ativado CA é atualmente um dos materiais mais amplamente utilizados como substrato para o tratamento complementar, pois é um material poroso com grande área superficial específica e estrutura de poros altamente desenvolvida o que confere elevada capacidade de remoção de contaminantes por adsorção superficial (QUINLIVAN et al., 2005; JIN et al. (2013); SWEETMAN et al., 2017). Para aplicação, o CA possui duas formas mais comumente utilizadas, o carvão ativado pulverizado - CAP e carvão ativado granular - CAG (HELLER; PÁDUA, 2010).

O carvão ativado é obtido a partir de um material orgânico base que é submetido ao processo de pirólise e passa pela ativação através da exposição do remanescente a gases oxidantes, em altas temperaturas. Após este processo o material resultante é poroso e possui elevada superfície interna. De acordo com a União Internacional de Química pura e aplicada - IUPAC, os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 - 50 nm), microporos secundários (0,8 - 2 nm) e microporos primários (< 0,8 nm).

A reação ocorre entre um composto adsorvente e uma substância adsorvida (adsorvato) e a estabilidade da ligação deve-se à ação de forças químicas, como ligações de hidrogênio e forças de Wan der Waals(METCALF; EDDY, 2016).

Pode ser utilizado para remover compostos indesejáveis da água e ou de difícil remoção por tratamento convencional e atuar no controle da formação de SPOs pela remoção de seus precursores (CARLSON e HAWKINS, 2017). Além disso, é também capaz de remover SPOs como trihalometanos, ácidos haloacéticos, halonitrometanos, haloamidas e nitrosaminas (SWEETMAN et al., 2017 e TEKSOY, ALKAN e BASKARA, 2008; METCALF E EDDY, 2016).

3.4.2.1 Carvão ativado pulverizado – CAP

A aplicação de carvão ativado pulverizado - CAP no tratamento de água para abastecimento é uma das opções comumente utilizadas devido à facilidade de aplicação/interrupção para remediar ou minimizar os efeitos causados por compostos que conferem sabor ou odor ou toxicidade às águas, sem necessidade de se implantar uma unidade específica para o tratamento. Após mistura do adsorvente à água bruta, este entra em contato com compostos orgânicos agindo durante um tempo de contato, devendo ser removido posteriormente nos decantadores ou nas unidades filtrantes (AWWA, 2010).

Segundo Heller e Pádua (2010), em uma ETA há várias possibilidades de aplicação do CAP (Tabela 6). O ponto de aplicação do CAP pode variar de acordo com a facilidade de adaptação e necessidades da ETA.

Tabela 6 - Aplicações de CAP no tratamento de água

Local	Vantagens	Desvantagens
Tomada de água	Longo tempo de contato, promove boa mistura	Algumas substâncias que seriam removidas no tratamento por ciclo completo podem ser adsorvidas, aumentando o consumo de CAP. Aumento do volume de lodo.
Chegada de água bruta na ETA	Melhor controle da dosagem.	Mesmas desvantagens. Com isso, às vezes tem-se um pré decantador antes da coagulação.
Unidade de mistura rápida da ETA	Mistura eficiente e tempo de contato razoável.	Mesmas desvantagens. Possível redução na taxa de adsorção pela interferência de coagulantes. Necessidade de ajuste do pH de coagulação.
Entrada dos filtros	Menor dosagem de CAP	Possibilidade de colmatação precoce do filtro e redução do tempo de contato.

Fonte: Adaptado de Heller; Pádua (2010) e AWWA (2010).

A adsorção em CAP é um método efetivo no tratamento para certos compostos orgânicos, que atribuem gosto, odor e toxicidade à água, cloro, alguns metais, contaminantes microbianos, algas e outros contaminantes inorgânicos (EIDEMERDASH, ABDULLAH e IBRAHIM, 2015).

3.4.2.2 Carvão ativado granular – CAG

O carvão ativado granular – CAG geralmente possui grãos maiores que 0,42 mm até 2,4 mm (DI BERNARDO; MINILLO; DANTAS, 2010). De acordo com Heller e Pádua (2010), o CAG é distribuído em colunas de adsorção ou no próprio filtro, para que a água permeie no CAG, de forma a possibilitar que os poluentes sejam

adsorvidos à superfície dos poros do carvão. Para isso a ETA deve-se adaptar à implantação do tratamento com CAG, considerando a operação e saturação do filtro, para evitar transpasse ou dessorção de compostos já adsorvidos (AWWA, 2010).

3.5 ECOTOXICIDADE

Toxicologia é o estudo dos efeitos adversos de substâncias químicas em organismos vivos. Como as causas e efeitos aos humanos não são diretamente mensuráveis, estudos com organismos em laboratório são utilizados para identificar os efeitos diretos em organismos vivos e o risco potencial do contaminante aos humanos (AWWA, 2010).

A avaliação ecotoxicológica identifica efeitos como taxa de reprodução, mortalidade e possíveis alterações fisiológicas ou comportamentais dos organismos. Os ensaios de ecotoxicidade são realizados com organismos representativos da coluna d'água ou presentes no sedimento de água doce ou marinha (ZAGATTO, BERTOLLETI, 2006; COSTA et al., 2008).

A Tabela 7 apresenta os principais termos utilizados nos ensaios de ecotoxicidade.

Tabela 7 - Termos utilizados na avaliação de ensaios de ecotoxicidade

Parâmetro	Definição	Tempo de Exposição
DL50	Dose letal média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	24 – 96 h
CL50	Concentração letal média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	24 – 96 h
CE50	Concentração efetiva média: concentração de amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	24 ou 48 h
CI50	Concentração de inibição média: concentração de amostra que causa inibição de 50% na reprodução ou no crescimento dos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	24 – 96 h
CENO	Concentração de efeito não observado maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	7 dias
CEO	Concentração de efeito observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e condições do ensaio	7 dias
FT	Fator de toxicidade: adimensional, expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio	24 – 96 h

Fonte: adaptado de Costa et al., (2008) e Zagatto e Bertoletti (2008)

Os ensaios de ecotoxicidade são realizados utilizando organismos de diferentes níveis tróficos como peixes, microcrustáceos e bactérias (DI BERNARDO, MINILLO; DANTAS, 2010).

Os SPOs da desinfecção com cloro causam efeitos tóxicos a organismos. As reações tóxicas podem afetar a capacidade de reprodução ou o metabolismo do organismo, causando disfunções genéticas, mutações e até mesmo a morte dos organismos (TEKSOY, ALKAN E BASKARA, 2008; TOMLINSON, DRIKAS E BROOKES, 2016).

Na década de 70 diversos estudos toxicológicos e epidemiológicos foram realizados nos Estados Unidos e comprovaram a correlação entre o emprego de compostos de cloro e as propriedades carcinogênicas dos subprodutos da desinfecção (BRASIL, 2006). De acordo com Wang et al. (2017b) o estudo dos efeitos ecotoxicológicos com trihalometanos deve ser prioritário pois segunda a USEPA, possui alta citotoxicidade e genotoxicidade comparada com os subprodutos nitrogenados.

A Tabela 8 apresenta alguns trabalhos que realizaram ensaios de ecotoxicidade com precursores ou SPOs.

Tabela 8 - Ensaios de ecotoxicidades para SPOs

Autoria e Título	Contaminantes	Organismos utilizados	Tipo de tratamento	Principais resultados
Du et al. (2017). Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review	THMs, AHAs, NSPOs e TOX	Bactérias luminescentes, <i>Daphnia magna</i>	Cloração	Os organismos apresentaram diferentes sensibilidades. Em geral, a toxicidade aguda para as bactérias luminescentes e <i>D. magna</i> foi aumentada após a cloração, devido à formação dos SPOs.
Park et al. (2016). Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to <i>Daphnia magna</i>	THMs e AHAs	<i>Daphnia magna</i>	Cloração / Ozonização	Foram avaliadas 3 condições contendo: 1) o nível máximo de contaminante de SPOs regulamentado pela Qualidade de água da Coreia: 100 µg L ⁻¹ para THMs e para AHAs; 2) a concentração máxima de SPOs detectada no estudo: 15 µg L ⁻¹ para THMs e 12 µg L ⁻¹ para AHAs; 3) a concentração de SPOs produzida nas condições de desinfecção praticadas usando ozônio e cloro na ETE: 10 µg L ⁻¹ para THMs e 2 µg L ⁻¹ para AHAs. Para todas as condições não foi possível determinar a CE50 para a <i>Daphnia magna</i> .
Monteiro et al. (2014). Chemical and ecotoxicological assessments of water samples before and after being processed by a Water Treatment Plant	THM	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Daphnia magna</i>	Tratamento por ciclo completo e cloração	No monitoramento, não foram observados efeitos tóxicos em <i>P. subcapitata</i> e <i>D. magna</i> para a água bruta (CE50s > 100%). Mas houve respostas tóxicas em amostras após cloração, o que sugere que a formação de THM durante o processo também pode ter contribuído para a toxicidade em <i>Daphnia</i> .

Fonte: a autora (2018)

Fonte:

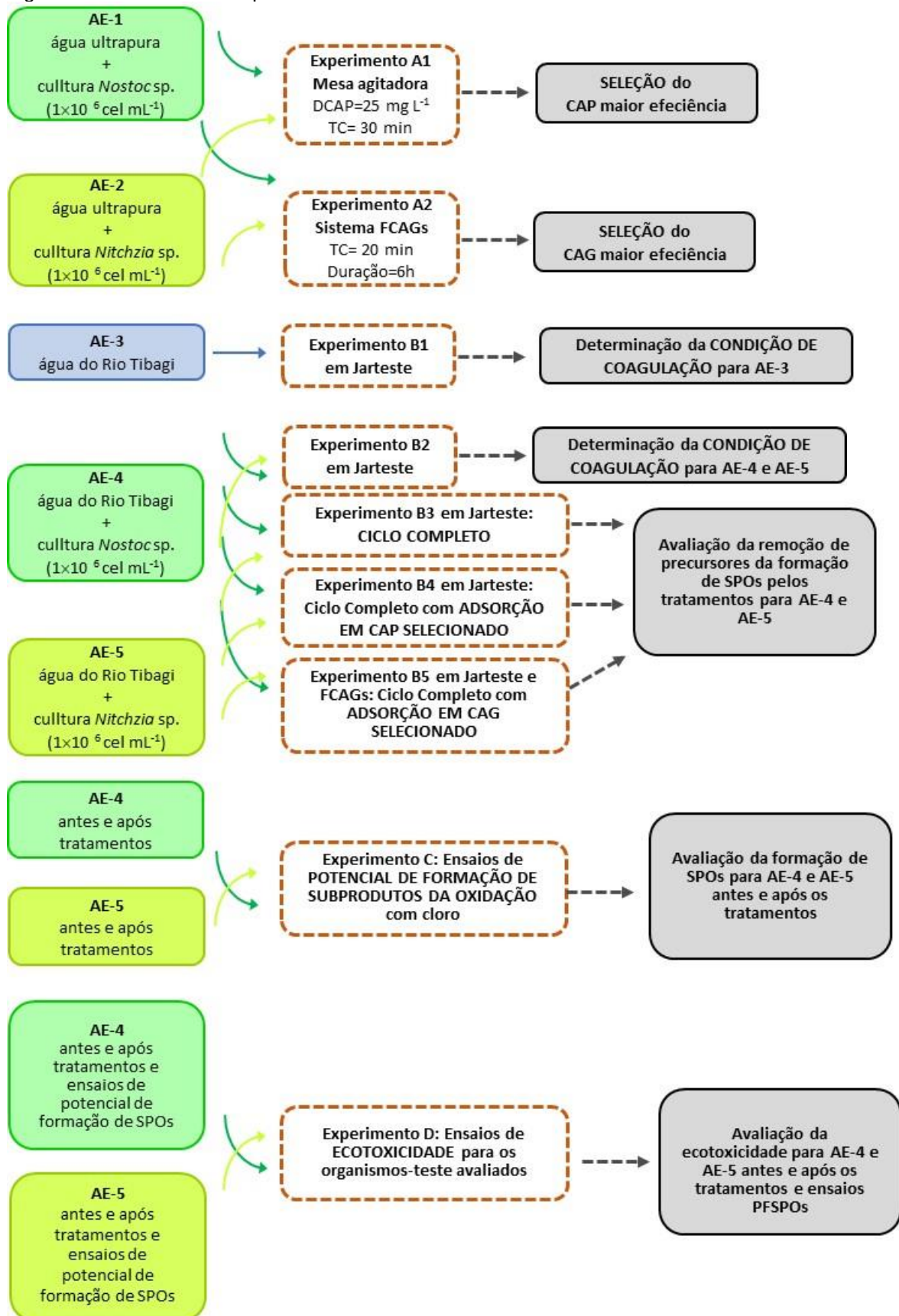
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a remoção de precursores da formação de subprodutos da oxidação com cloro pela técnica de tratamento por ciclo completo e adsorção em águas com *Nostoc* sp. e *Nitzschia* sp. e avaliação ecotoxicológica foram realizados experimentos no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina – UEL, representados no delineamento experimental da Figura 3.

O presente estudo dividiu-se em quatro fases experimentais:

Figura 3 - Delineamento experimental do trabalho



Fonte: a autora (2018)

4.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

Nos próximos tópicos, serão apresentados de forma detalhada, os métodos específicos diretamente relacionados ao tema da pesquisa.

4.2.1 Cepas de microalgas e condições experimentais

As cepas de *Nostoc* sp. e de *Nitzschia* sp. foram cedidas pela Profa. Dra. Inessa Lacativa Bagatini do depto. de Botânica da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. As culturas foram mantidas por meio de inoculações quinzenais em meio ASM-1 estéril (autoclavado a 121°C por 20 min) a 10% (v v⁻¹), em *Erlenmeyers* de 250 mL. Para o desenvolvimento das culturas, as cepas foram mantidas à temperatura de 25°C e iluminação de 35 $\mu\text{e m}^{-2} \text{s}^{-1}$, com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ e agitação manual diária. Para os experimentos, as cepas foram inoculadas em volumes maiores de meio, e mantidas à temperatura de 25°C, sob iluminação e aeração contínua por cerca de 30 dias, com a finalidade de obter-se uma densidade celular da ordem de 10⁷ cel mL⁻¹.

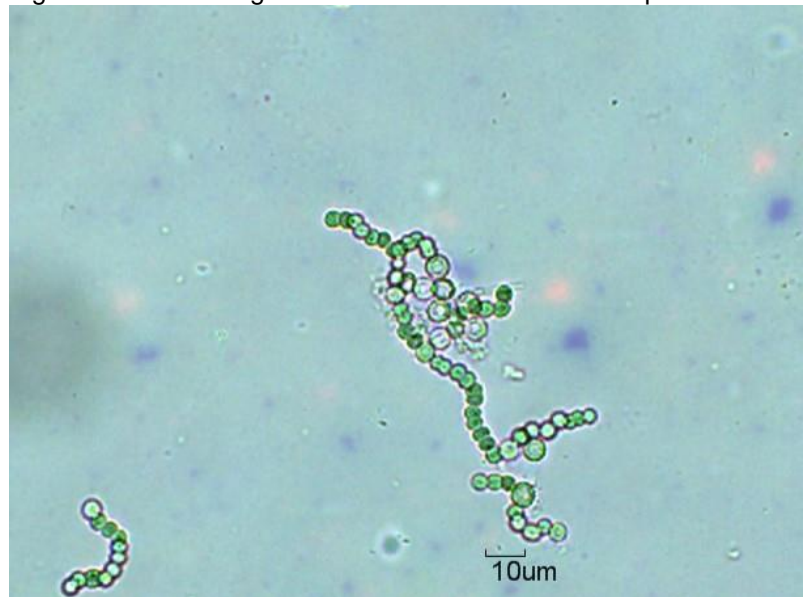
A Figura 4 apresenta o cultivo de *Nostoc* sp. para os ensaios em *Erlenmeyer* de 3 L. A Figura 5 apresenta a fotomicrografia da cepa *Nostoc* sp., podendo observar que a célula é composta por filamentos moniliformes.

Figura 4 - Cultura de *Nostoc* sp.



Fonte: A autora (2018)

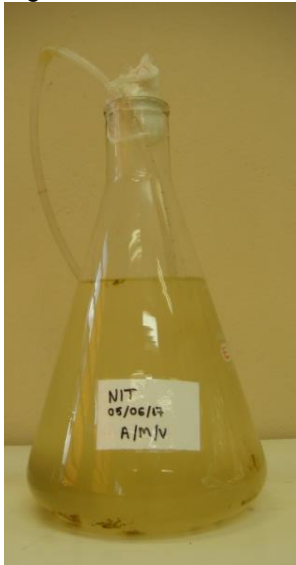
Figura 5 - Fotomicrografia de cianobactérias *Nostoc* sp.



A cultura de *Nitzschia* sp. (Figura 6) precisou de um volume maior de meio visando à inoculação das águas de estudo AE-2 e AE-5, visto que seu desenvolvimento foi mais lento em relação a cultura de *Nostoc* sp.

A Figura 7 apresenta a fotomicrografia da cepa *Nitzschia* sp, na qual observa-se que as células são maiores comparadas com a da cianobactéria. A cultura é composta por células solitárias, mas que podem formar colônias (WENGRAT et al., 2007).

Figura 6 - Cultura de *Nitzschia* sp.



Fonte: A autora (2018)

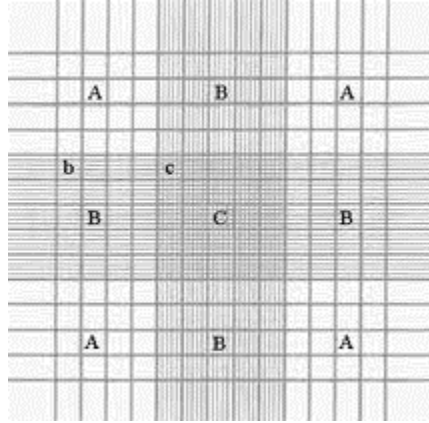
Figura 7 - Fotomicrografia de diatomáceas *Nitzschia* sp..



4.2.2 Densidade celular

A determinação da contagem celular de *Nostoc* sp. e de *Nitzschia* sp. foi realizada com uso do método 10200 F (APHA, AWWA, WEF, 2012) com adaptações, com alíquotas de 30 µL, em câmara de Neubauer. Para uniformizar a precisão de contagem efetuou-se diluições em água ultrapura até que se obtivesse entre 100 e 250 células para o quadrante C e de 100 a 400 células para os quadrantes A. Os quadrantes estão dispostos de acordo com a Figura 8

Figura 8 - Quadrantes da câmara de Neubauer



Fonte: Lucarini, Silva e Bianchi, 2004.

O número de células foi calculado de acordo com a Equação 2 para contagem no quadrante C e com a Equação 3 para contagem no quadrante A.

$$\text{Densidade Celular (cel mL}^{-1}\text{)} = \frac{n^{\circ} \text{ cel } c}{n^{\circ} \text{ quad } c} * 25 * 10000 * \text{dil} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

- n° cel. c. – número de células contadas (cel);
- n° quad. c. – número de quadrantes contados;
- dil. – diluição da amostra (mL);
- 25 – número total de quadrantes

$$\text{Densidade Celular (cel mL}^{-1}\text{)} = \frac{n^{\circ} \text{ cel } c}{4} * 10000 * \text{dil} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

- n° cel. c. – número de células contadas (cel);
- dil. – diluição da amostra (mL);

4.2.3 Clorofila-a

Para a clorofila-a utilizou-se o método espectrofotométrico 10200 H padronizado pela APHA, AWWA, WEF, (2012). Diferentes volumes de amostra foram filtradas, em função da densidade celular, em membrana de fibra de vidro (tipo GF/C, marca Macherey-Nagel), sob baixa iluminação. As membranas devidamente secas com o material retido, foram submetidas à extração em 7 mL de acetona 90%

a 4°C, por 24 horas. Em seguida, os extratos foram centrifugados (EV:025-SIMPLEX, EVLAB) a 1520 g por 20 min, para a remoção do material particulado e a leitura foi realizada com o sobrenadante e absorvância de 665 nm, descontando-se a interferência de particulados a 750 nm. A quantificação de clorofila-a foi realizada pela Equação 4:

$$\text{Clorofila - a } (\mu\text{g L}^{-1}) = 26,73 * (\text{abs}665 \text{ nm} - \text{abs}750 \text{ nm}) * \frac{v}{V * s} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

v – volume do solvente (mL);

V – Volume da amostra filtrada (L);

s – comprimento ótico da cubeta (cm);

26,73 – Coeficiente de absorção específica da clorofila-a em solução aquosa de acetona 90%.

4.2.4 Caracterização das águas de estudo antes e após experimento/ensaio

As amostras de água de estudo antes e após experimento/ensaio foram caracterizadas pelos parâmetros e métodos apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de caracterização das águas de estudo antes e após experimento/ensaio

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)
Temperatura (°C)	-	Termômetro de Hg	-
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	4500-O G	Eletrodo de luminescência	Oxímetro: Hach HQ 30d
pH	4500 B	Potenciométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: IKA
Condutividade elétrica (μS cm ⁻¹)	2510 B	Método eletrométrico	Condutivímetro: Digimed DM-3P
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B	Titulação potenciométrica	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM
Dureza (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	2340 C	Titulação	Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM
Turbidez (uT)	2130 B	Nefelométrico	Turbidímetro 2100Q
Cor aparente (uH)	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Cor verdadeira (uH)	2120 C	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	2540 C	Gravimétrico	Mufla Marconi MA 385/3
Alumínio (mg L ⁻¹)	3500	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Nitrogênio total (mg N L ⁻¹)	4500-Norg B	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Cloro livre (mg L ⁻¹)	4500 CL	Espectrofotométrico Colorímetro DR890	Espectrofotômetro MN
Densidade cianobactérias ^(*) (cel mL ⁻¹)	10200 F	Contagem celular Neubauer	Microscópio óptico
Clorofila-a ^(*) (μg L ⁻¹)	10200 H	Espectrofotométrico com extração em acetona 90%	Espectrofotômetro MN Nanocolor VIS
Absorbância 254 nm ^(*) (cm ⁻¹)	5910	Espectrofotométrico	Cary 60 UVvis
Carbono Orgânico Dissolvido – COD ^(*) (mg L ⁻¹)	5310 B	Combustão a alta temperatura – filtrado em membrana 1,2 μm	Analisador de COT e N: Vario TOC Select / Elementar
Total Ácidos haloacéticos - TAHA (μg L ⁻¹)	-	EPA 552	UPLC
Total Trihalometanos – TTHM (μg L ⁻¹)	-	EPA 551	CG/MS

Fonte: a autora (2018).

(*) : Parâmetros indiretos de medida dos precursores da formação de SPOs

4.3 FASE EXPERIMENTAL A – SELEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP E DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG

Diversos CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional foram previamente amostrados e caracterizados por Pozzetti (2014) quanto às suas origens, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas (número de iodo – NI, índice de fenol – IF, índice de azul de metileno – IAM), e foram caracterizados pelos índices 1 a 14 (CAPs) e 1 a 7 (CAGs), conforme disposto nas Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11 - 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	Ossos	-	4	16
13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133

^(*)CAPs importados
Fonte: Pozzetti (2014)

Tabela 12 - 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	Ossos	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: Pozzetti (2014)

É possível observar que dentre os CAPs de fabricação nacional que a forma de ativação foi por processos físicos e de origem vegetal, exceto o CAP 12. Os CAPs

nacionais são de origem vegetal ou mineral. Todos os CAPs importados são de origem mineral e foram ativados por processos químicos.

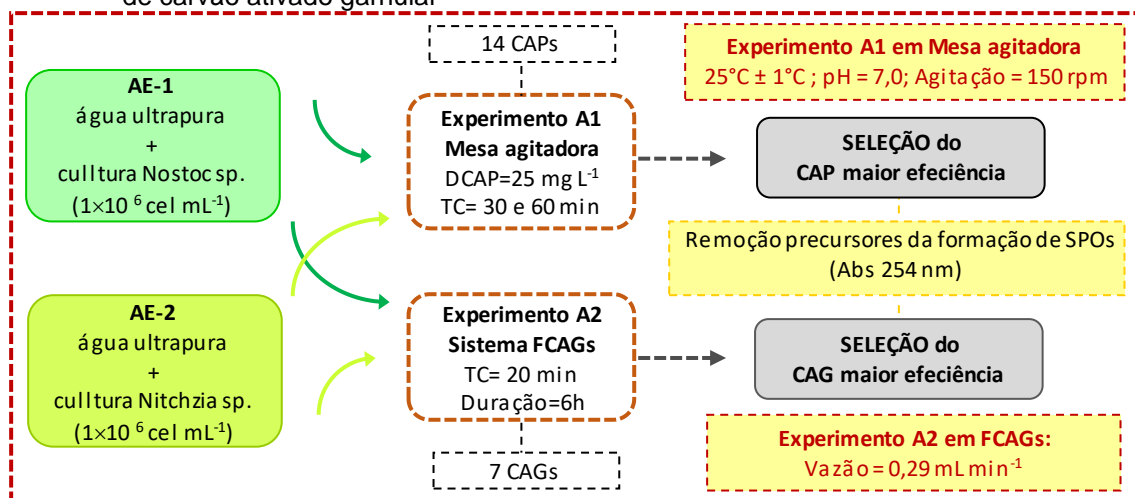
Em relação aos CAGs, foram utilizados 7 CAGs dos quais 6 são de produção nacional, e apenas 1 é importado. Assim como os CAPs, os nacionais são de origem vegetal e animal, provenientes do endocarpo de coco e osso (ativação física) e apenas o CAG importado possui origem mineral (ativação química).

Segundo a NBR 11834/1991, os carvões a serem utilizados em ETAs devem possuir NI mínimo de 600 mg g^{-1} e IF máximo de $2,5 \text{ g L}^{-1}$. Por esse motivo, os CAPs 12, 13 e o CAG3 não são adequados para aplicação no tratamento de águas para abastecimento.

Segundo Warhurst et al. (1997) e El-Hendawy et al. (2001), o NI está relacionado à microporosidade do carvão ativado, visto que requer poros com abertura inferior a 1 nm, enquanto o IAM está relacionado à mesoporosidade, pois requer poros com abertura próxima a 2 nm. Considerando a matéria orgânica proveniente de microalgas, contendo células e metabólitos, não há uma definição sobre o tamanho/massa molecular dos mesmos, podendo variar desde micro a macromoléculas, o que pode dificultar a pré-seleção em função dos índices de caracterização. Desta forma, faz-se necessária neste caso, a realização de experimentos para seleção de CAPs e CAGs.

O delineamento da Fase experimental A referente à seleção do carvão ativado pulverizado – CAP e de carvão ativado granular é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Delineamento da Fase experimental A: Seleção do carvão ativado pulverizado – CAP e de carvão ativado granular



Fonte: a autora (2018).

4.3.1 Experimento A1: Seleção do carvão ativado pulverizado - CAP

Para seleção do CAP de maior eficiência em relação à remoção de precursores da formação de SPOs foi realizado o Experimento A1, em escala de bancada e mesa agitadora, utilizando-se as águas de estudo AE-1 e AE-2 com três congelamentos e descongelamentos com a finalidade da liberação de metabólitos secundários, preparadas com água ultrapura e adição de cultura de *Nostoc* sp. e *Nitzschia* sp., respectivamente, de forma a resultar em densidade celular da ordem de 10^6 cel mL⁻¹, pois estudos de Kuroda, Paschoalato e Di Bernardo (2007) verificaram que densidades celulares acima de $5,5 \times 10^5$ cel mL⁻¹, formavam concentrações de SPOs acima do VMP da Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX para TAHA e TTHM.

A dosagem adotada de CAP foi de 25 mg L⁻¹, considerando dados obtidos por Francisco (2016) e que dosagens superiores a esta poderiam adsorver a matéria orgânica, dificultando ou mesmo impossibilitando a seleção do CAP de maior eficiência.

Para dosagem, as suspensões de CAPs foram preparadas a partir da adição das massas de CAPs, previamente secas em estufa a 103°C por 24 h, em tampão fosfato de Sorensen (pH = 7,0), conforme Morita e Assumpção (2009), a fim de evitar alterações significativas nos valores de pH e influenciar na eficiência do processo de adsorção, comprometendo a seleção do CAP.

Foram avaliados 14 CAPs, dos quais 11 são de produção nacional e 3 são importados. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada, em frascos de vidro com volume reacional de 30 mL, sob agitação de 150 rpm, temperatura de 25 °C ± 1 °C em mesa agitadora com controle de temperatura e iluminação (NT 214, Nova Técnica).

Foi coletado um volume de 4 mL e filtrado em membrana GF/C de 1,2 µm para a análise da absorbância em comprimento de onda de 254 nm, para avaliar a remoção da matéria orgânica pela adsorção em CAP. A seleção do CAP de maior eficiência foi realizada em função das amostras que apresentaram os menores residuais de absorbância 254 nm nos tempos de contato de 30 e 60 minutos.

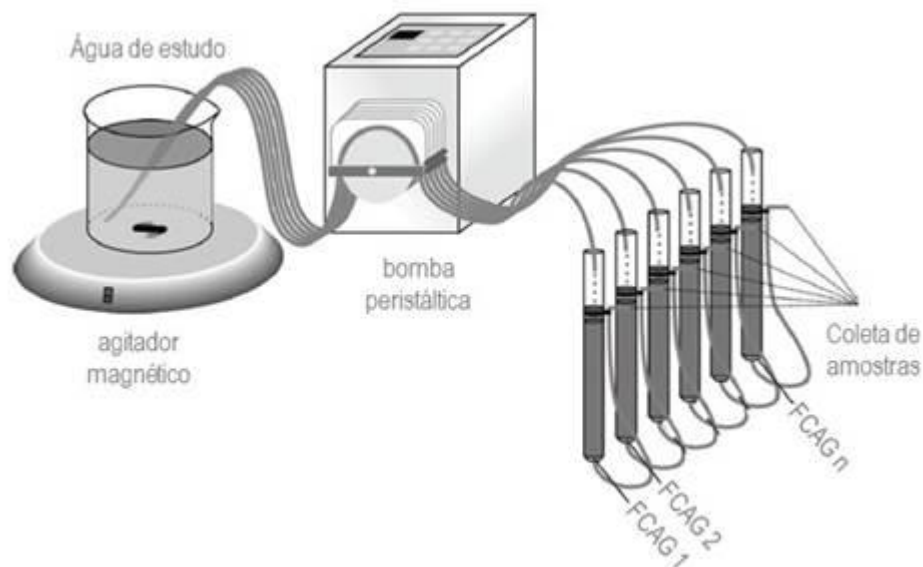
4.3.2 Experimento A2: Seleção do carvão ativado granular – CAG

Para seleção do CAG de maior eficiência em relação à remoção de precursores da formação de SPOs foi realizado o Experimento A2, em escala de bancada e filtros com CAG – FCAGs, utilizando-se as águas de estudo AE-1 e AE-2, preparadas com água ultrapura e adição de cultura de *Nostoc* sp. e *Nitzschia* sp., respectivamente, de forma a resultar em densidade celular da ordem de 10^6 cel mL⁻¹. Para seleção do CAG de maior eficiência, foram realizados experimentos, em escala de bancada..

Os CAGs foram previamente secos em estufa a 103°C por 24 h, pesados e colocados em béqueres de 500 mL imersos em água ultrapura sob agitação de 150 rpm em mesa agitadora por 24 h, a fim de saturar os poros de adsorção.

O experimento foi realizado com escoamento contínuo (KAWAHIGASHI et al., 2014) e duração de 6 hs como ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo e escala de bancada



Fonte: Kawahigashi et al., 2014.

O sistema de adsorção em CAG foi composto por:

- Dois béqueres com capacidade volumétrica de 3 L para o acondicionamento da efluente produzido após o tratamento por ciclo completo, disposto sobre um agitador magnético para manter a homogeneidade do mesmo durante o ensaio;

- Uma bomba peristáltica (ISM947C, Ismatec) de 12 canais e uma bomba peristáltica de 4 canais para alimentação simultânea, contínua e independente dos 7 filtros, por meio de mangueiras (com diâmetro interno – DI de 1,14 mm);
- 7 Filtros de carvão ativado granular – FCAGs cada qual contendo corpo em acrílico transparente de 18 mm de diâmetro, 40 cm de altura de areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de 5 cm de CAG devidamente compactados.

A bomba peristáltica foi previamente regulada e aferida para conduzir simultaneamente uma vazão constante de $0,29 \text{ mL min}^{-1}$ para o topo de cada um dos FCAG, resultando em um tempo de contato de 20 minutos.

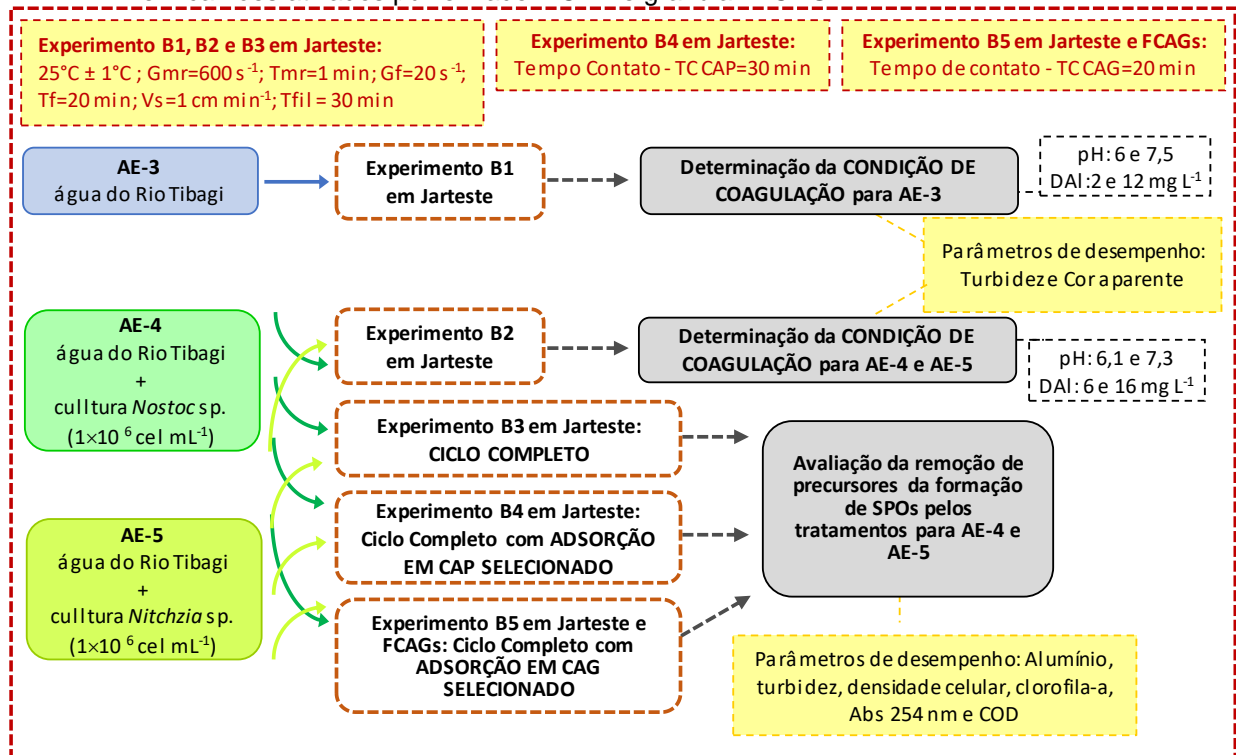
Para selecionar o CAG de maior eficiência para adsorção de matéria orgânica foram coletadas para todos os FCAGs, durante o experimento, alíquotas de 5 mL nos tempos de 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 min e filtrado em membrana GF/C de $1,2 \mu\text{m}$ para a análise da absorbância em comprimento de onda de 254 nm, para avaliar a remoção da matéria orgânica pela adsorção em CAG. A seleção do CAG de maior eficiência foi realizada em função das amostras que apresentaram os menores residuais de absorbância 254 nm ao longo do experimento.

4.4 FASE EXPERIMENTAL B – TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO – CAP E GRANULAR – CAG

Após a seleção do CAP e do CAG, foi realizada uma única coleta de 300 L de água do rio Tibagi - água base no mês de agosto de 2017, utilizada em todos os experimentos de tratabilidade. Esta coleta foi realizada na captação de água bruta da ETA Tibagi, na cidade de Londrina, e a água foi transferida para um reservatório de polietileno com tampa e capacidade volumétrica de 500 L. A água ficou armazenada por cerca de uma semana com a realização de análises de pH para garantir que não houve mudanças significativas na qualidade da água.

A Fase Experimental B está relacionada aos experimentos B1 a B5, conforme o delineamento apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Delineamento Fase Experimental B: Tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvões ativado pulverizado – CAP e granular – CAG



Fonte: a autora (2018).

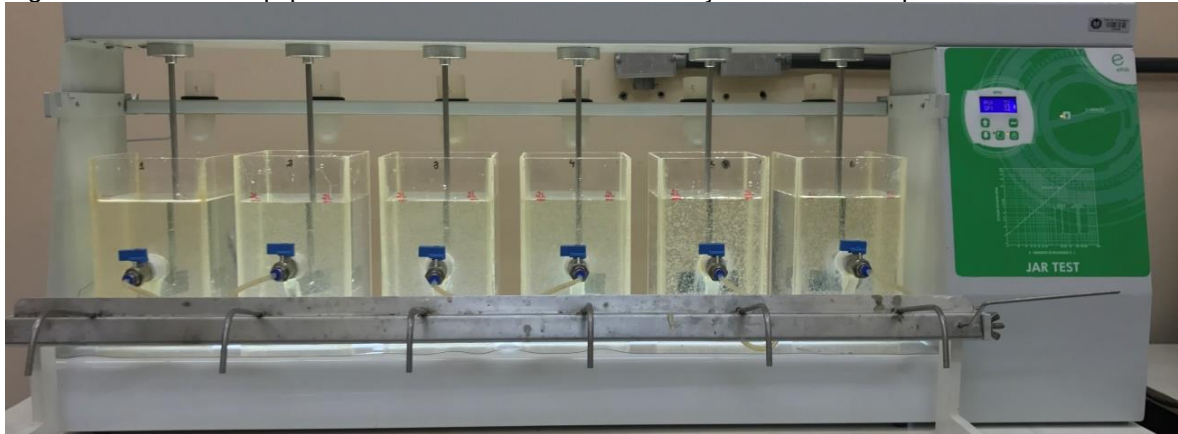
4.4.1 Experimento B1: Determinação das condições de coagulação para AE-3

No Experimento B1 realizado para determinação das condições de coagulação foi utilizada a água bruta do Rio Tibagi – AE-3, caracterizada de acordo com o item 4.2.4.

Com o propósito de obter a condição de coagulação química mais adequada para a água de estudo AE-3, foi elaborado o diagrama de coagulação, utilizando o coagulante comercial cloreto de polialumínio - PAC. Foram realizados ensaios em escala de bancada, em jarreste (218-6LDBE, Nova Ética), simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação - CFS.

O jarreste (Figura 12) é composto de 6 jarros de acrílico transparente de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação (até $600\text{ rpm} \pm 2\%$), o que confere gradiente de velocidade de até 1200 s^{-1} , dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta simultânea de água nos 6 jarros.

Figura 12 - Foto do equipamento Jarteste durante a realização dos ensaios por CFS



Fonte: Melo (2017)

Considerando dados da literatura (FONSECA, 2014; FRANCISCO, 2016) e condições de aplicação em escala real, os parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 em Jarteste

Tempo de mistura rápida - T_{mr}	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida - G_{mr}	600 s^{-1}
Tempo de floculação - T_f	20 min
Gradiente de velocidade média da floculação	20 s^{-1}
Velocidade de sedimentação	$1,0 \text{ cm min}^{-1}$

Fonte: Fonseca (2014) e Francisco (2016).

Foram utilizadas as dosagens de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mg L^{-1} de Al para valores de pH entre 6,0 e 7,5, empregando-se os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio: com massa específica = $1,013 \text{ kg L}^{-1}$ como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico: com concentração de 36,5% e massa específica = $1,180 \text{ kg L}^{-1}$ como acidificante;
- Solução comercial de hidróxi-cloreto de polialumínio - PAC líquido: com 10,54% (m/m) de Al_2O_3 , massa específica = $1,268 \text{ kg L}^{-1}$, como coagulante.

Considerando que as ETAs utilizam comumente em sua rotina de operação dados de turbidez e cor para monitoramento das condições de tratamento, devido à simplicidade de medida, a determinação das condições de coagulação neste trabalho foi realizada por meio da elaboração do diagrama de coagulação

considerando os mesmos parâmetros para as amostras de sobrenadante correspondentes às velocidades de sedimentação de 1 cm min^{-1} .

4.4.2 Experimento B2: Determinação das condições de coagulação para AE-4 e AE-5

As águas de estudo utilizadas no Experimento B2, denominadas AE-4 e AE-5, foram preparadas a partir da AE-3 com adição de culturas de *Nostoc* sp. e *Nitzschia* sp., respectivamente, de forma a resultar em densidade celular da ordem de 10^6 cel mL^{-1} , condição considerada representativa de um ambiente aquático eutrofizado. Foram preparados 60 L de cada água de estudo e acondicionadas em tanque plástico, em temperatura ambiente e utilizada no período máximo de uma semana.

Os experimentos foram realizados em escala de bancada e equipamento Jarteste, seguindo os procedimentos descritos no item 4.4.1 do Experimento B1, com exceção das dosagens que foram de 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; e 16,0 mg L^{-1} de Al.

4.4.3 Experimento B3: Tratamento por ciclo completo

Após a seleção da condição de coagulação para AE-4 com *Nostoc* sp. e AE-5 com *Nitzschia* sp., foi realizado o Experimento B3 em escala de bancada e equipamento Jarteste, seguindo os procedimentos descritos no tópico 4.4.1 do Experimento B1, para simulação do tratamento por ciclo completo composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia.

O sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs (Figura 13) foi constituído por seis filtros, cada um contendo corpo em acrílico transparente de 19 mm de diâmetro, 40 cm de altura e areia aderida na parede interna, de modo a evitar formação de correntes preferenciais durante a filtração. A cota de saída de água filtrada foi posicionada, aproximadamente, 1 cm acima do topo da camada de areia com espessura de 15 cm devidamente compactada. A taxa de filtração utilizada em todos os experimentos foi da ordem de $180 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e o tempo de filtração – T_{fil} foi de 30 minutos.

De acordo com estudo realizado por Kuroda, de Paula e Di Bernardo (2002), optou-se neste trabalho pelo uso de areia com faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo – D10 de 0,62 mm, a fim de possibilitar que a variação das condições de coagulação fosse refletida na qualidade dos efluentes produzidos em relação aos parâmetros de desempenho analisados.

Figura 13 - Sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs acoplados ao Jarteste



Fonte: Melo (2017)

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo para águas contendo células de *Nostoc* sp. – AE-4 e de *Nitzschia* sp. – AE-5, em relação à remoção de precursores da formação de SPOs, foram coletadas amostras após a filtração, para caracterização em relação aos parâmetros de desempenho: alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD.

4.4.4 Experimento B4: Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP

Após a seleção do CAP de maior eficiência de adsorção em relação à remoção de precursores da formação de SPOs, foi realizado o Experimento B4, em escala de bancada e Jar teste, simulando as etapas de coagulação associada à adsorção em

CAP, floculação, sedimentação e filtração em areia. Os parâmetros operacionais do Jarreste e do sistema de filtração de areia utilizados, bem como os de desempenho foram os mesmos descritos no tópico 4.4.3 do Experimento B3.

Optou-se pela aplicação da dosagem de CAP selecionado de 50 mg L^{-1} , ou seja, o dobro da dosagem utilizada no Experimento A1 de seleção de CAP, considerando a dosagem requerida no estudo realizado por Francisco (2016) com células de *Microcystis* na ordem de 10^5 cel mL^{-1} e microcistinas da ordem de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o tempo de 30 min

No Experimento B4 foi avaliada a adição do CAP selecionado, 1 min após coagulação e sem ajuste de pH, mantendo desta forma, o carvão em contato com os precursores da formação de SPOs até a etapa de sedimentação, totalizando em tempo estimado de contato de 30 min.

4.4.5 Experimento B5: Ciclo completo seguido da adsorção em CAG

Após a seleção do CAG de maior eficiência de adsorção em relação à remoção de precursores da formação de SPOs, foi realizado o Experimento B5, em escala de bancada, utilizando o sistema de filtração de FCAGs, as águas de estudo AE-4 e AE-5 após tratamento por ciclo completo do Experimento B3, e os mesmos parâmetros operacionais descritos no item 4.3.2 do Experimento A2.

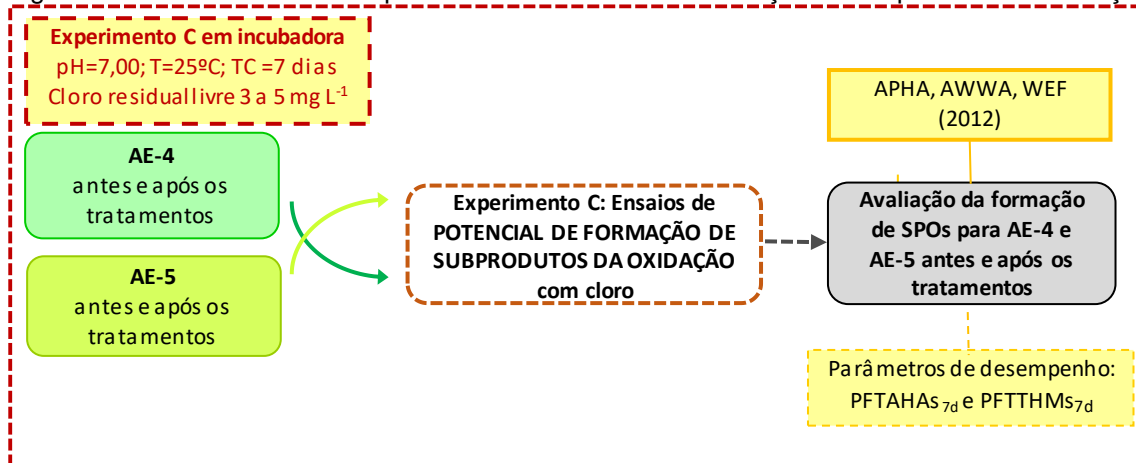
Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo seguido da adsorção em CAG, as amostras passaram a ser coletadas após 20 min do início da alimentação de forma acumulativa e foram caracterizadas para os mesmos parâmetros de desempenho descritos no item 4.4.3 do Experimento B3.

4.5 FASE EXPERIMENTAL C – POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO - PFSPoS

Os ensaios de potencial de formação de subprodutos da oxidação – PFSPoS com cloro foram realizados de acordo com o Standard Methods 5710 A e B (APHA, AWWA, WEF, 2012) com adaptações para o tempo de contato de 7 dias.

A Figura 14 apresenta o Delineamento do Experimento C: Potencial de formação de subprodutos da oxidação.

Figura 14 - Delineamento do Experimento C: Potencial de formação de subprodutos da oxidação

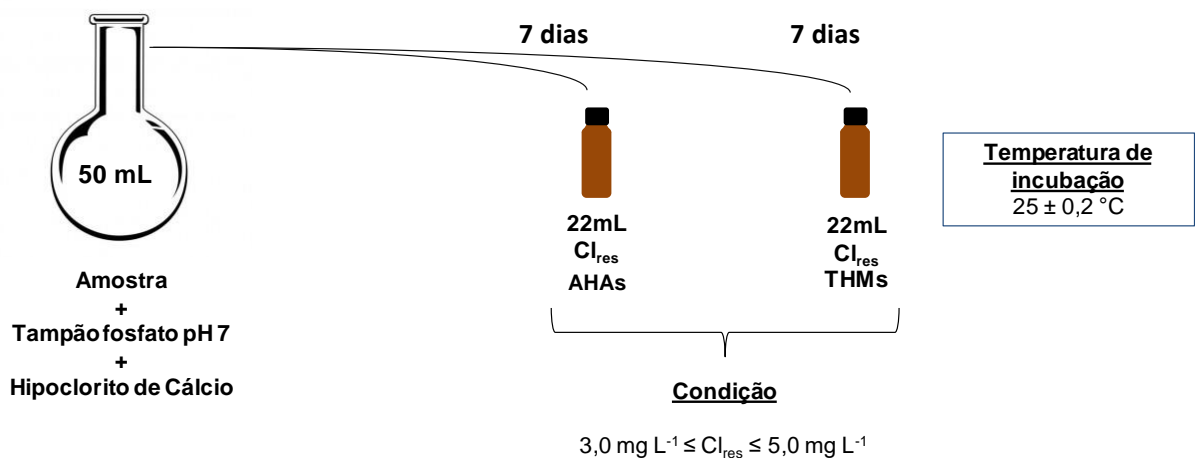


Fonte: a autora (2018).

De acordo com o referido método as águas de estudo AE-4 e AE-5 antes e após os tratamentos propostos nos Experimentos B3, B4 e B5 foram submetidas a várias dosagens de cloro (hipoclorito de cálcio) em pH 7,0 (corrigido por meio da adição de tampão fosfato a 2%) e mantidas no escuro à temperatura de 25 °C, a fim de maximizar a formação de SPOs e as respectivas amostras.

Após cada dosagem de cloro, as amostras foram agitadas manualmente e imediatamente acondicionadas evitando-se a formação de bolhas e preenchendo-se totalmente os frascos âmbar de 22 mL, fechados com tampa de pressão e tampa roscável, destinada à medida do residual de cloro livre e à determinação do PFSSPOs no tempo de 7 dias (Figura 15).

Figura 15 - Esquema do ensaios de PFSSPOs



Fonte: a autora (2018).

Segundo o método as amostras selecionadas devem apresentar, sob as condições já descritas, residuais de cloro livre entre 3 e 5 mg L⁻¹ após o tempo de contato previsto de 7 dias. Foram realizados ensaios preliminares para determinar as dosagens testadas nas condições experimentais empregadas relacionadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições experimentais empregadas para determinação do potencial de formação dos subprodutos organohalogenados – PFSPsOs

Amostras de água	AE-4	CC	CC+ CAP	CC+C AG	AE-5	CC	CC+ CAP	CC+CA G
Dosagem de cloro (mg L ⁻¹)	25;27;29;31;33	5;7;9 e 11			25;27;29;31;33	5;7;9 e 11		
Volume de amostra (mL)	50							
Temperatura (°C)	25 ± 0,2							
Volume de tampão pH 7,0 (mL)	1							
Tempo de contato (dia)	7							
Descolorante	Ácido ascórbico							

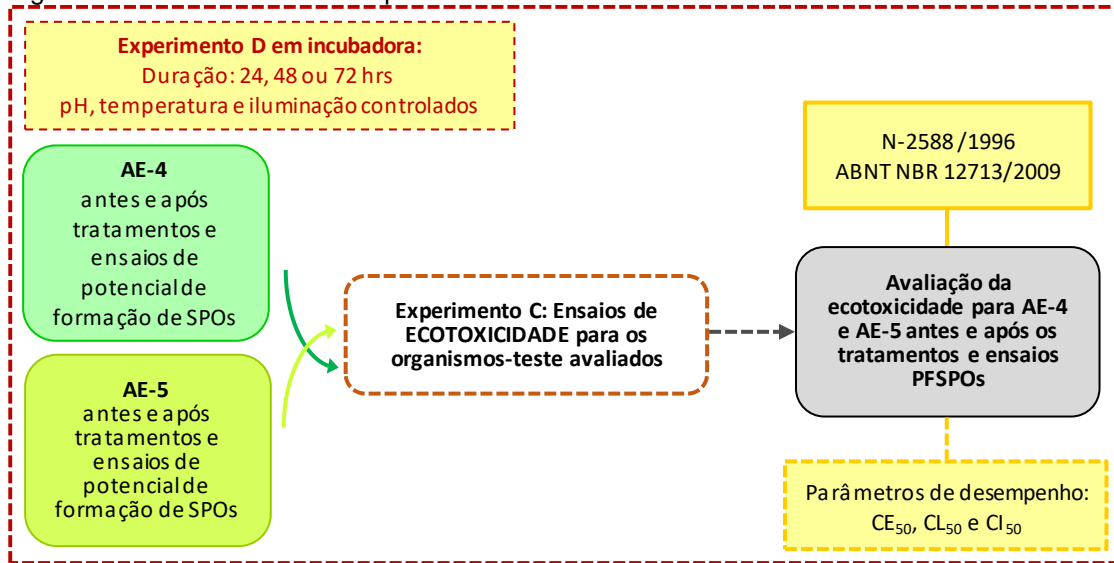
Fonte: a autora (2018)

As análises de trihalometanos e ácidos haloacéticos foram realizadas por Cromatografia gasosa com detector de massas – GCMS e Cromatografia Líquida de Ultraeficiência com detector de massas – UPLCMS sem extração prévia, em laboratório especializado de prestação de serviços.

4.6 FASE EXPERIMENTAL D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Foram realizados ensaios crônicos de inibição de ecotoxicidade em *Pseudokirchneriella subcapitata* e ensaios agudos em *Artemia salina* e *Daphnia magna*. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com a AE-4 e AE-5, e as amostras produzidas em cada tratamento proposto e amostras submetidas aos ensaios de PFSPsOs como ilustrado no delineamento da Figura 16. As amostras foram mantidas a 4 °C até a realização dos ensaios.

Figura 16 - Delineamento do Experimento D: Ensaios de ecotoxicidade



Fonte: a autora (2018).

Os organismos-teste utilizados para os ensaios de ecotoxicidade foram: *A. salina* (Petrobrás N-2588/1996-adaptado), *D. magna* (ABNT, 2009) e *P. subcapitata* (ABNT, 2011) e são ilustrados na Figura 17.

Figura 17 - Organismos-teste utilizados para a realização dos ensaios de ecotoxicidade



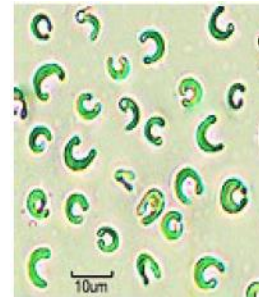
Artemia salina

Fonte: Batista (2016)



Daphnia magna

Fonte: Pozzetti (2014)



Pseudokirchneriella subcapitata

4.6.1 Ensaios preliminares de ecotoxicidade

Foram realizados ensaios preliminares com os organismos-teste para verificar a quantidade de meio necessária para a sobrevivência dos organismos nos tempos de exposição de 24 e 48 h.

4.6.2 *Artemia salina*

4.6.2.1 Ensaios de ecotoxicidade em *A. salina*

Os ovos de *A. 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 de 25° a 30° 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 *A.salina*, por fototropismo, após impedimento de passagem de luz em um dos compartimentos com papel alumínio.

A solução salina para eclosão dos ovos de *A. salina* foi preparada com os compostos relacionados na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição do meio solução salina artificial para *A. salina*

Substância química	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 foram realizados em tubos de ensaio de 13 mL em triplicata para cada uma das concentrações das amostras da AE-4 e AE-5 limitados a 94%, controles negativo e positivo para um volume total de 5 mL de amostra em cada tubo. O controle negativo foi realizado com a solução salina e o controle positivo, com solução de dicromato de potássio em meio salino com concentração de 0,2 g L⁻¹. Nos controles negativo e positivo, o número de organismos mortos e vivos, respectivamente, não poderia ultrapassar 10% do total.

Após o preparo dos tubos com as concentrações a serem testadas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada, colocou-se de 9 a 12 náuplios de *A. salina* por tubo, e estes foram mantidos sob iluminação à temperatura de 25° a 30° C por 24 e 48h.

Após os tempos de exposição, o número de organismos vivos e mortos em cada tubo foi quantificado para determinação da concentração da amostra que

causou mortalidade de 50% dos organismos após exposição de 24 h – CL_{5024h} e 48h – CL_{5048h} . A CL_{50} 24h e CL_{50} 48h foi obtida por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95%. O ensaio é validado quando a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resultou em valor inferior a 10% (PETROBRAS, 1996).

4.6.3 *Daphnia magna*

4.6.3.1 Manutenção e cultivo de *D. magna*

A cepa de *D. magna* foi mantida à temperatura controlada de 23°C, iluminação de $35 \mu E m^{-2} s^{-1}$ e fotoperíodo de $16 h d^{-1}$ em incubadora BOD (Tecnal – TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo normas padronizadas (ABNT, 2009) em meio m4 com adição de soluções específicas para atender às seguintes características: pH 7,6 – 8,0 e dureza entre 175 a 225 mg $CaCO_3 L^{-1}$, 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. 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 vidro com diâmetro adequado e ponta arredondada, mantendo os organismos na proporção de 40 org L^{-1} . A Tabela 16 apresenta a composição do meio M4 para *D. magna*.

Tabela 16 - Composição do meio M4 para cultivo e diluição das amostras de *D. magna*.

Solução estoque	Substâncias	Concentração (g L ⁻¹)
1	CaCl ₂ .2H ₂ O	73,52
2	MgSO ₄ .7H ₂ O	123,3
3	KCl	5,8
4	NaHCO ₃	64,8
5	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
6	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
7	Na ₂ SiO ₃	0,021465
8	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1991
	Na ₂ EDTA.2H ₂ O	0,500
9	KH ₂ PO ₄ .4H ₂ O	0,286
	K ₂ HPO ₄	0,368
10	Hidrocloreto de tiamina	0,750
	Cianocobalamina (B12)	0,01
	Biotina	0,075

Fonte: ABNT (2009)

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algácea de *P. subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de 3×10^5 cel mL⁻¹ org L⁻¹ e alimento composto constituído de levedura (fermento biológico seco dissolvido em água deionizada) e ração de peixe Tetramim fermentada (na proporção de 1:1) para uma concentração de 1 mL L⁻¹.

4.6.3.2 Ensaios de ecotoxicidade em *D. magna*

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *D. magna* consistiram na exposição de 5 neonatas com idade entre 2 e 26 h, obtidas a partir de fêmea com idade entre 10 a 60 dias, para diferentes diluições das amostras em meio 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 23° C, sem iluminação e sem alimentação. No início foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, oxigênio dissolvido - OD e ao final dos testes pH

e OD a fim de garantir as mínimas condições de sobrevivência (pH entre 5,0 e 9,0 e OD não pode ser inferior a 3 mg L^{-1})

Após os períodos de exposição de 24h e 48h foi realizada a contagem dos organismos imóveis e mortos em estereoscópio (Motic - SMZ140 FBLED) e seus resultados foram expressos como concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% da população exposta após 24 h – CE_{5024h} e 48 h – CE_{5048h} obtidas por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber com intervalo de confiança de 95% (Hamilton *et al.* 1977). O ensaio é validado quando a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resulta em valor inferior a 10% (ABNT, 2010).

4.6.4 *Pseudokirchneriella subcapitata*

4.6.4.1 Manutenção e cultivo de *P. subcapitata*

A cepa de *P. subcapitata* foi mantida por inoculações quinzenais ($10\% \text{ v v}^{-1}$) sob o bico de Bunsen em meio ASM-1 estéril, autoclavado a 121° C durante 20 minutos. A Tabela 17 apresenta o meio ASM-1 utilizado como meio de cultivo e diluição para *P. subcapitata*.

Tabela 17 - Composição do meio de cultivo e diluição (ASM-1)

Solução estoque	Substância química	Peso (g) para 100 L
A Vol completo = 2000 mL	NaNO_3	17,0
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,1
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,9
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,9
B Vol completo = 200 mL	K_2HPO_4 ou	1,74
	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,28
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou	3,56
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,66
C Vol completo = 10 mL	H_3BO_3	0,248
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,139
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,108
	ZnCl_2	0,0335
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0019
	CuCl ou $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,00014 0,00013
D Vol completo = 40 mL	$\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$	0,744

*Para 1 L de ASM-1: 20 mL de A + 2 mL de B + 0,1 mL de C + 0,4 mL D

Fonte: Batista (2016).

A cultura foi mantida à temperatura controlada de 25° C e iluminação de 35 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 16 h d^{-1} em incubadora BOD (Tecnal – TE371) e agitação diária ou aeração contínua.

4.6.4.2 Ensaio de ecotoxicidade em *P. subcapitata*

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *P. subcapitata* consistiram na exposição de uma concentração celular algácea entre 10^4 e 10^5 células mL^{-1} , essa cultura deve ser iniciada de 3 a 7 dias antes do ensaio. As amostras foram diluídas em água ultrapura e meio ASM-1. Para cada concentração de amostra foram feitas 3 replicatas, cada uma com 2,5 mL da amostra diluída colocadas em frascos de vidro de 5 mL, onde populações estimadas de *P. subcapitata* da ordem de 1×10^5 cel mL^{-1} foram expostas. Estes frascos permaneceram vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua por 72 h e a uma temperatura de 25°C em shaker (Nova Ética) com velocidade de agitação de 150rpm.

A validade dos ensaios está condicionada aos seguintes fatores: o coeficiente de variação do controle, em quintuplicata, com tempo de exposição igual a 72 horas, não pode exceder a 20%; e o aumento da biomassa algácea média no controle deve ser de no mínimo 16 vezes superior à biomassa inicial (ABNT, 2011)

Após este período, foi avaliada a ecotoxicidade por meio da porcentagem de inibição da multiplicação celular algácea realizando a contagem dessas células em microscópio óptico (Motic-BA210) e câmara de Neubauer. Os resultados foram tratados pelo programa estatístico Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95% e expressos em $\text{Cl}_{5072\text{h}}$ - concentração de inibição da multiplicação das células algáceas a 50% dos organismos após 72 h de exposição (ABNT,2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

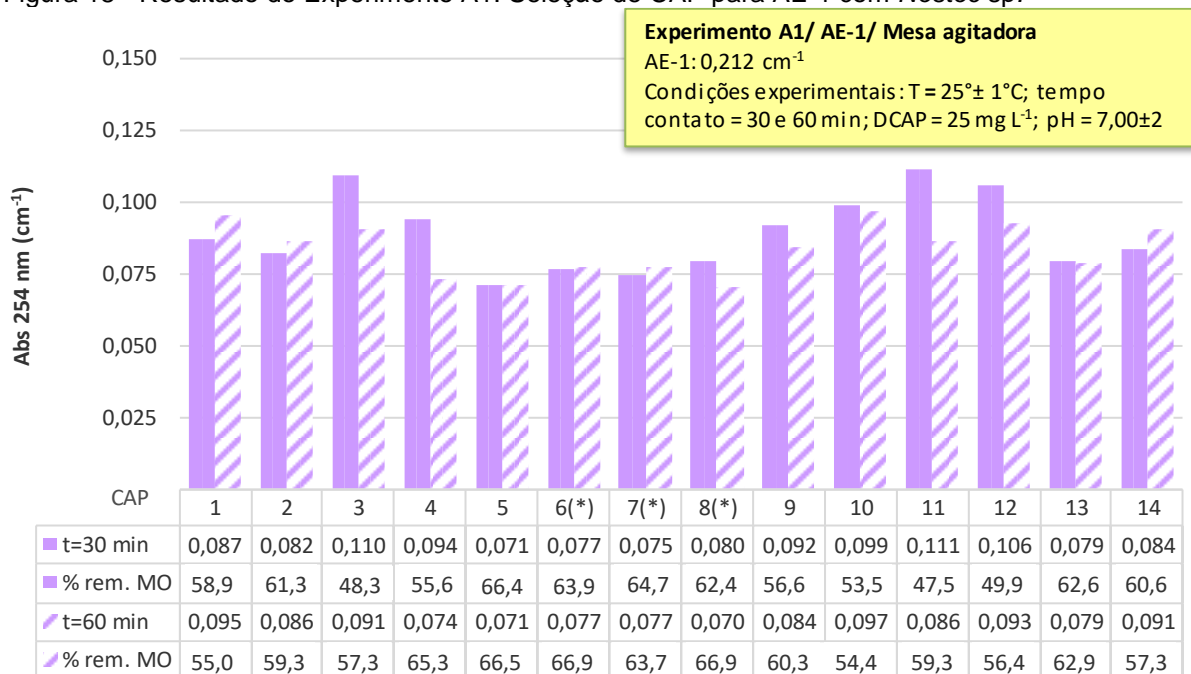
5.1 FASE EXPERIMENTAL A – SELEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP E CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG

A Fase Experimental A compreendeu os experimentos de seleção de CAP - Fase Experimental A1 e de CAG - Fase Experimental A2, utilizando-se as águas de estudo AE-1 e AE-2, considerando a eficiência em relação à remoção de precursores da formação de SPOs.

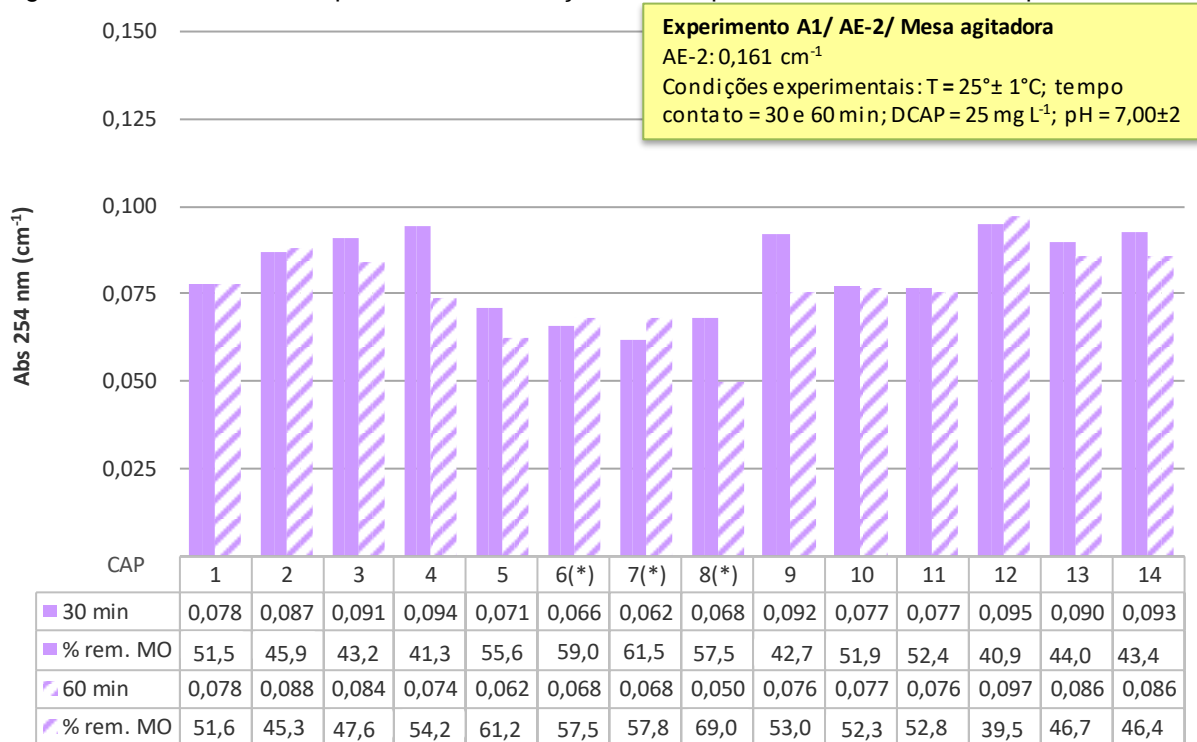
5.1.1 Experimento A1: Seleção do carvão ativado pulverizado - CAP

No Experimento A1 com a AE-1, a densidade resultou em $1,05 \times 10^6$ cel mL⁻¹ de *Nostoc sp.*. Já no Experimento A1 utilizando a AE-2, a densidade resultou em $1,01 \times 10^6$ cel mL⁻¹ de *Nitzschia sp.* Os resultados de abs 254 nm das amostras obtidas após adsorção com os 14 CAPs para as águas de estudo AE-1 e AE-2 são apresentados nas Figura 18 e Figura 19, respectivamente.

Figura 18 - Resultado do Experimento A1: Seleção de CAP para AE-1 com *Nostoc sp.*



Fonte: A autora (2018)

Figura 19 - Resultado do Experimento A1: Seleção de CAP para AE-2 com *Nitzschia* sp.

Fonte: A autora (2018)

Observa-se que os dados da abs 254 nm resultaram em $0,212 \text{ cm}^{-1}$ e $0,161 \text{ cm}^{-1}$ para a AE-1 e AE-2, respectivamente. Para ambos os tempos de contato, os CAPs apresentaram eficiência de adsorção superiores a 47% para a AE-1 e a 39% para a AE-2. Considerando a análise de variância pelo teste t, não houve diferença significativa entre as remoções dos 14 CAPs em 30 e 60 min de tempo de contato, ou seja, $p < 0,05$ com 95% de intervalo de confiança (APÊNDICE A).

Todos os CAPs foram eficientes com remoções entre 39,5 a 69,0% na remoção da matéria orgânica medida pela Abs 254 nm, mas para as duas AEs numericamente, as eficiências de remoção mais satisfatórias foram dos CAPs 5 e 8^(*). No entanto, devido à facilidade de obtenção dos carvões, custos associados e condições de aplicação em escala real, optou-se pela seleção de um CAP nacional para a continuidade da pesquisa.

Dentre os carvões nacionais, o CAP 5 apresentou melhor desempenho com 66,5 e 61,2% de remoção, para a AE-1 e AE-2, respectivamente, sendo portanto, selecionado para os ensaios de adsorção posteriores.

Com exceção do CAP 9, de forma geral e inespecífica, pode-se constatar que a seleção dos CAPs foi norteada pela presença de maior volume de mesoporos, com valores superiores a 130 mg g^{-1} , presentes nos carvões importados 6^(*), 7^(*) e 8^(*) e

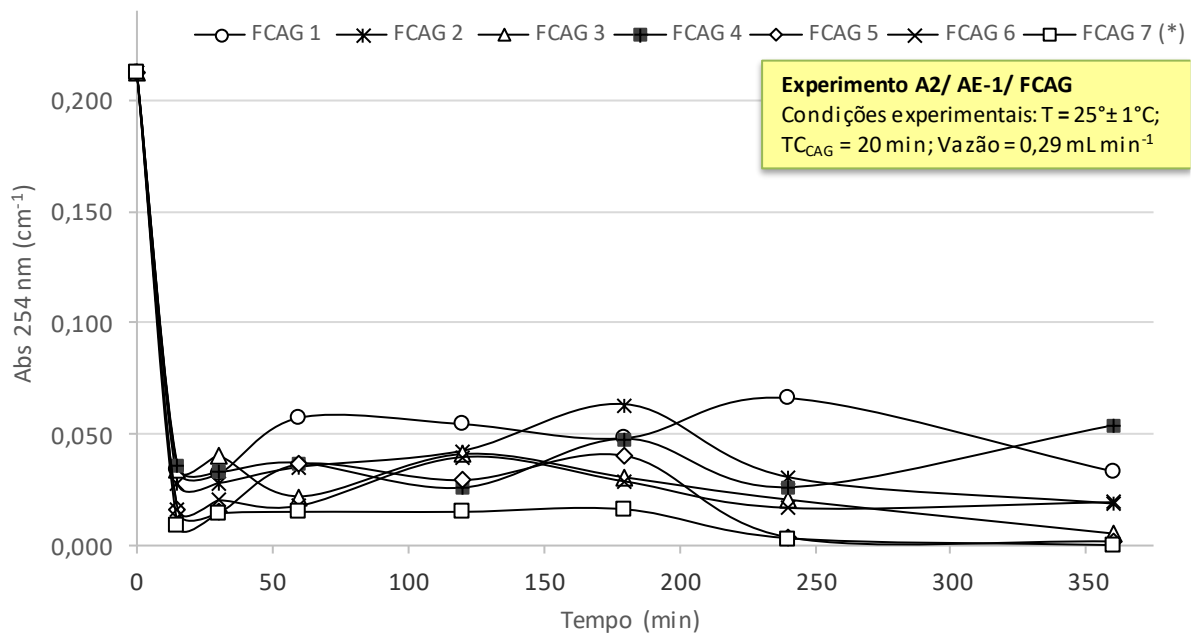
nacional 5, como ocorre para moléculas orgânicas de maior tamanho, conforme observado por Francisco (2016) para microcistinas.

5.1.2 Experimento A2: Seleção do carvão ativado granular – CAG

A seleção de CAG para as águas de estudo AE-1 e AE-2 foram realizadas através de experimentos em escala de bancada - Experimento A2, conforme descrição do item 4.3.2. Os valores de abs 254 nm resultaram em $0,212 \text{ cm}^{-1}$ e $0,161 \text{ cm}^{-1}$ para a AE-1 e AE-2, respectivamente.

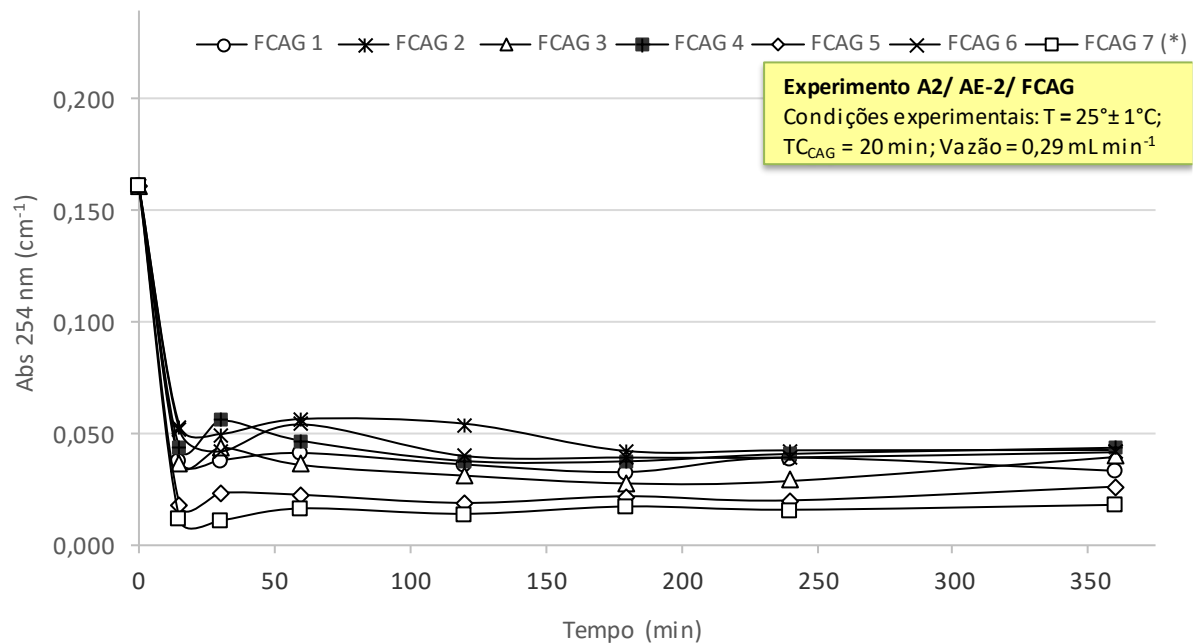
Os resultados de abs 254 nm das amostras coletadas ao longo tempo com os 7 CAGs para as águas de estudo AE-1 e AE-2 são apresentados na Figura 20 e na Figura 21, respectivamente.

Figura 20 - Resultado do Experimento A2: Seleção de CAG para *Nostoc sp.*



Fonte: A autora (2018)

Figura 21 - Resultado do Experimento A2: Seleção de CAG para *Nitzschia* sp.



Fonte: A autora (2018)

Para ambas as AEs, os 7 CAGs apresentaram remoções de precursores da formação de SPOs ao longo do experimento com eficiência de adsorção superiores a 68,8% para a AE-1 e 65,2% para a AE-2. Assim como a seleção de CAP a diferença nas remoções dos CAGs não foi significativa (APÊNDICE A). No entanto, observou-se que para a AE-1, os valores de abs 254 nm apresentaram oscilações enquanto que para a AE-2, os mesmos mantiveram-se estáveis ao longo do tempo.

O comportamento dos CAGs para as duas AEs foi similar quanto aos melhores CAGs, sendo que os piores desempenhos numéricos foram observados para os CAGs 2, 6 e 1, com os menores valores de IAM. De fato, o CAG importado 7^(*) e o nacional 5, com os maiores valores de IAM (199 e 190 mg g⁻¹, respectivamente), foram os carvões que apresentaram melhor desempenho para as duas AEs, especialmente para as duas últimas coletas (240 e 360 min).

Por outro lado, foi possível observar para as duas AEs, que o CAG 3 que apresentou os menores valores de NI e de IAM, resultou no terceiro melhor desempenho, mesmo com valores muito inferiores destes índices, quando comparados com os obtidos para os CAGs 5 e 7^(*).

Pelas mesmas razões já relatadas na seleção de CAP, o CAG nacional 5, com remoções superiores a 80,8% para a AE-1 e 83,9% para a AE-2, foi selecionado para os ensaios de adsorção posteriores para as duas AEs.

5.2 FASE EXPERIMENTAL B – TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADO – CAP E GRANULAR – CAG

5.2.1 Características da água de estudo - AE-3

As características físicas, químicas e biológicas da água do rio Tibagi - água base, denominada neste trabalho como AE-3, utilizada nos experimentos de tratabilidade B1, B2, B3, B4 e B5 estão presentes na Tabela 18.

Tabela 18 - Características físicas, químicas e biológicas da água do Rio Tibagi - AE-3

Análise	Média
Temperatura (°C)	21,03
pH	7,43
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	48,64
Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	15,00
Dureza total ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	15,60
Turbidez (uT)	21,67
Cor aparente (uH)	149
Cor verdadeira (uH)	43
Sólidos Dissolvidos totais (mg L^{-1})	26
Alumínio (mg Al L^{-1})	0,05
Ntotal (mg N L^{-1})	1,30
Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50
Absorbância 254 nm (cm^{-1})	0,22
COD (mg C L^{-1})	2,1

Fonte: A autora (2018)

De acordo com a Tabela 18, a AE-3 apresentou características físico-químicas de um manancial de abastecimento com indícios de contaminação por material em suspensão devido aos valores de turbidez (21,67 uT) e cor aparente (149 uH). Em relação aos precursores da formação de SPOs, a AE-3 apresentou clorofila-a de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, abs 254 nm de $0,22 \text{ cm}^{-1}$ e COD de $2,1 \text{ mg L}^{-1}$.

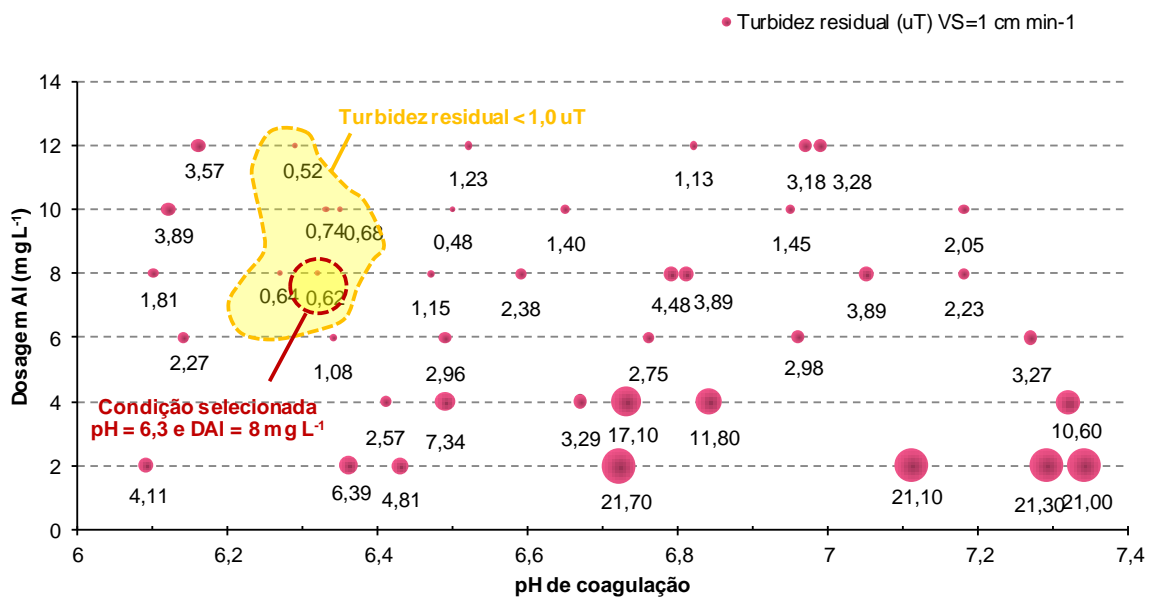
No estudo de Zamyadi et al. (2012) o COD das águas utilizadas, apresentaram uma concentração mais alta em comparação com a água de estudo AE-3, em média

5,7 mg C L⁻¹, no entanto, em comparação com a AE-4 e AE-5 com densidade de 10⁶ cel mL⁻¹ a concentração média de COD foi muito similar.

5.2.2 Experimento B1: Determinação das condições de coagulação para AE-3

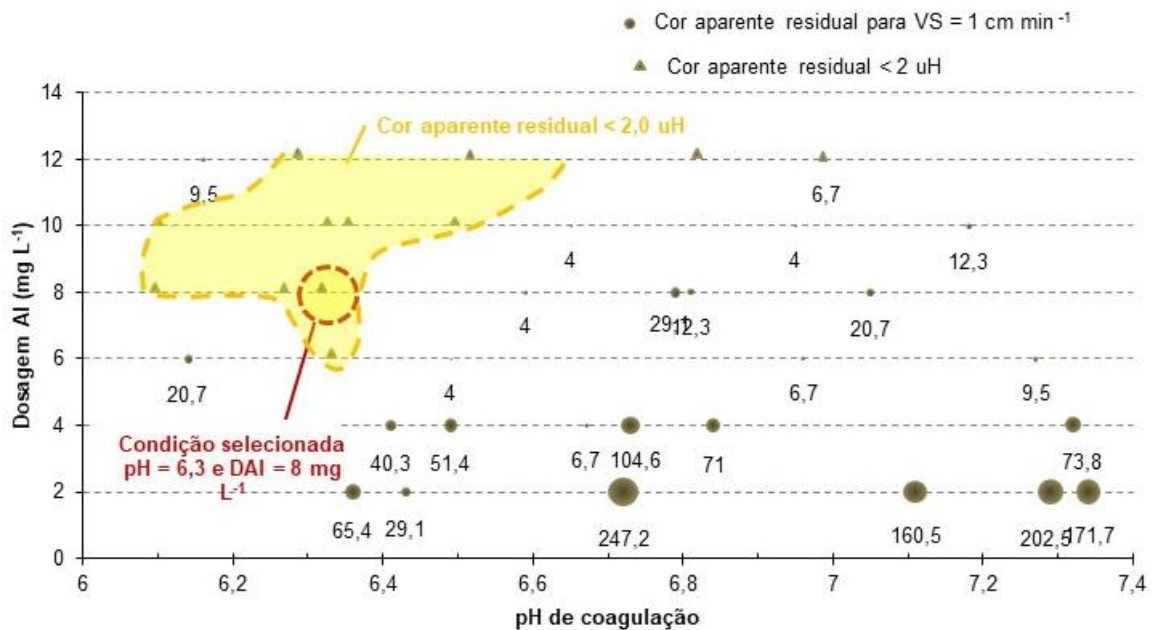
Com o propósito de obter a condição de coagulação química para a água de estudo, foi elaborado o diagrama de coagulação, utilizando o coagulante comercial cloreto de polialumínio – PAC com variação de pH. O diagrama de coagulação foi elaborado para os parâmetros turbidez (Figura 22) e cor aparente (Figura 23) do sobrenadante para a velocidade de sedimentação de 1,0 cm min⁻¹.

Figura 22 - Resultado do Experimento B1: Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min⁻¹ em relação à turbidez



Fonte: a autora (2018)

Figura 23 - Resultado do Experimento B1: Diagrama de coagulação para o sobrenadante com VS de 1 cm min^{-1} em relação à cor aparente



Fonte: a autora (2018)

A partir dos diagramas de coagulação observou-se que na região em amarelo, as dosagens de Al compreendidos entre 6 e 12 mg L^{-1} para valores de pH entre 6,2 e 6,6 foram eficientes na remoção de cor e turbidez da AE-3.

Considerando que para a condição de coagulação com pH de 6,3 e dosagem de 8 mg L^{-1} de Al os valores residuais de turbidez e cor aparente foram menores do que $1,00 \text{ uT}$ e 2 uH , respectivamente, e que o aumento da dosagem de coagulante não resultou em melhora expressiva destes parâmetros, com variação apenas nos valores de turbidez entre $0,50$ e $0,70 \text{ uT}$, selecionou-se como condição de coagulação: dosagem de 8 mg L^{-1} de Al e pH de 6,3.

Partindo das condições de coagulação obtidas para a AE-3, foram realizados novos experimentos para determinação das condições específicas de coagulação para as águas AE-4 e AE-5.

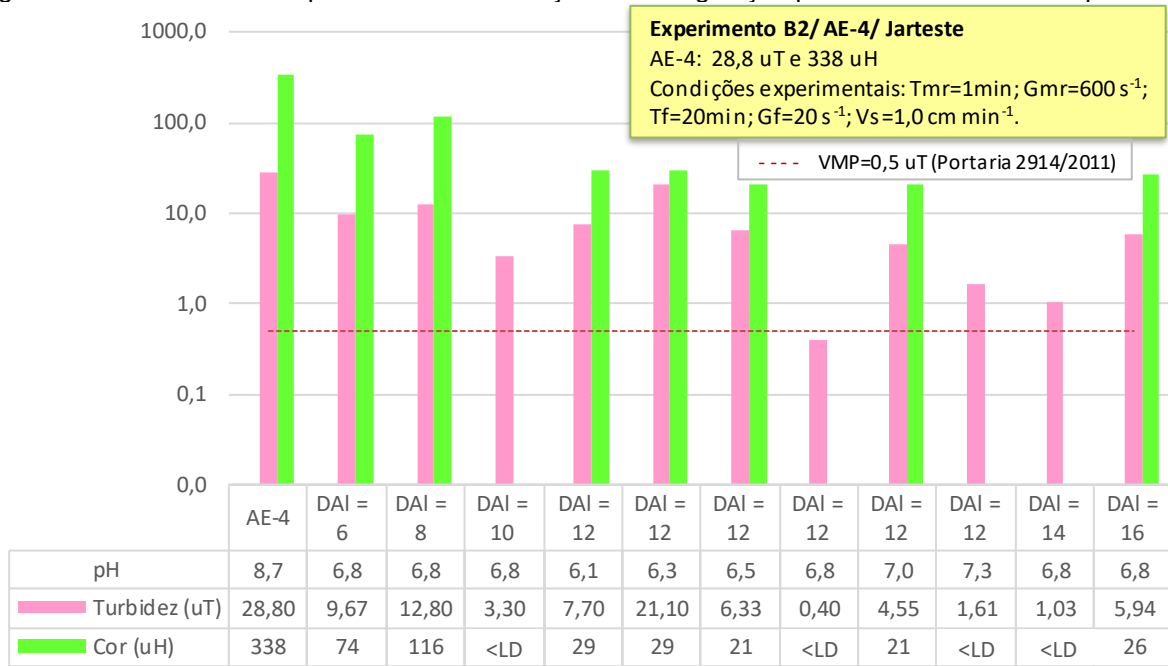
5.2.3 Experimento B2: Determinação das condições de coagulação para AE-4 e AE-5

As águas de estudo AE-4 e AE-5 resultaram em densidades de $9,8 \times 10^5 \text{ cel mL}^{-1}$ de *Nostoc* sp., $235 \mu\text{g L}^{-1}$ de clorofila-a e IET de 77,16 caracterizando um ambiente hipereutrófico e de $7,8 \times 10^5 \text{ cel mL}^{-1}$ de *Nitzschia* sp., $16 \mu\text{g L}^{-1}$ de clorofila-a e IET de

53,9 caracterizando um ambiente mesotrófico, respectivamente. O IET foi calculado de acordo com a Equação 1 e enquadrado de acordo com os valores estipulados da Tabela 1.

A Figura 24 e a Figura 25 apresentam os valores residuais de turbidez e cor aparente do sobrenadante para as águas de estudo AE-4 e AE-5, respectivamente.

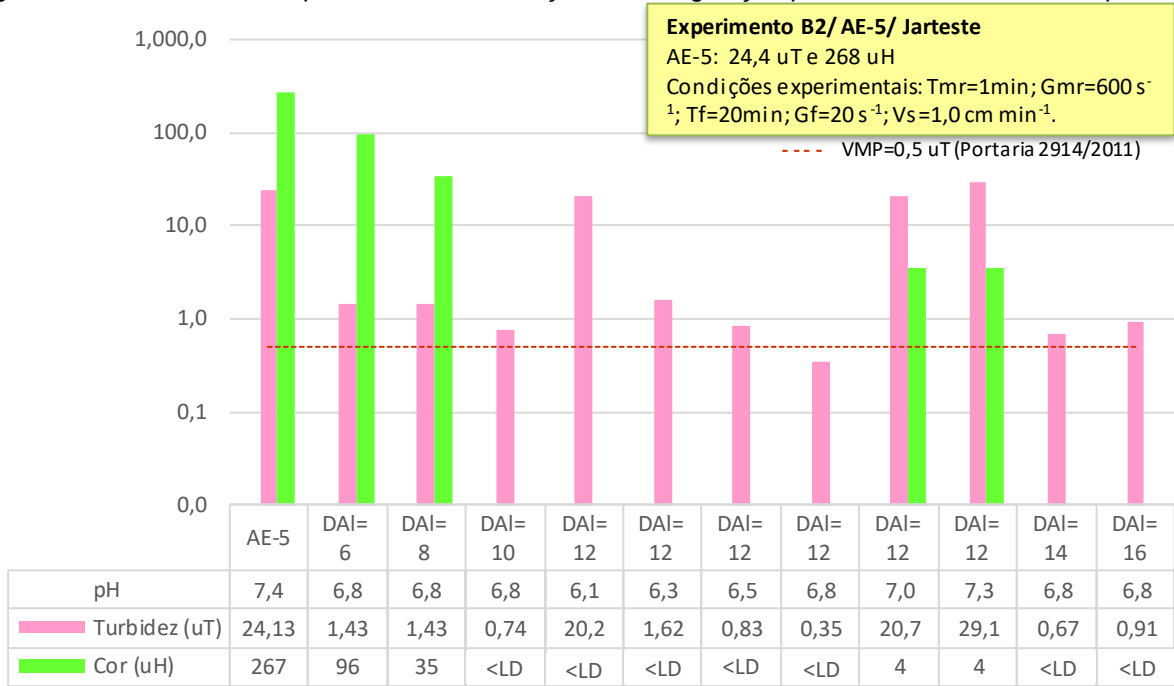
Figura 24 - Resultado do Experimento B2: Condições de coagulação para AE-4 com *Nostoc* sp.



DAI: dosagem de alumínio em mg L⁻¹; Cor ap.: cor aparente em uH; LD Cor ap.= 2 uH

Fonte: a autora (2018)

Figura 25 - Resultado do Experimento B2: Condições de coagulação para AE-5 com *Nitzschia* sp.



DAI: dosagem de alumínio em mg L⁻¹; Cor ap.: cor aparente em uH; LD Cor ap.= 2 uH

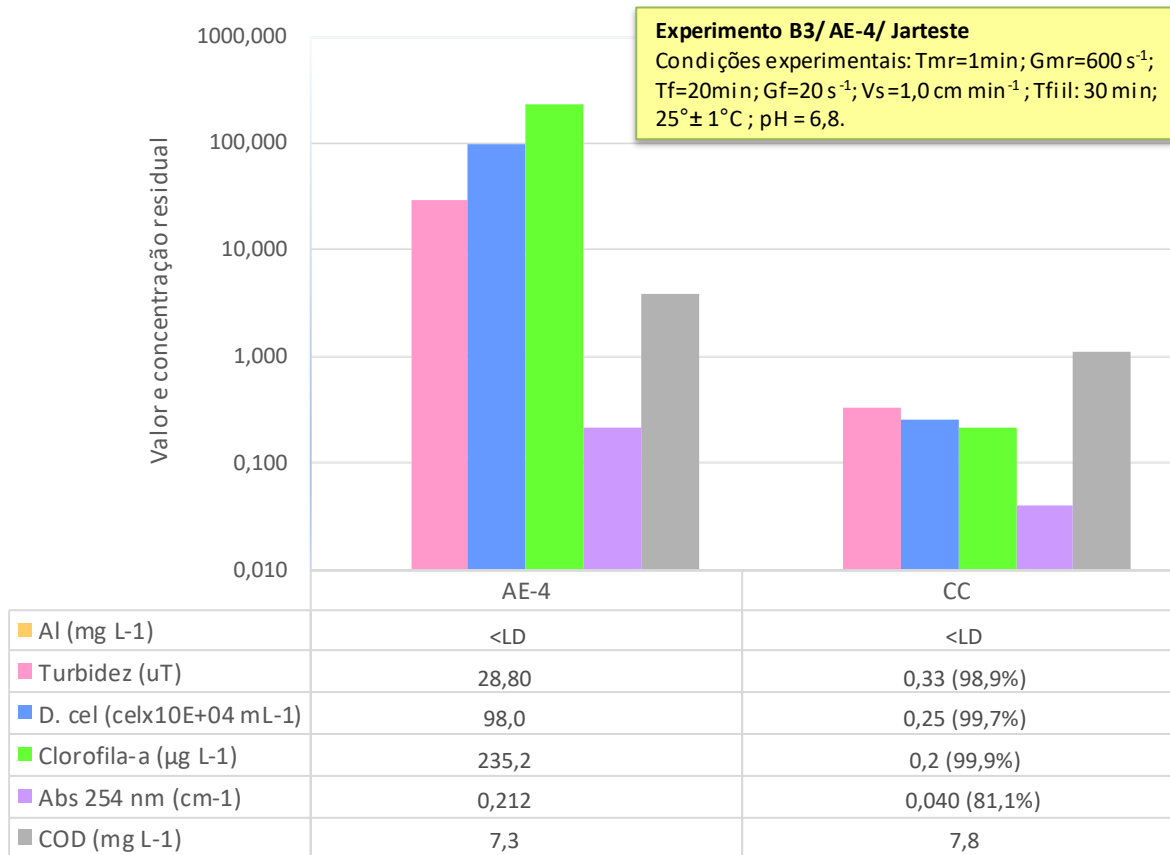
Fonte: a autora (2018)

De acordo com a Figura 24 e a Figura 25, é possível observar que, diferentemente da AE-3, a condição de coagulação foi alterada para 12 mg Al L⁻¹ e pH de 6,8, que correspondeu à condição que apresentou melhor desempenho com valores de turbidez inferiores a 1,00 uT e cor aparente < LD de 2 uH.

5.2.4 Experimento B3: Tratamento por ciclo completo

A Figura 26 apresenta os resultados do Experimento B3 para AE-4 com *Nostoc* sp. antes e após o tratamento por ciclo completo - CC, contendo os valores de densidade celular, clorofila-a, absorvância 254 nm, COD, turbidez, alumínio e as eficiências de remoção das amostras após filtração.

Figura 26 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B3 para AE-4



Fonte: A autora (2018)

Pode-se observar uma elevada remoção de células e de clorofila-a com eficiências de 99,7 e de 99,9%, respectivamente, e valores residuais de $2,5 \times 10^3$ cel mL⁻¹ e de 0,2 µg L⁻¹, o que evidencia a elevada eficiência do tratamento por ciclo completo, para retenção de células intactas especialmente após filtração.

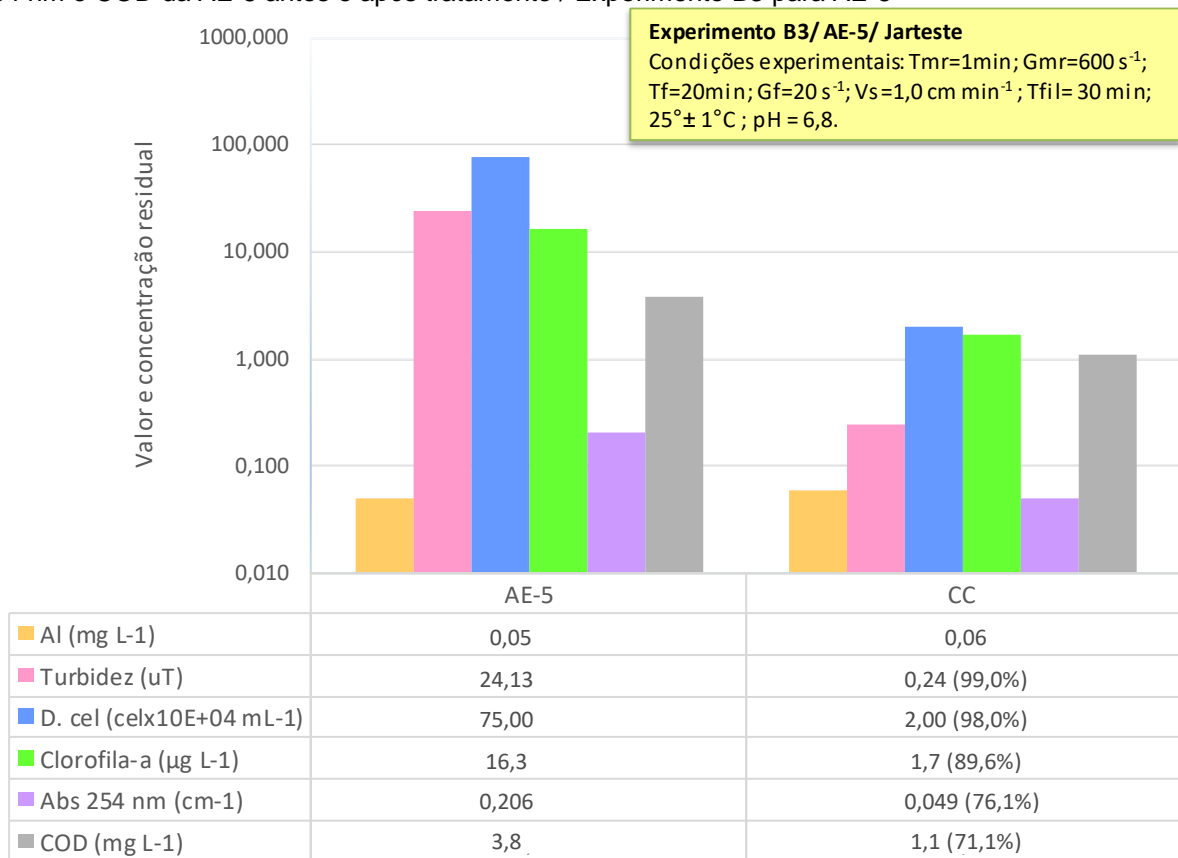
Neste caso, a turbidez também está correlacionada a estes parâmetros como forma de material em suspensão e portanto, também apresentou elevada eficiência com 98,9% de remoção e valor residual de 0,33 uT. A Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 no Anexo XX, determina que o valor máximo permitido de turbidez, após o tratamento de água, por técnica que faz uso da filtração rápida, é de 0,5 uT, em 95% das amostras analisadas (BRASIL, 2017). Sendo assim, verificou-se que, nas condições de estudo, a água tratada por ciclo completo, atendeu ao limite estabelecido pela referida legislação para este parâmetro.

Em relação à absorvância 254 nm, medida indireta da matéria orgânica dissolvida, oriunda neste caso, dos metabólitos celulares, verificou-se que houve considerável redução destes parâmetros no tratamento por ciclo completo, com

redução de 81,1% e concentração remanescente de $0,040 \text{ cm}^{-1}$. Com o objetivo de controlar a qualidade da água tratada por ciclo completo também em relação à concentração residual de alumínio, devido aos efeitos prejudiciais à saúde, foi realizada a análise de alumínio residual das amostras após o tratamento por ciclo completo. A Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 no Anexo XX, enquadra o alumínio no padrão organoléptico de potabilidade, e limita a concentração máxima de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ deste metal na água tratada (BRASIL, 2017). As concentrações residuais de Al para a AE-4 antes e após tratamento resultaram inferiores ao LQ de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, atendendo ao limite estabelecido pela referida legislação.

A Figura 27 apresenta os resultados do Experimento B3 para AE-5 com *Nitzschia* sp. antes e após o tratamento por ciclo completo - CC, contendo os valores de densidade celular, clorofila-a, absorvância 254 nm, COD, turbidez, alumínio e as eficiências de remoção das amostras após filtração.

Figura 27 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B3 para AE-5



Fonte: A autora (2018)

Assim como no tratamento por ciclo completo para a AE-4 com *Nostoc* sp., o tratamento por ciclo completo para AE-5 com *Nitzschia* sp. apresentou remoções similares em relação aos parâmetros relacionados ao conteúdo celular em suspensão. A densidade celular foi reduzida em 98,0% (com densidade residual de 2×10^4 cel mL⁻¹), assim como a clorofila-a em 89,6% (com valor residual de 1,7 µg L⁻¹) e a turbidez em 99%, com valor residual de 0,24 uT, atendendo ao VMP de 0,5 uT estabelecido pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX (BRASIL, 2017).

Os valores de Abs 254 nm e COD da AE-5 diminuíram após o tratamento por ciclo completo, evidenciando indiretamente a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água potenciais precursores da formação de SPOs, com remoção de 76,1% e valor de 0,0490 cm⁻¹ para Abs 254 nm e com remoção de 71,1% e concentração remanescente de 1,1 mg L⁻¹ para COD.

Em relação à concentração residual de alumínio para AE-5 após o tratamento por ciclo completo, houve aumento do valor residual para 0,06 mg L⁻¹, devido provavelmente, à adição do coagulante cloreto de polialumínio – PAC. No entanto, mesmo assim, o residual de alumínio atendeu ao VMP da Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX de 0,2 mg L⁻¹ (BRASIL, 2017).

De forma geral, pode-se constatar que, para os parâmetros medidos (turbidez e alumínio), tanto para a AE-4 com *Nostoc* sp. quanto para AE-5 com *Nitzschia* sp., o tratamento por ciclo completo foi capaz de produzir efluentes com qualidade compatível à Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX.

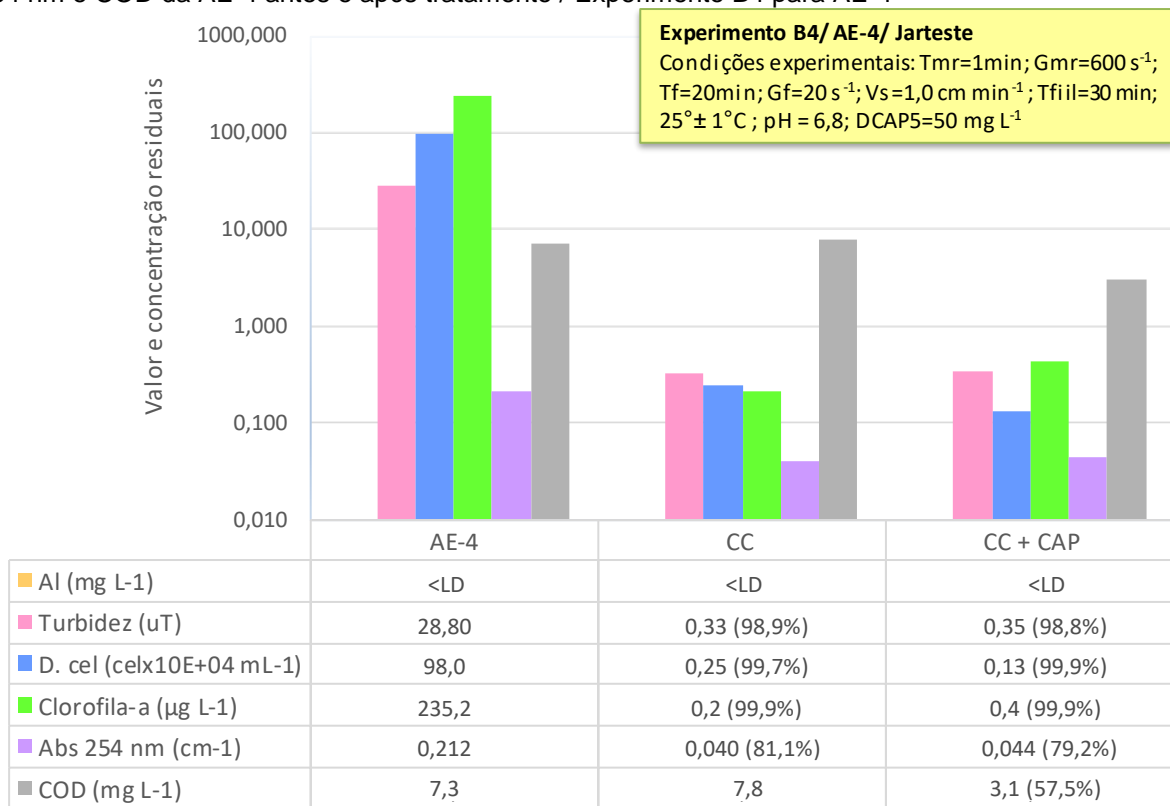
5.2.5 Experimento B4: Tratamento por ciclo completo associado à adsorção em CAP

O Experimento B4 foi realizado simulando o tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAP 5 selecionado no Experimento B que apresentou maior eficiência de remoção de matéria orgânica precursora da formação de SPOs. Neste experimento, conforme já relatado, a dosagem aplicada foi de 50 mg L⁻¹ de CAP5 e a adição foi realizada, 1 min após coagulação e sem ajuste de pH, mantendo desta forma, o carvão em contato com os precursores da

formação de SPOs até a etapa de sedimentação, totalizando em tempo estimado de contato de 30 min.

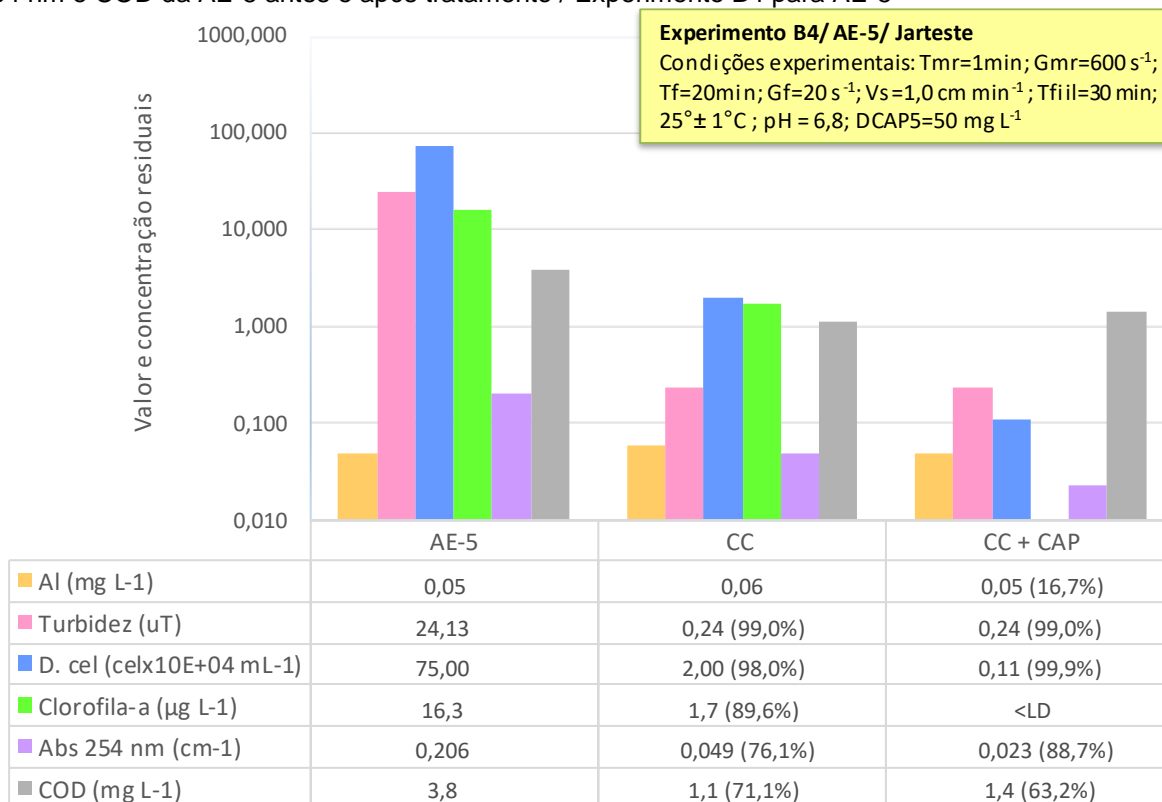
A Figura 28 e a Figura 29 apresentam os resultados do Experimento B4 para AE-4 com *Nostoc* sp. e para a AE-5 com *Nitzschia* sp., antes e após o tratamento por ciclo completo – CC associado à adsorção em CAP, contendo os valores de densidade celular, clorofila-a, absorvância 254 nm, COD, turbidez, alumínio e as eficiências de remoção das amostras após filtração.

Figura 28 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B4 para AE-4



Fonte: A autora (2018)

Figura 29 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B4 para AE-5



Fonte: A autora (2018)

De forma geral, os resultados do tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP 5 apresentaram porcentagens de remoção similares aos obtidos com o tratamento por ciclo completo em relação aos parâmetros avaliados.

A associação da adsorção em CAP ao tratamento por ciclo completo pouco contribuiu para remoção de matéria orgânica em suspensão medida pelos parâmetros densidade celular, clorofila-a e turbidez, com incrementos de remoção que variaram de 0 a 0,2% para a AE-4 e de 1,9 a 10,4% para a AE-5.

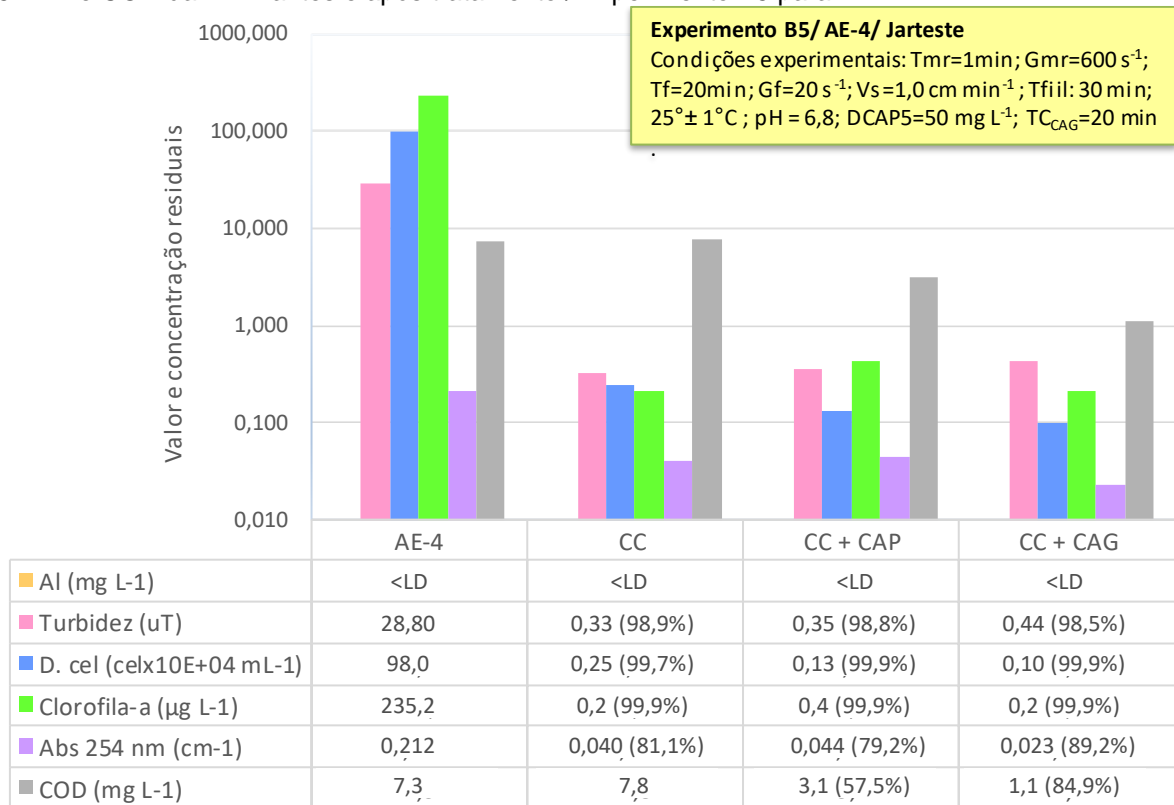
Em relação à matéria orgânica dissolvida medida indiretamente pelos parâmetros Abs 254 nm e COD, os incrementos de remoção foram maiores em relação ao COD com 57,5% para a AE-4 e em relação à Abs 254 nm com 12,6% para a AE-5.

5.2.6 Experimento B5: Ciclo completo seguido da adsorção em CAG

O Experimento B5 foi realizado simulando o tratamento de água por ciclo completo seguido da adsorção em CAG 5, selecionado no Experimento B3, que apresentou maior eficiência de remoção de matéria orgânica precursora da formação de SPOs com 20 minutos de tempo de contato.

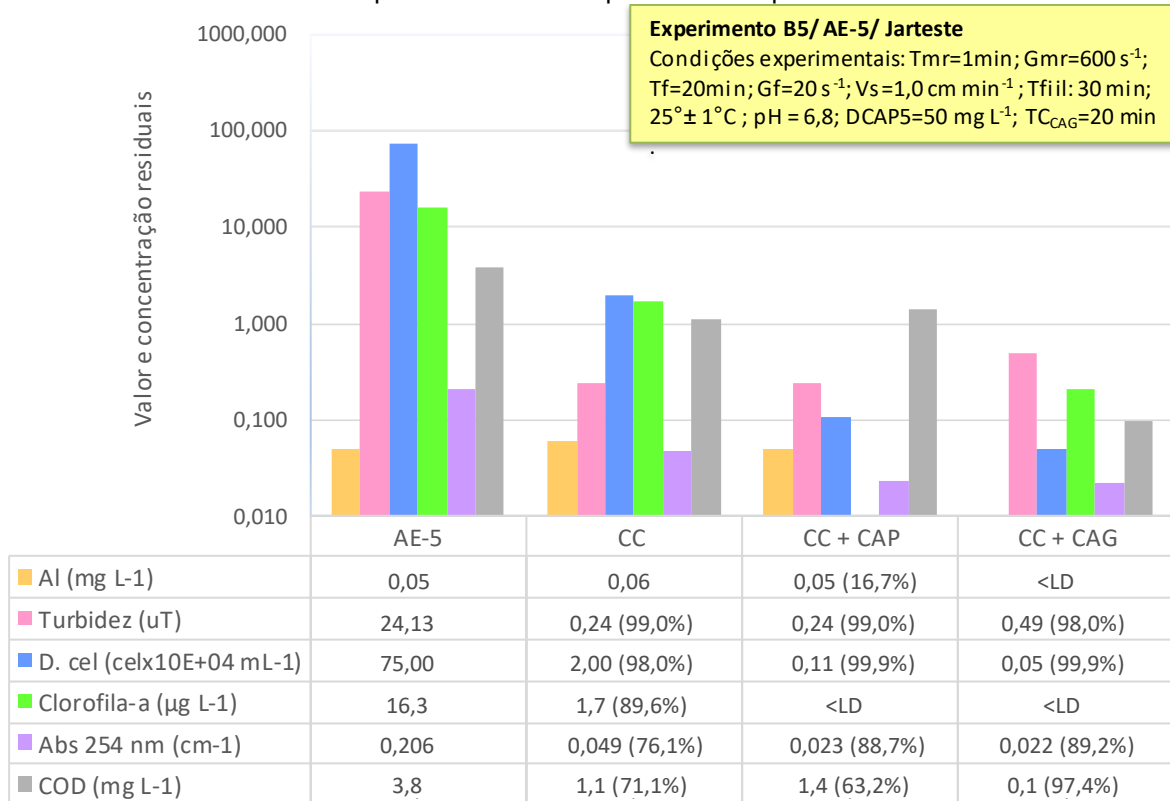
A Figura 30 e a Figura 31 apresentam os resultados do Experimento B5 para AE-4 com *Nostoc* sp. e para a AE-5 com *Nitzschia* sp., respectivamente, antes e após o tratamento por ciclo completo seguida adsorção em CAG, contendo os valores de densidade celular, clorofila-a, absorvância 254 nm, COD, turbidez, alumínio e as eficiências de remoção obtidas após adsorção.

Figura 30 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-4 antes e após tratamento / Experimento B5 para AE-4



Fonte: A autora (2018)

Figura 31 - Valor e concentração residuais de alumínio, turbidez, densidade celular, clorofila-a, Abs 254 nm e COD da AE-5 antes e após tratamento / Experimento B5 para AE-5



Fonte: A autora (2018)

Os resultados do tratamento de ciclo completo seguida da adsorção em CAG 5 apresentaram porcentagens de remoção superiores aos obtidos com o tratamento por ciclo completo para os parâmetros avaliados, à exceção do parâmetro turbidez. Este fato pode estar relacionado ao desprendimento/carreamento do próprio material granular durante o processo adsorptivo. No entanto, espera-se que esta influência seja atenuada ao longo do tempo, de forma que numa condição de aplicação em escala real, não seja prejudicada. Além disso, os valores residuais para as águas AE-4 e AE-5 após adsorção em CAG foram de 0,4 e 0,49 uT, respectivamente, valores inferiores ao VMP da Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX de 0,50 uT, que não comprometem o atendimento à supracitada legislação.

De forma geral, a associação da adsorção em CAG ao tratamento por ciclo completo contribuiu para um incremento na remoção de matéria orgânica em suspensão medida pelos parâmetros densidade celular e clorofila-a, com incrementos de remoção que variaram de 0 a 0,2% para a AE-4 e de 1,9 a 10,4% para a AE-5.

Em relação à matéria orgânica dissolvida, os incrementos de remoção foram maiores quando comparados aos obtidos pelo tratamento de ciclo completo com adsorção em CAP. Para os parâmetros de medida indireta Abs 254 nm e COD, foram obtidas remoções de 8,1 e 84,9%, respectivamente, para a AE-4 e de 13,1 e 26,3%, respectivamente, para a AE-5 em relação as remoções do tratamento por ciclo completo.

Comparando-se os resultados relativos à matéria orgânica precursora da formação de SPOs obtidos com a adsorção em CAP e em CAG, pôde-se observar que, com exceção da turbidez, o tratamento de ciclo completo seguido de adsorção em CAG apresentou melhor desempenho que o ciclo completo com adsorção em CAP para todos os parâmetros avaliados, correspondentes tanto à matéria em suspensão quanto à dissolvida.

Desta forma, espera-se que os resultados de PFSPOs das amostras após a associação da adsorção em CAP e em CAG ao tratamento por ciclo completo sejam menores quando comparados aos do tratamento sem adsorção. Além disso, pode-se inferir que o PFSPOs das amostras resultantes dos tratamentos será menor após adsorção em CAG, seguida da adsorção em CAP e CC.

5.3 FASE EXPERIMENTAL C - POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO

As dosagens de cloro utilizadas no ensaio de potencial de formação de subprodutos foram diferentes para cada amostra, como descrito no item 4.5. As dosagens foram testadas previamente e o consumo de cloro foi maior, como esperado, para as amostras antes do tratamento, ou seja, as águas de estudo AE-4 e AE-5.

Na Tabela 19 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-4 antes e após tratamentos, Tabela 20 e Figura 32 são apresentados os resultados obtidos para as amostras representativas das condições máximas de formação de SPOs, contendo as concentrações de TTHM e especiações (triclorometano (TCM), bromodichlorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM), tribromometano (TBM)), e de TAHA e especiações (ácido monocloraacético (MCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido

dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido bromocloroacético (BCAA), ácido dibromoacético (DBAA) e ácido bromodicloroacético (BDCAA)) para a AE-4 e AE-5, respectivamente, antes e após tratamento.

Tabela 19 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-4 antes e após tratamentos

Amostra	AE-4	CC	CC+CAP	CC+CAG	
Dosagem de cloro (mg L^{-1})	21	9	9	7	
Cloro residual livre (mg L^{-1})	5,0	4,0	3,0	4,5	
Subprodutos	DCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	124	52	34	20
	MBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	45	22	16	12
	MCAA + TCAA + BCAA + DBAA + BDCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}
	PFTAHA _{s 7d} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	168	74	51	32
	TCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	94	83	73	33
	DCBM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3	4	4	3
	DBCM + TBM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< LD _{GC}	< LD _{GC}	< LD _{GC}	< LD _{GC}
	PFTHMs _{7d} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	96	88	77	36

LD_{GC}: limite de detecção do método de análise por GCMS;

LD_{UPLC}: limite de detecção do método de análise por UPLCMS;

Fonte: a autora (2018)

Tabela 20 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-5 antes e após tratamentos

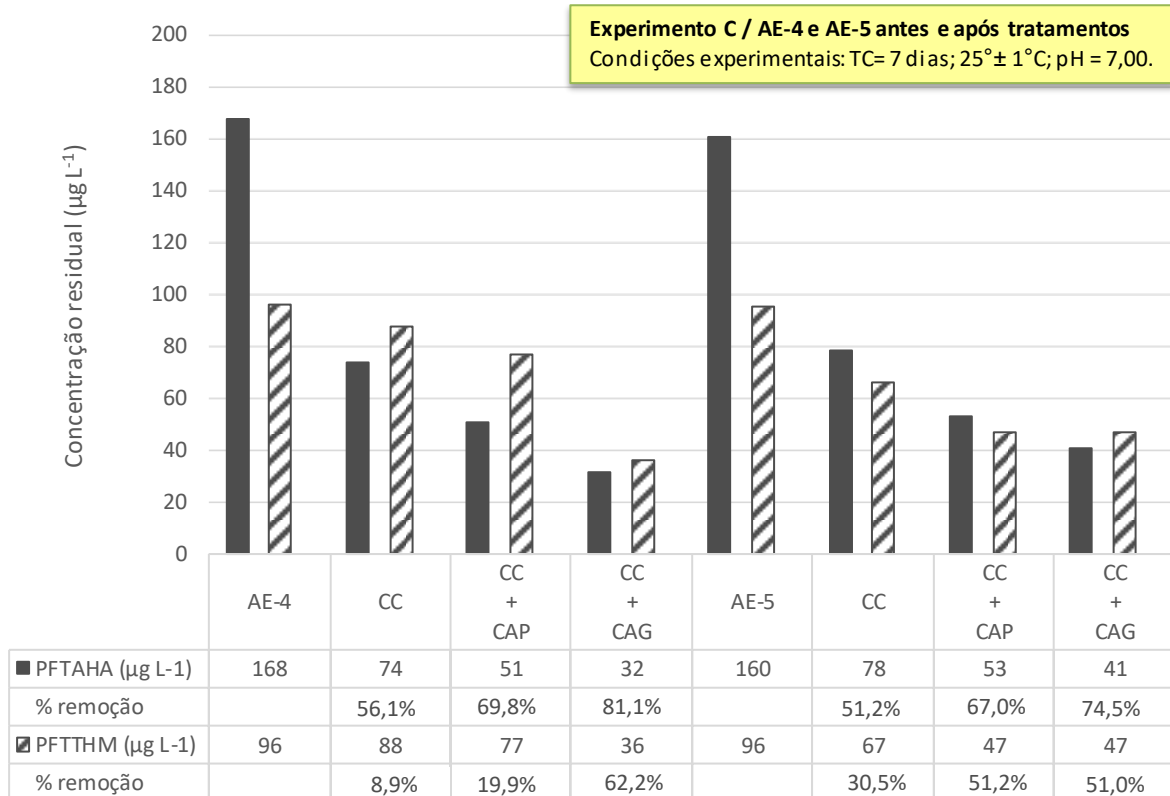
Amostra	AE-5	CC	CC+CAP	CC+CAG	
Dosagem de cloro (mg L^{-1})	19	9	7	5	
Cloro residual livre (mg L^{-1})	5,0	4,0	3,0	4,5	
Subprodutos	DCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	122	53	34	31
	MBAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	39	26	19	10
	MCAA + TCAA + BCAA + DBAA + BDCAA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}	< LD _{UPLC}
	PFTAHA _{s 7d} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	160	78	53	41
	TCM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	93	63	44	41
	DCBM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3	4	3	3
	DBCM + TBM ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< LD _{GC}	< LD _{GC}	< LD _{GC}	< LD _{GC}
	PFTHMs _{7d} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	96	67	47	44

LD_{GC}: limite de detecção do método de análise por GCMS;

LD_{UPLC}: limite de detecção do método de análise por UPLCMS;

Fonte: a autora (2018)

Figura 32 - Resultados: Experimento C - PFTAHAs e PFTTHMs para a AE-4 e AE-5 antes e após os tratamentos



Fonte: a autora (2018)

O PFSPOs das amostras após a associação da adsorção em CAP e em CAG ao tratamento por ciclo completo foram menores quando comparados aos do tratamento sem adsorção. De acordo com a Tabela 19 - Resultados do ensaio de potencial de formação de SPOs - PFSPOs para a AE-4 antes e após tratamentos, Tabela 20 e Figura 32, pode-se observar que:

- Apesar das concentrações de clorofila-a, parâmetro frequentemente utilizado no monitoramento da ocorrência de fitoplâncton, das AEs terem resultado bem diferentes (AE-4 com 235,2 µg L⁻¹ e AE-5 com 16,3 µg L⁻¹ de clorofila-a), mesmo com valores de densidade celular aproximados, o padrão de formação de SPOs e concentrações resultantes foram similares (AE-4 com PFAHA_{7d} de 168 µg L⁻¹ e PFTTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹ e AE-5 com PFAHA_{7d} de 160 µg L⁻¹ e PFTTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹).
- Em relação ao PFTTHM_{7d}, para AE-4 e AE-5 antes e após tratamento, o triclorometano – TCM (clorofórmio) foi o composto que apresentou as maiores concentrações (variando de 33 a 94 µg L⁻¹ para a AE-4 e de 41 a 93 µg L⁻¹ para a AE-5), seguido do bromodichlorometano – DCBM (variando de 3 a 4 µg L⁻¹),

enquanto que o dibromoclorometano - DBCM e o tribromometano - TBM (bromofórmio) apresentaram concentrações inferiores ao LD do método de análise por GCMS. Essa constatação foi condizente com estudos prévios, que os SPOs mais comumente formados são os trihalometanos, enquanto o clorofórmio geralmente é predominante (PASCHOALATO, TRIMAILOVAS E DI BERNARDO, 2008; ZHOU et al., 2014; ZHANG et al., 2016).

- Em relação ao PFAHA_{7d}, para AE-4 e AE-5 antes e após tratamento, o ácido dicloroacético – DCAA foi o composto que apresentou as maiores concentrações (variando de 20 a 124 µg L⁻¹ para a AE-4 e de 31 a 122 µg L⁻¹ para a AE-5) assim como ocorreu no estudo de Zhou et al. (2014) , seguido do ácido monobromoacético - MBAA (variando de 12 a 45 µg L⁻¹ para a AE-4 e de 10 a 39 µg L⁻¹ para a AE-5), enquanto que as demais especiações apresentaram concentrações inferiores ao LD do método de análise por ULPCMS;
- A AE-4 e a AE-5 apresentaram PFAHA_{7d} de 168 e de 160 µg L⁻¹, respectivamente, concentrações bem superiores ao valor limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX de 80 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹, para ambas as águas, concentração próxima ao valor limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX de 0,1 mg L⁻¹. Estes fatos evidenciam os potenciais riscos associados ao uso inadvertido da pré-cloração e necessidade de adoção de medidas de controle e monitoramento de possíveis precursores da formação de SPOs nos mananciais destinados ao abastecimento;
- Zamyadi et al. (2013) sugere que a cloração de densas suspensões celulares (5 10⁵ cel mL⁻¹) em água ultrapura, resultam em concentrações modestas de trihalometanos (13 µg L⁻¹) e ácidos haloacéticos (abaixo do limite de detecção) o que pode justificar a contribuição da água do Rio Tibagi no PFSPs;
- A remoção de precursores da formação de TAHAs_{7d} pelo tratamento por ciclo completo foi parcialmente comprovada pela redução do potencial de formação de 56,1% para a AE-4 (com valores residuais de PFAHAs de 168 µg L⁻¹ na AE-4 e de 74 µg L⁻¹ no filtrado) e de 51,2% para a AE-5 (com valores residuais de PFAHAs de 160 µg L⁻¹ na AE-5 e de 78 µg L⁻¹ no filtrado);

- Em relação à redução do PFTHMs_{7d} pelo tratamento por ciclo completo, esta foi nitidamente inferior, especialmente para a AE-4, com 8,9% (com valores residuais de PFTHMs de 96 µg L⁻¹ na AE-4 e de 88 µg L⁻¹ no filtrado) e de 30,5% para a AE-5 (com valores residuais de PFTHMs de 96 µg L⁻¹ na AE-5 e de 67 µg L⁻¹ no filtrado);
- De forma geral, para todas as águas AE-4 e AE-5, os valores de PFSPOs_{7d} das amostras obtidas com a associação da adsorção resultaram menores do que os obtidos com o tratamento por ciclo completo e foram menores para adsorção em CAG do que em CAP, tanto em relação ao PFAHAs quanto ao PFTHMs;
- Em relação à redução do PFAHAs_{7d} pelo tratamento por ciclo completo com adsorção, as eficiências de adsorção para a AE-4 foram de 69,8% em CAP (com concentração residual de 51 µg L⁻¹) e de 81,1% para o CAG (com concentração residual de 32 µg L⁻¹); Para a AE-5 foram de 67,0% em CAP (com concentração residual de 53 µg L⁻¹) e de 74,5% para o CAG (com concentração residual de 41 µg L⁻¹);
- Em relação à remoção do PFTHMs_{7d} pelo tratamento por ciclo completo com adsorção, as eficiências de adsorção para a AE-4 foram de 19,9% em CAP (com concentração residual de 77 µg L⁻¹) e de 62,2% para o CAG (com concentração residual de 36 µg L⁻¹); Para a AE-5 foram de 51,2% em CAP (com concentração residual de 47 µg L⁻¹) e de 51,0% para o CAG (com concentração residual de 47 µg L⁻¹);
- Para as águas AE-4 (com PFAHA_{7d} de 168 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹) e AE-5 (com PFAHA_{7d} de 160 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹), foram obtidos valores de PFSPOs inferiores aos VMPs estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX após tratamento por ciclo completo.

5.4 FASE EXPERIMENTAL D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com as amostras AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento por ciclo completo, associado a adsorção em CAP e em CAG e as submetidas ao ensaio de potencial de formação de SPOs. Conforme apresentado no item 4.5, foram realizados ensaios preliminares para definição da

diluição máxima possível de ser utilizada com o meio de cada organismo. Para a *A. salina* foi necessário que houvesse ao menos 6% de solução salina para a realização dos ensaios. Para a *D. magna* foi possível utilizar 100% de amostra, pois a falta de meio M4 não causou mortalidade aos organismos.

De acordo com a Tabela 21e Apêndice B e D, não foram observados efeitos tóxicos detectáveis para os organismos-teste *A. salina* e *D. magna*, quando testados para a AE-4, AE-5 e as amostras após o tratamento. Com isso, para esses organismos não foi possível realizar o cálculo de CE50 e CL50 em 24 e 48 h, ou seja, CE50 e CL50 > 100%.

Tabela 21 - Diluições utilizadas para cada organismo-teste nos ensaios de ecotoxicidade para Amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento

	Artemia salina		Daphnia magna	
	24 h	48 h	24 h	48 h
Diluições (% v v ⁻¹)	5, 50, 94	5, 50, 94	5, 50, 100	5, 50, 100
Efeito (% v v ⁻¹)	NT	NT	NT	NT

Efeito: letalidade/imobilidade

NT: não apresentou toxicidade

Fonte: A autora (2018)

Por outro lado, os ensaios agudos de ecotoxicidade realizados com as mesmas amostras resultantes do ensaio de PFSPOs, devidamente descloradas com ácido ascórbico, apresentaram efeitos detectáveis para as águas de estudo AE-4 e AE-5 como é apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 - Diluições utilizadas para cada organismo-teste nos ensaios de ecotoxicidade para Amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento e após ensaios de PFSPOs

Amostras após ensaios de PFSPOs	Artemia salina			Daphnia magna		
	Efeito CL50 (% v v ⁻¹)			Efeito CE50 (% v v ⁻¹)		
	Diluições (%)	24 h	48 h	Diluições (%)	24 h	48 h
AE-4	6,25; 12,5; 25; 50 e 94	NT	93,0%	50; 70; 80;90 e 100	96,6%	94,9%
CC		NT	NT	6,25; 12,5; 25; 50 e 100	NT	NT
CC+CAP		NT	NT		NT	NT
CC+CAG		NT	NT		NT	NT
AE-5	6,25; 12,5; 25; 50 e 94	NT	NT	50; 70; 80;90 e 100	96,6%	94,9%
CC		NT	NT	6,25; 12,5; 25; 50 e 100	NT	NT
CC+CAP		NT	NT		NT	NT
CC+CAG		NT	NT		NT	NT

Efeito: letalidade/imobilidade

NT: não apresentou toxicidade

Fonte: A autora (2018)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 22 e Apêndices C, E e G, as amostras após o tratamento submetidas ao ensaio de PFSPOs não apresentaram

efeitos tóxicos aos organismos *Artemia salina* e *Daphnia magna*. A AE-4 após ensaio de PFSPOs apresentou uma CL50_{48h} de 93,0% para *A. salina*, já para a *D. magna* observou-se efeitos em 24 e 48 horas, com CE50_{24h} de 96,6% e CE_{50-48h} de 94,9%, ou seja, nessas porcentagens houve a mortalidade de 50% dos organismos nos tempos de exposição. Com a AE-5 não houve efeito tóxico para *A. salina*. Para a *Daphnia magna* apresentou CE50_{24h} de 96,6% e CE_{5048h} de 94,9%, mesmos valores obtidos para a AE-4.

A ecotoxicidade crônica avaliada em ensaios com a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* apresentou porcentagens de inibição de crescimento celular indicadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Concentração de inibição obtida nos ensaios de ecotoxicidade com *P. subcapitata* das amostras da AE-4 e AE-5 antes e após tratamento e após ensaios de PFSPOs

Amostras	s/ PFSPOs	c/ PFSPOs
	Efeito CI50 _{72h} (% v v ⁻¹)	Efeito CI50 _{72h} (% v v ⁻¹)
AE-4	NT	59,2
CC	39,35	8,62
CC+CAP	89,89	3,47
CC+CAG	79,88	5,18
AE-5	NT	2,42
CC	60,3	6,03
CC+CAP	NT	<1
CC+CAG	NT	<1

Efeito: inibição celular

NT: não apresentou toxicidade

Fonte: A autora (2018)

Pode-se observar na Tabela 23 e Apêndice F, que para a *P. subcapitata*, as amostras que não foram submetidas ao ensaio de PFSPOs foram menos tóxicas, comparadas com as amostras submetidas ao ensaio.

De acordo com Portaria FATMA 17/2002, a toxicidade pode ser avaliada mediante escala de toxicidade, determinada pelas porcentagens de CE50 e CI50, sendo considerada muito tóxica para valores de CE/CI da amostra <25%, tóxica para 25-50% moderadamente tóxica para 51-75%, levemente tóxica para >75% e não tóxica para 100% (SANTA CATARINA, 2002). Segundo esta escala as amostras submetidas ao ensaio de PFSPOs foram classificadas como levemente tóxicas para *D. magna* e muito tóxicas para a *P. subcapitata*, com exceção da AE-4.

Pignata et al. (2012) realizou ensaios de ecotoxicidade com os organismos *V. fisheri*, *P. subcapitata* e *D. magna* para amostras de uma ETE. Para a maioria das amostras não houve efeitos tóxicos a esses organismos. No entanto, após cloração

do efluente, algumas amostras apresentaram toxicidade correlacionada com a formação de THMs.

Estudos realizados por Monteiro et al. (2014) objetivaram correlacionar os efeitos tóxicos da formação de trihalometanos e alguns herbicidas em organismos de diferentes níveis tróficos. Para a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, foi excluído o papel da formação de THMs nos efeitos fitotóxicos observados no estudo. Já para a *Daphnia magna* pode-se constatar que a formação de trihalometanos interferiu na toxicidade da água de estudo. No entanto, o CE50 não apresentou correlação significativa com a formação de THMs, constatando que outros compostos possam ter influenciado na toxicidade do efluente.

Park et al. (2016) realizou ensaios com *Daphnia magna* para 3 condições de formação de THMs contendo: 1) o nível máximo de contaminante de SPOs regulamentado pela Qualidade de água da Coreia: $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para THMs e para AHAs; 2) a concentração máxima de SPOs detectada no estudo: $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para THMs e $12 \mu\text{g L}^{-1}$ para AHAs; 3) a concentração de SPOs produzida nas condições de desinfecção praticadas usando ozônio e cloro na ETE: $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para THMs e $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para AHAs. Para todas as condições não foi possível determinar a CE50 para a *Daphnia magna*.

De modo geral, a partir dos valores observados de CL50 em *A. salina*, CE50 em *D. magna* e CI50 em *P.subcapitata*, em porcentagem volumétrica, para as amostras com ou sem PFSPs, foi observada maior toxicidade para *P. subcapitata*, seguida da *D. magna* e *A. salina*, sendo a mesma ordem de sensibilidade obtida por Francisco (2016) e Batista, Suzuki e Kuroda (2013) para cepas de *Microcystis* sp.

6 CONCLUSÕES

Para as condições de estudo aplicadas neste trabalho, pode-se concluir que para águas do rio Tibagi contaminadas com culturas da cianobactéria *Nostoc* sp. – AE-4 e de diatomácea *Nitzschia* sp. – AE-5, pode-se concluir que:

- De forma geral, os CAPs e CAGs selecionados como de maior eficiência na adsorção de precursores da formação de SPOs medida indiretamente pela Abs 254 nm, corresponderam aos carvões que apresentaram os maiores volumes de mesoporos;
- Independentemente do tipo de microalga, o tratamento por ciclo completo com ou sem a adsorção em CAP ou em CAG, apresentou elevada capacidade de remoção de precursores da formação de SPOs em suspensão medidos pelos parâmetros densidade celular, clorofila-a, e turbidez, com eficiências superiores a 89,6% após ciclo completo; a 98,8% após associação da adsorção em CAP e a 99,9% após adsorção em CAG;
- A remoção de precursores da formação de SPOs dissolvidos medidos pelos parâmetros indiretos Abs 254 nm e COD foram inferiores, com eficiências superiores a 57,5% após associação da adsorção em CAP e a 84,9% após adsorção em CAG;
- A água contaminada com cianobactéria *Nostoc* sp. – AE-4 apresentou padrão de formação de SPOs e concentrações similares às obtidas para água contaminada com diatomácea *Nitzschia* sp. – AE-5;
- Para as águas AE-4 (com PFAHA_{7d} de 168 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹) e AE-5 (com PFAHA_{7d} de 160 µg L⁻¹ e PFTHM_{7d} de 96 µg L⁻¹), foram obtidas concentrações de PFSPOs superiores e muito próximas aos valores limite estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº5 MS-GM de 2017 Anexo XX de 0,08 mg L⁻¹ para TAHAs e de 0,1 mg L⁻¹ para TTHMs;
- Para a AE-4, as eficiências de redução do PFAHAs foram de 56,1% após ciclo completo, de 69,8% após adsorção em CAP e de 81,1% após adsorção em CAG;

Para a AE-5, as eficiências de redução para os mesmos tratamentos foram de 51,2%, 67,0% e 74,5%;

- Para a AE-4, as eficiências de redução do PFTHMs foram inferiores aos obtidos com PFTAHAs e apresentaram valores de 8,9% após ciclo completo, de 19,9% após adsorção em CAP e de 62,2% após adsorção em CAG; Para a AE-5, as eficiências de redução para os mesmos tratamentos foram de 30,5%, 51,2% e 51,0%;
- De forma geral, a redução do PFSPOs foi maior para o tratamento de ciclo completo – CC com adsorção em CAG, seguido do CC com adsorção em CAP e CC;
- Em relação aos ensaios de ecotoxicidade, não foram observados efeitos tóxicos para os organismos-teste *Artemia salina* e *Daphnia magna* utilizados para as águas de estudo AE-4 e AE-5 antes e após os tratamentos.
- De acordo com Portaria FATMA 17/2002, as amostras submetidas ao ensaio de PFSPOs foram classificadas como levemente tóxicas para *D. magna* e muito tóxicas para a *P. subcapitata*, com exceção da AE-4 com *Nostoc* sp.
- De modo geral, a partir dos valores observados de CL50 em *A. salina*, CE50 em *D. magna* e CI50 em *P. subcapitata*, para as amostras com ou sem PFSPOs, foi observada ordem decrescente de sensibilidade para os organismos: *P. subcapitata*, seguida da *D. magna* e *A. salina*.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomendações para trabalhos futuros:

- Realização de trabalhos com outros gêneros de microalgas;
- Utilização de outros pós-tratamentos como filtração em membranas e uso de outros adsorvedores;
- Realização de ensaios de ecotoxicidade com bactérias luminescentes (*Vibrio fischeri*) e ensaios de citotoxicidade;
- Realização de ensaios de ecotoxicidade com os padrões de SPOs.

BIBLIOGRAFIA

AMJAD, H.; HASHMI, I.; REHMAN, M. S. U.; AWAN, M. A.; GHAFFAR, S.; KHAN, Z. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 91, p. 25-31, 2013.

APHA, AWWA, WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF). 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: **EB – 2133**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11834**:1991. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificação. Rio de Janeiro, 1991a

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). **NBR 12713**. São Paulo, 2009.

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

AWWA. EDZWALD, J. K. **Water Quality and Treatment A Handbook on Drinking Water**. McGrawHill, 2010.

BACH, L.; GARBELINI, E. R.; STETS, S.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Experimental design as a tool for studying trihalomethanes formation parameters during water chlorination. **Microchemical journal**, v. 123, p. 252-258, 2015.

BATISTA, A. D. **Tratamento e pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação - floculação - sedimentação com diferentes coagulantes e auxiliares de floculação e avaliação ecotoxicológica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, 2016.

BATISTA, A. D.; SUZUKI, L Y. KURODA, E. E. Avaliação da toxicidade de extratos de cepas de cianobactérias com diferentes organismos-teste. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v.9, n.11, p 186 – 201, 2013.

BERTOLLI, L. M.; TREMARIN, P. I.; LUDWIG, T. A. V. Diatomáceas perifíticas em *Polygonum hydropiperoides* Michaux, reservatório do Passaúna, Região Metropolitana de Curitiba, Paraná, Brasil. **Acta bot. bras.** v.24. n.4:p. 1065-1081. 2010.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption e A review **Chemosphere**. v. 166.p. 497-510, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/** Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília, 2006.

_____. Ministério da Saúde. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Padrão de potabilidade – Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5**. – Brasília, 2017.

CAMACHO, F. P.; STROHER, A. P.; MORETI, L.; DA SILVA, F. A.; WURZLER, G. T.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **e-xacta**, v. 5, n. 2, 2012.

CARLSON, C.; HAWKINS, W. **Using Activated Carbon To Control Disinfectant By-Products In Drinking Water Treatment**. Disponível em: < <http://feeco.com/using-activated-carbon-control-disinfectant-products-drinking-water-treatment/#> > Acesso em: 05 fev 2018.

CAPELO NETO, J.; NEYCOMBE, G. Oxidação de cianobactérias e seus metabólitos em sistemas de tratamento de água: o estado da arte. **Eng Sanit Ambient**, v.22 n.5. p. 829-840, set/out 2017.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015. Apêndice D - Índices de Qualidade das Águas. São Paulo: CETESB 2016.

CHAVES, P. F.; ROCHA, S. D. L.; DUTRA, A.; YUNES, J. S. Ocorrência de cianobactérias produtoras de toxinas no Rio dos Sinos (RS) entre os anos de 2005 e 2008. **Oecol. Bras.**, v.13, n.2; p. 319-328, 2009.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R; ENPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DA COSTA, I. A. S.; CUNHA, S.; DE FÁTIMA PANOSSO, R.; ARAÚJO, M. F. F.; SOUZA MELO, J. L. D. E.; ESKINAZI-SANT'ANNA, E. M. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. **Oecologia Brasiliensis**, v. 13, n. 02, p. 382-401, 2009.

DA SILVA, A.M.; LUDWIG, T. A. V.; TREMARIN, P. I.; VERCELLINO, I. S. Diatomáceas perifíticas em um sistema eutrófico brasileiro (Reservatório do Iraí, estado do Paraná). **Acta bot. bras.** v.24. n.4.p.997-1016. 2010.

DERNER, R. B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S. M. D.; FETT, R. Microalgae, products and applications.**Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1959-1967, 2006.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, Lyda P. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água.** – São Carlos: Editora LDiBe Ltda, 2008.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. D. B. **Florações de Algas e de Cianobactérias:** Suas Influências na Qualidade da água e nas Tecnologias de Tratamento. – São Carlos: Editora LDiBe Ltda, 2010.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água** 2 ed – RiMa, 2005.

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

DODDS, W. K. GUDDER, D. A. MOLLENHAUER, D. . The ecology of *Nostoc*. **Journal of Phycology**. Volume 31, Issue 1, pages 2–18, February 1995.

DU, Y.; LV, X.; WU, Q.; ZHANG, D.; ZHOU, Y.; PENG, L.; HU, H. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review. **Journal of environmental Sciences**, 2017.

EL-DEMERDASH, F. M.; ABDULLAH, A. M.; IBRAHIM, D. A. Removal of Trihalo methanes using activated carbon prepared from agricultural solid wastes. **Hydrology: Current Research**, v. 6, n. 1, p. 1, 2015.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 180, p. 209-221, 2001.

FERREIRA, A. M. C.; LAESPADA, M. E. F.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. In situ derivatization coupled to microextraction by packed sorbent and gas chromatography for the automated determination of haloacetic acids in chlorinated water. **Journal of Chromatography A**, v. 1318, p. 35-42, 2013.

FLORENTIN, A.; HAUTEMANIÈRE, A.; HARTEMANN, P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 214, n. 6, p. 461-469, 2011.

FONSECA, G. L. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela técnica de tratamento de ciclo completo em escala de bancada.** 81 f. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento – Universidade Estadual de Londrina, 2014.

FONT-RIBERA, L.; GRÀCIA-LAVEDAN, E.; ARAGONÉS, N.; PÉREZ-GÓMEZ, B.; POLLÁN, M.; AMIANO, P., ...; BURGUI, R. Long-term exposure to trihalomethanes in drinking water and breast cancer in the Spanish multicase-control study on cancer (MCC-SPAIN). **Environment international**, v. 112, p. 227-234, 2018.

FRANCISCO, A. A. **Avaliação da remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação**

ecotoxicológica. 2016. 125 páginas. 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.

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.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. E. ed.rev e atual. – Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.

JIN, P.; JIN, X.; WANG, X.; FENG, Y.; WANG, X. C. Biological activated carbon treatment process for advanced water and wastewater treatment. In Biomass Now-Cultivation and Utilization. InTech. 2013.

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. 289 p. – Florianópolis: FATMA/ GTZ , 2004.

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

KURODA, E.K., PAULA, D. D., DI BERNARDO, L. Uso de filtros de laboratório de areia para determinação das condições de coagulação na filtração direta ascendente. In:VI **Simpósio Italo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES, p. 1-3, 2002.

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade São Paulo, 2004.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 3ª edição, 2010.

LIU, C.; OLIVARES, C. I.; PINTO, A. J.; LAUDERDALE, C. V.; BROWN, J., SELBES, M.; KARANFIL, T. he control of disinfection byproducts and their precursors in biologically active filtration processes. **Water research**, v. 124, p. 630-653, 2017.

LOOS, R.; BARCELÓ, D. Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, 938 45–55, (2001).

LUCARINI, A. C.; SILVA, L. D.; BIANCHI, R. A.. Um sistema para a contagem semi-automática de microorganismos. **Pesquisa e Tecnologia**, v. 26, p. 36-40, 2004.

MARQUARDT, G. C.; FURSTENBERGER, C. B.; CHAOUCHE, T. E.; CAPARICA, R. Diatomáceas (Bacillariophyceae) perifíticas em substratos naturais do rio das Pedras, município de Guarapuava, Paraná, Brasil. **Terra Plural**, Ponta Grossa, v.4, n.2, p.217-240, jul./dez. 2010.

MELO, T. B. . **Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão**. 2017. 170 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

MENDES, R. L. **Controle de compostos orgânicos precursores e subprodutos da desinfecção em mananciais eutrofizados mediante combinação de interozonização e sistemas pós-filtros adsorvedores**. 203 p. 2010. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica, São Paulo, 2010.

METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª edição. Porto Alegre, RS: McGraw-Hill Educação, 2016. 1980 p

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 10, p. 99-110, 1994.

MIN, J.Y.; MIN, K. B. Blood trihalomethane levels and the risk of total cancer mortality in US adults. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 90-96, 2016.

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZA, N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. **Water Research** 4 2 p. 4125 – 4132, 2008.

MORESCO, C.; TREMARIN, P. I.; LUDWIG, T. A. V. RODRIGUES, L. Diatomáceas perifíticas abundantes em três córregos com diferentes ações antrópicas em Maringá, PR, Brasil. **Revista Brasil. Bot.**, V.34, n.3, p.359-373, jul.-set. 2011.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança, descarte de produtos químicos**. 2. ed. 675 p São Paulo: E. Blucher, 2009.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS. T. D.; ARHONDITSIS, G. B. Factors affecting the formation of organic by-products duringwater chlorination: a bench-scale study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v 159, p. 357–371, 2004.

PANOSSO, R.; COSTA, I. A.; DE SOUZA, N. R.; ATTAYDE, J. L. Cianobactérias e Cianotoxinas em reservatórios do Estado do Rio Grande do Norte e o potencial controle das florações pela tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). **Oecol. Bras.** rn, v. 59072, p. 970, 2007.

PARK, K.; CHOI, S.; LEE, S.; KWEON, J.; SONG, J. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia Magna*. **Environmental Pollution**. v 215. p.314-321, 2016.

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, n. 3, p. 313-322, 2008.

PASCHOALATO, C. F. P. R. **Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2005.

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

PIGNATA, C.; FEA, E.; ROVERE, R.; DEGAN, R.; LORENZI, Eugenio, CEGLIA, Margherita de; SCHILIRÒ, Tiziana; GILLI, Giorgio. Chlorination in a wastewater treatment plant: acute toxicity effects of the effluent and of the recipient water body. **Environ Monit Assess**. 184:2091–2103, 2012.

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, 2014.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. ABES, 2001.

QI, Y.; SHANG, C.; LO, I. M. C. Formation of haloacetic acids during monochloramination. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2375-2383, 2004.

QUINLIVAN, P. A.; LI, L.; KNAPPE, D. RU. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. **Water research**, v. 39, n. 8, p. 1663-1673, 2005.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 636, n. 1, p. 178-242, 2007.

SANT'ANNA, C. L. AZEVEDO, M. T. P. AGUJARO, L. F. CARVALHO, M. C. CARVALHO, L. R. SOUZA, R. C. R. **Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. São Paulo: Editora Independência Ltda, 2006.

SANTA CATARINA. **Portaria da Fundação do Meio Ambiente nº17, de 18 de abril de 2002**. Disponível em: < <http://www.fatma.sc.gov.br/> >. Acesso em 18 de março de 2018.

SILVA, C. P. **Determinação de Ácidos Haloacéticos em água utilizando técnicas cromatográficas**. 2010, 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em química, Universidade Federal de Sergipe, 2010.

SINGER, P. C. Control of disinfection by-products in drinking water. **Journal of environmental engineering**, v. 120, n. 4, p. 727-744, 1994.

SWEETMAN, M.; MAY, S.; MEBBERSON, N.; PENDLETON, P.; VASILEY, K.; PLUSH, S. E.; HAYBALL, J. D. Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification. **Journal of Carbon Research**. v.3n.18, 2017.

TEKSOY, A., ALKAN, U., & BAŞKAYA, H. S. Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 447-454, 2008.

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

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **National Primary Drinking Water Standards**. 2009. Disponível em: < https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf>. Acesso em: 01 fev 2018.

USEPA. Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual. **Disinfectants and disinfection byproducts rule (DBPR)**, 1999.

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts Notice of Data Availability**, Proposed Rule. Federal Register. v61(62):n.15677. 1998

WALLER, K.; SWAN, S. H.; DELORENZE, G.; HOPKINS, B. Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion. **Epidemiology**, p. 134-140, 1998.

WANG, S.; LIN, T.; CHEN, W.; CHEN, H.. Optimization of the precursor removal of dichloroacetonitrile (DCAN), an emerging nitrogenous disinfection by-product, in an up-flow BAC filter. **Chemosphere**, 2017a.

WANG, W. L.; ZHANG, X.; WU, Q. Y.; DU, Y.; HU, H. Y. Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. **Water research**, v. 124, p. 251-258, 2017b.

WANG. D.S.; ZHAO, Y.M.; YAN, M.Q; CHOW, C.W.K. Removal of DBP precursors in micro-polluted source waters: A comparative study on the enhanced coagulation behavior. **Separation and Purification Technology** . v.118. p.271–278, 2013.

WANG, W., YE, B., YANG, L., LI, Y., & WANG, Y. Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes. **Environment international**, v. 33, n. 2, p. 219-225, 2007.

WANG, Gen-Shuh; DENG, Ya-Chen; LIN, Tsair-Fuh. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 387, n. 1-3, p. 86-95, 2007.

WARD, D. M., CASTENHOLZ, R. W., WHITTON, B. A., & POTTS, M. **Ecology of cyanobacteria**. 2000.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by syngle-step steam pirolysis. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WEF Wastewater Disinfection: Manual of Practice: FD 10. Water Environment Federation, USA, 1996.

WENGRAT, S.; TAVARES, B.; SILVA, A. M.; AQUINO, N. F. Riqueza de Bacillariophyta (Nitzschia) no Rio Piquiri, Nova Laranjeira - Paraná, nos anos de 2003 e 2004. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 2, p. 1002-1004, jul. 2007.

WERT, E. C.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Intracellular organic matter from cyanobacteria as a precursor for carbonaceous and nitrogenous disinfection byproducts. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 12, p. 6332-6340, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking-water quality**, First addendum to third edition, , Recommendations. v.1. 2006.

YUNES, J. S. Florações de microcystis na Lagoa dos Patos e o seu estuário: 20 anos de estudos. *Oecol. Bras.* v.13, n.2, p. 313-318, 2009.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 486p., 2008.

ZAINUDIN, F. M.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017.

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, n. 3, p. 1080-1090, 2013.

ZAMYADI, A.; MACLEOD, S. L.; FAN, Y.; MCQUAID, N.; DORNER, S.; SAUVÉ, S.; PRÉVOST, M. Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking

water plant: a monitoring and treatment challenge. **Water research**, v. 46, n. 5, p. 1511-1523, 2012.

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

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: Research and Technology—AQUA**. v. 63, n 1, 2014.

ZHANG, P.; LAPARA, T. M.; GOSLAN, E. H.; XIE, Y.; PARSONS, S. A.; HOZALSKI, R. M. Biodegradation of haloacetic acids by bacterial isolates and enrichment cultures from drinking water systems. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 9, p. 3169-3175, 2009.

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, p. 208-213, 2014.

APÊNDICE A – Análise de variância ANOVA – teste t

APÊNDICE A1: Teste ANOVA: um critério CAP - AE-1

FONTES DE VARIAÇÃO	G L	S Q	Q M
Tratamentos	13	12.2 e+02	93.970
Erro	14	248.186	17.728
F =	5.3008	---	---
(p) =	0.0023	---	---
Média (Coluna 1) =	51.5249	---	---
Média (Coluna 2) =	45.5705	---	---
Média (Coluna 3) =	45.3942	---	---
Média (Coluna 4) =	47.7697	---	---
Média (Coluna 5) =	58.4232	---	---
Média (Coluna 6) =	58.2780	---	---
Média (Coluna 7) =	59.6162	---	---
Média (Coluna 8) =	63.2469	---	---
Média (Coluna 9) =	47.8216	---	---
Média (Coluna 10) =	52.1058	---	---
Média (Coluna 11) =	52.6037	---	---
Média (Coluna 12) =	40.1556	---	---
Média (Coluna 13) =	45.3527	---	---
Média (Coluna 14) =	44.3880	---	---
Teste t: Diferença	-t-	(p-)	
Médias (1 e 2) =	5.9544	1.4142	ns
Médias (1 e 3) =	6.1307	1.4561	ns
Médias (1 e 4) =	3.7552	0.8919	ns
Médias (1 e 5) =	6.8983	1.6384	ns
Médias (1 e 6) =	6.7531	1.6039	ns
Médias (1 e 7) =	8.0913	1.9217	ns
Médias (1 e 8) =	11.7220	2.7841	0.0146
Médias (1 e 9) =	3.7033	0.8796	ns
Médias (1 e 10) =	0.5809	0.1380	ns
Médias (1 e 11) =	1.0788	0.2562	ns
Médias (1 e 12) =	11.3693	2.7003	0.0172
Médias (1 e 13) =	6.1722	1.4659	ns
Médias (1 e 14) =	7.1369	1.6951	ns
Médias (2 e 3) =	0.1763	0.0419	ns
Médias (2 e 4) =	2.1992	0.5223	ns
Médias (2 e 5) =	12.8527	3.0526	0.0086
Médias (2 e 6) =	12.7075	3.0181	0.0092
Médias (2 e 7) =	14.0456	3.3359	0.0049
Médias (2 e 8) =	17.6763	4.1983	< 0.001
Médias (2 e 9) =	2.2510	0.5346	ns
Médias (2 e 10) =	6.5353	1.5522	ns
Médias (2 e 11) =	7.0332	1.6704	ns
Médias (2 e 12) =	5.4149	1.2861	ns
Médias (2 e 13) =	0.2178	0.0517	ns
Médias (2 e 14) =	1.1826	0.2809	ns
Médias (3 e 4) =	2.3755	0.5642	ns
Médias (3 e 5) =	13.0290	3.0945	0.0079

Médias (3 e 6) =	12.8838	3.0600	0.0084
Médias (3 e 7) =	14.2220	3.3778	0.0045

APÊNDICE A2: Teste Anova: um critério CAG – AE-1

FONTES DE VARIAÇÃO	G L	S Q	Q M
Tratamentos	6	13.5 e+02	224.761
Erro	42	13.5 e+02	32.204
F =	6.9792	---	---
(p) =	0.0001	---	---
Média (Coluna 1) =	78.0297	---	---
Média (Coluna 2) =	83.5498	---	---
Média (Coluna 3) =	87.0399	---	---
Média (Coluna 4) =	82.6279	---	---
Média (Coluna 5) =	90.3394	---	---
Média (Coluna 6) =	89.2515	---	---
Média (Coluna 7) =	95.1394	---	---
Teste t: Diferenç-a--		-t--	(p--)-
Médias (1 e 2) =	5.5200	1.8198	ns
Médias (1 e 3) =	9.0102	2.9704	0.0049
Médias (1 e 4) =	4.5982	1.5159	ns
Médias (1 e 5) =	12.3096	4.0581	< 0.001
Médias (1 e 6) =	11.2218	3.6994	< 0.001
Médias (1 e 7) =	17.1097	5.6405	< 0.001
Médias (2 e 3) =	3.4901	1.1506	ns
Médias (2 e 4) =	0.9219	0.3039	ns
Médias (2 e 5) =	6.7896	2.2383	0.0305
Médias (2 e 6) =	5.7017	1.8797	ns
Médias (2 e 7) =	11.5896	3.8207	< 0.001
Médias (3 e 4) =	4.4120	1.4545	ns
Médias (3 e 5) =	3.2995	1.0877	ns
Médias (3 e 6) =	2.2116	0.7291	ns
Médias (3 e 7) =	8.0995	2.6701	0.0107
Médias (4 e 5) =	7.7115	2.5422	0.0147
Médias (4 e 6) =	6.6236	2.1836	0.0346
Médias (4 e 7) =	12.5115	4.1246	< 0.001
Médias (5 e 6) =	1.0879	0.3586	ns
Médias (5 e 7) =	4.8000	1.5824	ns
Médias (6 e 7) =	5.8879	1.9410	ns

APÊNDICE A3: Teste ANOVA: um critério – CAP AE-2

FONTES DE VARIAÇÃO	G L	S Q	QM
Tratamentos	13	574.733	44.210
Erro	14	211.612	15.115
F =	2.9249	---	---
(p) =	0.0280	---	---
Média (Coluna 1) =	57.0027	---	---
Média (Coluna 2) =	60.3470	---	---
Média (Coluna 3) =	52.8419	---	---
Média (Coluna 4) =	60.4726	---	---
Média (Coluna 5) =	66.4783	---	---
Média (Coluna 6) =	63.7541	---	---
Média (Coluna 7) =	64.2016	---	---
Média (Coluna 8) =	64.6569	---	---
Média (Coluna 9) =	58.4629	---	---
Média (Coluna 10) =	53.9331	---	---
Média (Coluna 11) =	53.4071	---	---
Média (Coluna 12) =	53.1716	---	---
Média (Coluna 13) =	62.7493	---	---
Média (Coluna 14) =	58.9260	---	---
Teste t: Diferença-	-t-	(p--)-	
Médias (1 e 2) =	3.3443	0.8602	ns
Médias (1 e 3) =	4.1608	1.0702	ns
Médias (1 e 4) =	3.4699	0.8925	ns
Médias (1 e 5) =	9.4756	2.4373	0.0287
Médias (1 e 6) =	6.7515	1.7366	ns
Médias (1 e 7) =	7.1989	1.8517	ns
Médias (1 e 8) =	7.6543	1.9688	ns
Médias (1 e 9) =	1.4602	0.3756	ns
Médias (1 e 10) =	3.0696	0.7895	ns
Médias (1 e 11) =	3.5955	0.9248	ns
Médias (1 e 12) =	3.8311	0.9854	ns
Médias (1 e 13) =	5.7466	1.4781	ns
Médias (1 e 14) =	1.9234	0.4947	ns
Médias (2 e 3) =	7.5051	1.9304	ns
Médias (2 e 4) =	0.1256	0.0323	ns
Médias (2 e 5) =	6.1313	1.5770	ns
Médias (2 e 6) =	3.4071	0.8764	ns
Médias (2 e 7) =	3.8546	0.9915	ns
Médias (2 e 8) =	4.3099	1.1086	ns
Médias (2 e 9) =	1.8841	0.4846	ns
Médias (2 e 10) =	6.4139	1.6497	ns
Médias (2 e 11) =	6.9399	1.7850	ns
Médias (2 e 12) =	7.1754	1.8456	ns
Médias (2 e 13) =	2.4023	0.6179	ns
Médias (2 e 14) =	1.4209	0.3655	ns
Médias (3 e 4) =	7.6307	1.9627	ns
Médias (3 e 5) =	13.6364	3.5075	0.003

			5
Médias (3 e 6) =	10.9122	2.8068	0.0139
Médias (3 e 7) =	11.3597	2.9219	0.0111

APÊNDICE A4: Teste ANOVA: um critério – CAG – AE-2

FONTES DE VARIAÇÃO	G L	S Q	Q M
Tratamentos	6	25.5 e+02	425.585
Erro	42	412.277	9.816
F =	43.3558	---	---
(p) =	< 0.0001	---	---
Média (Coluna 1) =	77.3313	---	---
Média (Coluna 2) =	69.9973	---	---
Média (Coluna 3) =	78.3062	---	---
Média (Coluna 4) =	72.8835	---	---
Média (Coluna 5) =	86.8107	---	---
Média (Coluna 6) =	72.7650	---	---
Média (Coluna 7) =	91.0540	---	---
Teste t: Diferenç-a--		-t--	(p--)-
Médias (1 e 2) =	7.3340	4.3793	< 0.001
Médias (1 e 3) =	0.9749	0.5821	ns
Médias (1 e 4) =	4.4478	2.6559	0.0111
Médias (1 e 5) =	9.4794	5.6604	< 0.001
Médias (1 e 6) =	4.5663	2.7267	0.0093
Médias (1 e 7) =	13.7227	8.1941	< 0.001
Médias (2 e 3) =	8.3089	4.9614	< 0.001
Médias (2 e 4) =	2.8862	1.7234	ns
Médias (2 e 5) =	16.8133	10.0396	< 0.001
Médias (2 e 6) =	2.7677	1.6526	ns
Médias (2 e 7) =	21.0567	12.5734	< 0.001
Médias (3 e 4) =	5.4227	3.2380	0.0023
Médias (3 e 5) =	8.5045	5.0782	< 0.001
Médias (3 e 6) =	5.5412	3.3088	0.0019
Médias (3 e 7) =	12.7478	7.6120	< 0.001
Médias (4 e 5) =	13.9272	8.3162	< 0.001
Médias (4 e 6) =	0.1185	0.0708	ns
Médias (4 e 7) =	18.1705	10.8500	< 0.001
Médias (5 e 6) =	14.0457	8.3870	< 0.001
Médias (5 e 7) =	4.2433	2.5338	0.0150
Médias (6 e 7) =	18.2890	10.9208	< 0.001

APÊNDICE B - Ensaios de ecotoxicidade com *A. salina* com as amostras da AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento

Tabela B1 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra AE-4

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
AE-4 - 5%	24	9	0	11	0	9	2	29	2	6,5
AE-4 - 50%		11	0	10	0	9	0	30	0	0,0
AE-4 - 94%		10	0	8	2	9	0	27	2	6,9
AE-4 - 5%	48	9	0	10	1	8	3	27	4	12,9
AE-4 - 50%		11	0	9	1	9	0	29	1	3,3
AE-4 - 94%		8	2	8	2	9	0	25	4	13,8

Fonte: A autora (2018)

Tabela B2 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC - 50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC - 5%	48	9	1	9	0	9	1	27	2	6,9
CC - 50%		12	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0

Fonte: A autora (2018)

Tabela B3 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAP- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC+CAP - 50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC+CAP - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC +CAP- 5%	48	9	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC+CAP - 50%		10	0	9	0	10	0	29	1	0,0
CC+CAP - 94%		8	1	11	0	7	1	26	2	7,1

Fonte: A autora (2018)

Tabela B4 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAG- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC+CAG -50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC+CAG -94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC +CAG- 5%	48	9	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC+CAG -50%		10	0	9	0	10	0	29	1	0,0
CC+CAG -94%		8	1	11	0	7	1	26	2	7,1

Fonte: A autora (2018)

Tabela B5 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra AE-5

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
AE-5 - 5%	24	9	0	11	0	9	2	29	2	6,5
AE-5 - 50%		11	0	10	0	9	0	30	0	0,0
AE-5 - 94%		10	0	8	2	9	0	27	2	6,9
AE-5 - 5%	48	9	0	10	1	8	3	27	4	12,9
AE-5 - 50%		11	0	9	1	9	0	29	1	3,3
AE-5 - 94%		8	2	8	2	9	0	25	4	13,8

Fonte: A autora (2018)

Tabela B6 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC - 50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC - 5%	48	9	1	9	0	9	1	27	2	6,9
CC - 50%		12	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0

Fonte: A autora (2018)

Tabela B7: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAP- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC+CAP - 50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC+CAP - 94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC +CAP- 5%	48	9	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC+CAP - 50%		10	0	9	0	10	0	29	1	0,0
CC+CAP - 94%		8	1	11	0	7	1	26	2	7,1

Fonte: A autora (2018)

Tabela B8: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAG- 5%	24	9	0	9	1	10	0	28	1	3,4
CC+CAG -50%		12	0	10	0	11	0	33	0	0,0
CC+CAG -94%		8	0	12	0	7	0	27	0	0,0
CC +CAG- 5%	48	9	0	9	1	11	0	29	1	3,3
CC+CAG -50%		10	0	9	0	10	0	29	1	0,0
CC+CAG -94%		8	1	11	0	7	1	26	2	7,1

Fonte: A autora (2018)

APÊNDICE C - Ensaios de ecotoxicidade com *A. salina* com as amostras da AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento submetidas ao PFSPOs

Tabela C1: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra AE-4

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
AE-4 – 6,25%	24	10	0	11	0	10	0	31	0	0,0
AE-4 – 12,5%		9	0	10	0	10	1	29	1	3,3
AE-4 - 25%		9	1	9	1	10	0	28	2	6,9
AE-4 –50%		8	2	9	2	11	0	28	4	12,5
AE-4 - 94%		5	5	5	5	3	7	13	17	56,7
AE-4 – 6,25%	48	9	1	11	0	10	0	27	4	12,9
AE-4 – 12,5%		9	0	10	0	10	1	29	1	3,3
AE-4 - 25%		9	1	9	1	10	0	25	4	13,8
AE-4 - 50%		8	2	9	2	11	0	32	4	12,5
AE-4 - 94%		5	5	5	5	3	7	13	17	56,7

Fonte: A autora (2018)

Tabela C2: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC – 6,25%	24	11	0	10	0	9	0	30	0	0,0
CC – 12,5%		11	0	9	1	9	0	29	1	3,3
CC - 25%		8	2	9	0	9	0	26	20	6,9
CC - 50%		11	0	9	1	8	0	28	2	3,3
CC - 94%		7	3	9	0	10	0	26	3	10,3
CC – 6,25%	48	10	1	10	0	9	0	29	1	3,3
CC – 12,5%		10	1	8	2	9	0	27	3	10,0
CC - 25%		8	2	8	1	8	1	24	4	14,3
CC - 50%		11	0	9	1	8	0	28	0	0,0
CC - 94%		7	3	8	1	7	3	22	7	24,1

Fonte: A autora (2018)

Tabela C3: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAP- 6,25%	24	11	0	10	0	11	0	31	0	0,0
CC+CAP - 12,5%		10	0	9	2	9	0	28	2	6,9
CC+CAP - 25%		11	0	8	1	9	1	28	2	6,9
CC+CAP - 50%		12	0	10	0	8	1	30	1	3,3
CC+CAP - 94%		7	3	9	1	7	3	25	7	24,1
CC +CAP- 6,25%	48	11	0	9	1	10	1	30	2	6,9
CC+CAP- 12,5%		10	0	9	2	9	0	28	2	6,9
CC+CAP - 25%		11	0	8	1	9	1	28	2	6,9
CC+CAP - 50%		12	0	9	1	7	2	28	3	10,4
CC+CAP - 94%		5	5	7	3	5	5	17	13	43,3

Fonte: A autora (2018)

Tabela C4: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAG- 6,25%	24	10	0	10	0	10	0	30	0	0,0
CC+CAG- 12,5		8	1	9	0	10	0	27	1	3,3
CC+CAG -25%		7	3	8	2	9	1	24	6	25,0
CC+CAG -50%		9	1	8	2	12	0	29	3	10,4
CC+CAG -94%		7	3	9	0	9	1	25	4	13,3
CC +CAG- 6,25%	48	8	2	10	0	10	0	28	2	6,9
CC+CAG - 12,5%		7	2	9	0	10	0	28	2	6,9
CC+CAG -25%		7	3	8	2	9	1	24	6	25,0
CC+CAG -50%		9	1	8	2	12	0	29	3	10,4
CC+CAG -94%		4	6	7	2	9	1	20	9	30,0

Fonte: A autora (2018)

Tabela C5: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra AE-5

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
AE-5 – 6,25%	24	9	1	10	0	9	0	28	1	6,9
AE-5 – 12,5%		9	1	8	2	10	0	30	0	0,0
AE-5 - 25%		11	0	9	1	12	0	27	2	6,9
AE-5 –50%		8	2	8	2	7	3	23	7	23,3
AE-5 - 94%		9	3	8	2	10	3	27	8	24,2
AE-5– 6,25%	48	9	1	10	0	8	1	27	2	6,9
AE-5 – 12,5%		8	2	8	2	10	0	29	1	3,3
AE-5 - 25%		11	0	9	1	12	0	25	4	13,8
AE-5 - 50%		7	3	8	2	6	4	21	9	30,0
AE-5 - 94%		9	3	8	2	10	3	27	8	24,2

Fonte: A autora (2018)

Tabela C6- Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC – 6,25%	24	10	0	9	0	10	0	29	0	0,0
CC – 12,5%		8	0	9	0	13	0	30	0	0,0
CC - 25%		12	0	7	1	9	0	27	0	0,0
CC - 50%		10	0	8	0	9	0	27	0	0,0
CC - 94%		7	0	8	0	7	0	24	0	0,0
CC – 6,25%	48	10	0	8	1	10	0	28	1	3,3
CC – 12,5%		8	0	9	0	13	0	30	0	0,0
CC - 25%		11	1	7	1	9	0	27	2	6,9
CC - 50%		10	0	9	1	8	0	27	1	3,3
CC - 94%		7	0	4	4	7	0	18	4	13,3

Fonte: A autora (2018)

Tabela C7- Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAP- 6,25%	24	10	0	9	0	10	0	29	0	0,0
CC+CAP – 12,5%		11	0	10	0	10	0	31	0	0,0
CC+CAP - 25%		11	0	9	0	11	0	31	0	0,0
CC+CAP - 50%		9	0	8	0	10	0	27	0	0,0
CC+CAP - 94%		9	0	8	0	9	0	26	0	0,0
CC +CAP- 6,25%	48	10	0	9	0	10	0	29	0	0,0
CC+CAP- 12,5%		11	0	10	0	10	0	31	0	0,0
CC+CAP - 25%		11	0	9	0	11	0	31	0	0,0
CC+CAP - 50%		9	0	8	0	10	0	27	0	0,0
CC+CAP - 94%		6	3	6	2	6	3	18	8	23,3

Fonte: A autora (2018)

Tabela C8 -Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Artemia Salina* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (10 org em cada)						Total de organismos		
		1		2		3		vivos	imóveis	%
		V	M	V	M	V	M			
CC+CAG- 6,25%	24	10	0	8	0	11	0	29	0	0,0
CC+CAG- 12,5		12	1	10	0	10	0	32	1	3,3
CC+CAG -25%		10	0	10	0	9	1	29	1	3,3
CC+CAG -50%		9	0	8	0	8	0	25	0	0,0
CC+CAG -94%		10	0	11	0	8	0	29	0	0,0
CC +CAG- 5%	48	10	0	8	0	10	1	28	1	3,3
CC+CAG - 12,5%		12	1	9	1	9	1	29	3	10,4
CC+CAG -25%		10	0	10	0	9	1	29	1	3,3
CC+CAG -50%		8	1	8	0	8	0	24	1	3,3
CC+CAG -94%		10	0	6	5	7	1	23	6	20,7

Fonte: A autora (2018)

APÊNDICE D - Ensaios de ecotoxicidade com *D. magna* com as amostras da AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento.

Tabela D1- Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra AE-4

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
AE-4 - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,81		7,58	
AE-4 - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,39		7,43	
AE-4 - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,08		7,64	
AE-4 - 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,49		7,49
AE-4 - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,54		7,99
AE-4 - 100%	48	4	1	5	0	5	0	5	0	19	0	5		7,40		7,94

Fonte: A autora (2018)

Tabela D2- Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,55		7,97	
CC - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,41		8,00	
CC - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,23		8,11	
CC - 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,71		8,05
CC - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,73		8,13
CC - 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,61		7,66

Fonte: A autora (2018)

Tabela D3 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAP - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,55		7,86	
CC+CAP- 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,51		7,94	
CC+CAP- 100%	24	4	1	4	1	5	0	5	0	18	2	10	7,45		7,84	
CC+CAP- 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,69		7,67
CC+CAP- 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,55		7,64
CC+CAP- 100%	48	4	1	4	1	5	0	5	0	18	2	10		7,67		7,55

Fonte: A autora (2018)

Tabela C4 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAG - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,49		7,95	
CC+CAG- 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,42		7,96	
CC-CAG-100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,55		8,34	
CC+CAG- 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,49		8,05
CC+CAG- 50%	48	5	0	4	1	5	0	5	0	19	1	5		7,48		7,99
CC+CAG- 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,35		7,98

Fonte: A autora (2018)

Tabela C5 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra AE-5

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
AE-5 - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,71		7,93	
AE-5 - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,58		8,19	
AE-5 - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,89		7,77	
AE-5 - 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,66		7,96
AE-5 - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,62		7,90
AE-5 - 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,56		7,68

Fonte: A autora (2018)

Tabela C5 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,71		7,97	
CC - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,67		8,07	
CC - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,54		7,92	
CC - 5%	48	5	0	5	0	5	0	4	1	19	1	5		7,76		8,01
CC - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,64		8,08
CC - 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,54		7,76

Fonte: A autora (2018)

Tabela C7 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAP

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAP - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,84		7,98	
CC+CAP- 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,74		8,03	
CC+CAP- 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,52		8,08	
CC+CAP- 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,62		7,74
CC+CAP- 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,63		7,85
CC+CAP- 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,53		7,68

Fonte: A autora (2018)

Tabela C8 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAG

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAG - 5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,89		7,63	
CC+CAG- 50%	24	5	0	5	0	5	0	4	0	19	0	0	7,70		7,91	
CC-CAG-100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,34		7,97	
CC+CAG- 5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,87		7,24
CC+CAG- 50%	48	5	0	5	0	5	0	4	0	19	0	0		7,89		7,70
CC+CAG- 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,64		7,75

Fonte: A autora (2018)

APÊNDICE E - Ensaio de ecotoxicidade com *D. magna* com as amostras da AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento submetidas ao PFSPOs.

Tabela E1 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra AE-4 com PFSPOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
AE-4 - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,59		7,44	
AE-4 - 70%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,70		7,43	
AE-4 - 80%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,75		7,46	
AE-4 - 90%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,65		7,50	
AE-4 - 100%	24	2	3	1	4	3	2	1	4	7	13	65	6,61		7,86	
AE-4 - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,42		7,90
AE-4 - 70%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,45		7,51
AE-4 - 80%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,29		7,54
AE-4 - 90%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,29		7,41
AE-4 - 100%	48	0	5	1	4	1	4	1	4	3	17	85		7,12		7,47

Fonte: A autora (2018)

Tabela E2 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC com PFSPOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC - 6,25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,16		7,55	
CC - 12,5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0		7,04		7,79	
CC - 25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0		6,91		8,05	
CC - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,95		6,74	
CC - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	10	6,79		6,74	
CC - 6,25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,47		7,58
CC - 12,5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0			7,34		7,70
CC - 25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0			7,35		7,51
CC - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,28		6,64
CC - 100%	48	4	1	4	1	5	0	5	0	18	0	10		6,96		7,02

Fonte: A autora (2018)

Tabela E3 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAP com PFSPOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAP – 6,25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,03		7,63	
CC+CAP- 12,5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,98		7,66	
CC+CAP- 25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,91		7,51	
CC+CAP- 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,74		7,57	
CC+CAP- 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,73		7,98	
CC+CAP – 6,25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,47		7,10
CC+CAP- 12,5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,40		7,23
CC+CAP- 25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,32		7,24
CC+CAP- 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,25		7,30
CC+CAP- 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,19		7,49

Fonte: A autora (2018)

Tabela E4 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAG com PFOSOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAG – 6,25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,13		7,60	
CC+CAG – 12,5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,12		7,52	
CC+CAG - 25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,58		6,90	
CC+CAG- 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,46		8,49	
CC-CAG-100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,51		9,54	
CC+CAG – 6,25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,39		7,02
CC+CAG – 12,5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,40		6,99
CC+CAG - 25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,38		7,32
CC+CAG- 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,35		7,20
CC-CAG-100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,24		7,19

Fonte: A autora (2018)

Tabela E5 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra AE-5 com PFSPOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
AE-5 - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,88		8,40	
AE-5 - 70%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,94		7,88	
AE-5 - 80%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,92		7,51	
AE-5 - 90%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,07		7,51	
AE-5 - 100%	24	1	4	0	5	1	4	1	4	3	17	85	7,23		7,42	
AE-5 - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,49		7,44
AE-5 - 70%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,44		7,19
AE-5 - 80%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,29		7,01
AE-5 - 90%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,29		6,48
AE-5 - 100%	48	0	5	0	5	1	4	0	5	1	19	95		7,24		6,50

Fonte: A autora (2018)

Tabela E6 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC com PFSPOs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC - 6,25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,06		7,47	
CC - 12,5%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,02		7,86	
CC - 25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,98		7,67	
CC - 50%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,88		7,88	
CC - 100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,83		8,07	
CC - 6,25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		6,58		7,25
CC - 12,5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,08		7,52
CC - 25%	48	5	0	5	0	4	1	5	0	19	1	5		7,32		7,40
CC - 50%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,31		7,28
CC - 100%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,14		7,29

Fonte: A autora (2018)

Tabela E7 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAP com PFSPs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)				Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M							
CC+CAP – 10%	24	5	0	5	0	10	0	0	7,25		7,64	
CC+CAP- 50%	24	6	0	5	0	10	0	0	6,96		8,45	
CC+CAP- 100%	24	5	0	5	0	10	0	0	6,95		9,33	
CC+CAP – 10%	48	5	0	5	0	10	0	0		7,20		7,44
CC+CAP- 50%	48	6	0	5	0	10	0	0		7,24		7,36
CC+CAP- 100%	48	5	0	5	0	10	0	0		7,21		7,84

Fonte: A autora (2018)

Tabela E8 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade agudo com *Daphnia magna* para a amostra CC+CAG com PFSPs

Amostra: Concentrações/ Diluições	Tempo de exposição (h)	Réplicas (5 org em cada)								Total de organismos			pH		OD (mg L ⁻¹ O ₂)	
		1		2		3		4		vivos	imóveis	%	Início	Fim	Início	Fim
		V	M	V	M	V	M	V	M							
CC+CAG – 6,25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,28		7,53	
CC+CAG – 12,5%	24	5	0	5	0	5	0	4	1	19	0	0	7,23		7,62	
CC+CAG - 25%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	7,05		7,81	
CC+CAG- 50%	24	5	0	4	1	5	0	5	0	19	0	0	6,96		7,93	
CC-CAG-100%	24	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0	6,91		8,10	
CC+CAG – 6,25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,31		7,92
CC+CAG – 12,5%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,39		7,92
CC+CAG - 25%	48	5	0	5	0	5	0	5	0	20	0	0		7,38		7,91
CC+CAG- 50%	48	5	0	4	1	5	0	5	0	19	1	5		7,35		7,28
CC-CAG-100%	48	4	1	5	0	5	0	5	0	19	1	5		7,27		7,50

Fonte: A autora (2018)

APÊNDICE - F - Ensaios de ecotoxicidade com *P. subcapitata* com as amostras da AE-4 e AE-5 antes e após o tratamento submetidas ao PFSPOs.

Apêndice F1 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônica com *P. subcapitata* para AE-4 antes e após tratamento

Dil (%)	AE-4					CC				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	3,63E+06	2,73E+06	2,84E+06	3,06E+06	59,1	3,75E+05	1,50E+05	5,25E+05	3,50E+05	95,3
50%	2,13E+06	3,53E+06	2,33E+06	2,66E+06	64,5	2,88E+05	4,50E+05	2,38E+05	3,25E+05	95,7
25%	5,73E+06	3,08E+06	1,25E+06	3,35E+06	55,2	3,13E+06	2,44E+06	3,73E+06	3,10E+06	58,6
13%	3,55E+07	3,08E+06	8,15E+06	1,56E+07	0%	2,73E+06	8,40E+06	1,53E+06	4,22E+06	43,6
5%	1,27E+07	8,50E+06	1,80E+07	1,31E+07	0,0	5,01E+06	2,81E+06	4,51E+06	4,11E+06	45,0
	CC+ CAP (50 mg L-1)					CC+ CAG				
Dil (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	1,08E+06	1,49E+06	2,35E+06	1,64E+06	78,1	1,23E+06	1,46E+06	1,40E+06	1,36E+06	81,8
50%	1,58E+06	1,69E+06	4,09E+06	2,45E+06	67,2	2,75E+06	6,28E+06	1,10E+06	3,38E+06	54,9
25%	1,55E+06	3,10E+06	4,28E+06	2,98E+06	60,2	5,95E+06	3,50E+06	6,33E+06	5,26E+06	29,7
13%	2,16E+06	1,04E+07	1,26E+06	4,61E+06	38,3	3,60E+06	6,48E+06	1,01E+07	6,73E+06	10,1
5%	5,74E+06	8,63E+05	6,03E+06	4,21E+06	43,7	8,00E+06	1,93E+07	1,54E+07	1,42E+07	0,0

Fonte: a autora (2018)

Apêndice F2 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônica com *P. subcapitata* para AE-5 antes e após tratamento

Dil (%)	AE-5					CC				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	9,50E+05	4,40E+06	2,45E+06	2,60E+06	65,2	2,50E+06	2,15E+06	1,05E+06	1,90E+06	74,6
50%	9,15E+06	1,30E+06	1,00E+06	3,82E+06	49,0	7,30E+06	2,80E+06	1,50E+06	3,87E+06	48,3
25%	2,75E+06	4,40E+06	1,15E+07	6,20E+06	17,1	3,94E+06	1,80E+06	6,45E+06	4,06E+06	45,7
13%	5,00E+06	5,75E+06	5,35E+06	5,37E+06	28,2	3,15E+06	9,75E+06	3,90E+06	5,60E+06	25,1
5%	6,60E+06	2,60E+06	6,94E+06	5,38E+06	28,1	3,10E+06	4,05E+06	1,10E+07	6,05E+06	19,1
	CC+ CAP (50 mg L-1)					CC+ CAG				
Dil (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	7,60E+06	6,00E+05	7,00E+05	2,97E+06	60,3	1,30E+06	2,50E+06	2,45E+06	2,08E+06	72,1
50%	1,40E+06	4,05E+06	1,10E+06	2,18E+06	70,8	2,25E+06	1,80E+06	2,10E+06	2,05E+06	72,6
25%	4,65E+06	1,30E+06	1,35E+06	2,43E+06	67,5	3,05E+06	3,10E+06	6,00E+05	2,25E+06	69,9
13%	4,35E+06	2,45E+06	7,80E+06	4,87E+06	34,9	3,90E+06	1,85E+06	2,40E+06	2,72E+06	63,7
5%	1,90E+06	2,55E+06	1,28E+07	5,73E+06	23,3	3,65E+06	3,30E+06	3,25E+06	3,40E+06	54,5

Fonte: a autora (2018)

Apêndice F3 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônica com *P subcapitata* para AE-4 antes e após tratamento submetidos ao ensaio de PFSPoS

Dil (%)	AE-4					CC				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibiã o (%)
80%	7,30E+05	6,70E+05	9,60E+05	7,87E+05	90%	9,75E+04	1,60E+05	9,50E+04	1,18E+05	98,4
50%	1,48E+06	1,68E+06	1,73E+06	1,63E+06	78,2	9,50E+04	9,25E+04	1,10E+05	9,92E+04	98,7
25%	2,03E+06	1,32E+06	1,13E+06	1,49E+06	80,1	3,50E+05	2,35E+05	7,00E+04	2,18E+05	97,1
13%	1,79E+06	1,59E+06	1,10E+06	1,49E+06	80,1	3,00E+04	2,60E+05	3,95E+05	2,28E+05	96,9
5%	4,16E+06	1,69E+06	3,65E+06	3,17E+06	57,7	3,34E+06	1,49E+06	1,37E+06	2,07E+06	72,4
Dil (%)	CC+CAP					CC+CAG				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibiã o (%)
80%	1,03E+05	5,00E+04	1,48E+05	1,00E+05	98,7	1,13E+05	5,75E+04	1,80E+05	1,17E+05	98,4
50%	4,50E+04	1,08E+05	1,15E+05	8,92E+04	98,8	8,25E+04	1,73E+05	4,50E+04	1,00E+05	98,6
25%	1,25E+05	1,10E+05	7,75E+04	1,04E+05	98,6	1,20E+05	9,25E+04	1,58E+05	1,23E+05	98,4
13%	1,73E+05	3,00E+05	8,75E+04	1,87E+05	97,5	8,75E+04	1,38E+05	1,73E+05	1,33E+05	98,2
5%	1,20E+06	9,00E+05	9,20E+05	1,01E+06	86,6	7,00E+04	1,20E+05	1,25E+05	1,19E+06	84,1

Fonte: a autora (2018)

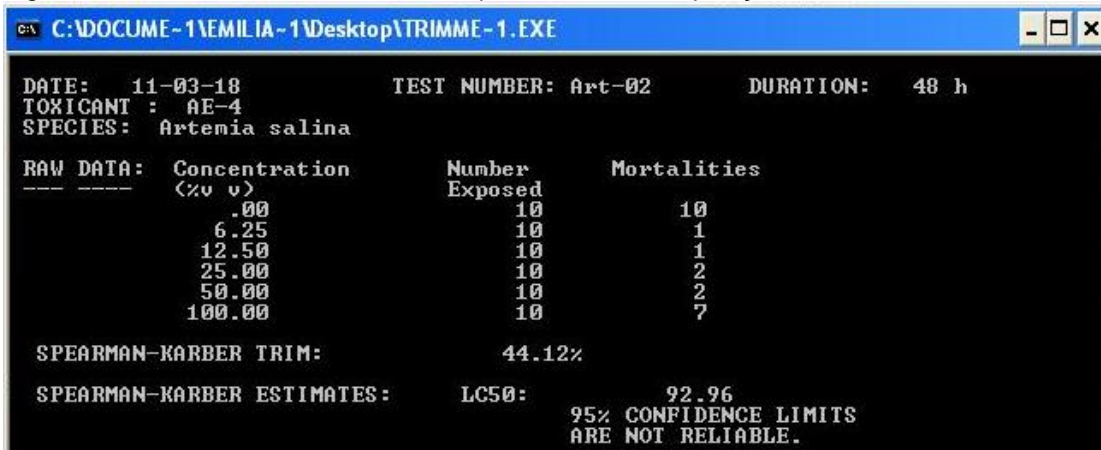
Apêndice F4 - Resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônica com *P subcapitata* para AE-5 antes e após tratamento submetidos ao ensaio de PFSPoS

Dil (%)	AE-5					CC				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	1,33E+05	5,00E+04	6,50E+04	8,25E+04	98,9	1,13E+05	6,75E+04	8,50E+04	8,83E+04	98,8
50%	7,00E+04	1,20E+05	1,25E+05	1,05E+05	98,6	1,18E+05	1,48E+05	1,35E+05	1,33E+05	98,2
25%	7,25E+04	9,25E+04	7,50E+04	8,00E+04	98,9	1,60E+05	2,35E+05	1,83E+05	1,93E+05	97,4
13%	1,13E+05	1,45E+05	1,05E+05	1,21E+05	98,4	2,00E+05	1,38E+05	2,00E+05	1,79E+05	97,6
5%	3,08E+05	7,80E+05	8,40E+05	6,43E+05	91,4	9,65E+05	1,60E+06	1,42E+06	1,33E+06	82,3
Dil (%)	CC+CAP					CC+CAG				
	Concentração Cel			Média	Inibição (%)	Concentração Cel			Média	Inibição (%)
80%	3,50E+04	3,25E+04	7,75E+04	4,83E+04	99,4	1,23E+05	4,00E+04	3,25E+04	6,50E+04	99,1
50%	1,83E+05	1,20E+05	1,63E+05	1,55E+05	97,9	1,10E+05	7,00E+04	2,58E+05	1,46E+05	98,1
25%	1,85E+05	1,15E+05	9,00E+04	1,30E+05	98,3	2,70E+05	1,83E+05	1,35E+05	1,96E+05	97,4
13%	1,90E+05	1,10E+05	1,28E+05	1,43E+05	98,1	1,35E+05	1,38E+05	1,40E+05	1,38E+05	98,2
5%	4,00E+05	3,45E+05	2,63E+05	3,36E+05	95,5	2,08E+05	2,38E+05	2,45E+05	2,30E+05	96,9

Fonte: a autora (2018)

APÊNDICE G– Resultados CE50 e CL50 no Trimmed Spearman

Figura G1 – Resultado Trimmed *A. salina* para AE-4 com exposição de 48 horas



```

C:\DOCUME~1\EMILIA-1\Desktop\TRIMME-1.EXE
DATE: 11-03-18          TEST NUMBER: Art-02          DURATION: 48 h
TOXICANT : AE-4
SPECIES:  Artemia salina

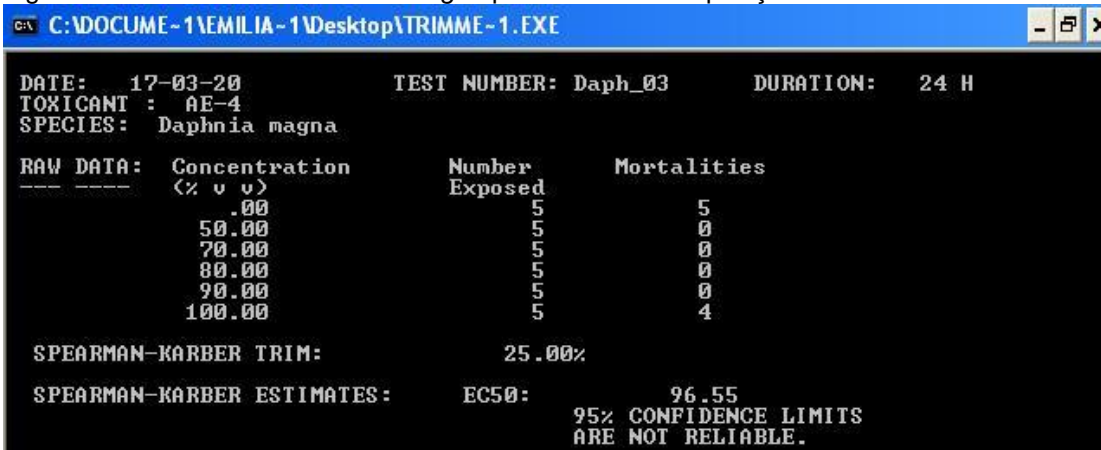
RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----
              (% v v)      Exposed
              .00              10              10
              6.25             10              1
              12.50            10              1
              25.00            10              2
              50.00            10              2
              100.00           10              7

SPEARMAN-KARBER TRIM:                44.12%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  LC50:                92.96
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.
  
```

Fonte: a autora (2018)

Figura G2 – Resultado Trimmed *D. magna* para AE-4 com exposição de 24 horas



```

C:\DOCUME~1\EMILIA-1\Desktop\TRIMME-1.EXE
DATE: 17-03-20          TEST NUMBER: Daph_03          DURATION: 24 H
TOXICANT : AE-4
SPECIES:  Daphnia magna

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----
              (% v v)      Exposed
              .00              5              5
              50.00             5              0
              70.00             5              0
              80.00             5              0
              90.00             5              0
              100.00            5              4

SPEARMAN-KARBER TRIM:                25.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:                96.55
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.
  
```

Fonte: a autora (2018)

Figura G3 – Resultado Trimmed *D. magna* para AE-4 com exposição de 48 horas



```

C:\DOCUME~1\EMILIA-1\Desktop\TRIMME-1.EXE
DATE: 17-03-20          TEST NUMBER: Daph_04          DURATION: 48 H
TOXICANT : AE-4
SPECIES:  Daphnia magna

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----
              (% v v)      Exposed
              .00              5              5
              50.00             5              0
              70.00             5              1
              80.00             5              1
              90.00             5              1
              100.00            5              5

SPEARMAN-KARBER TRIM:                .00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:                94.87
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.
  
```

Fonte: a autora (2018)

Figura G4 – Resultado Trimmed *D. magna* para AE-5 com exposição de 24 horas

```

C:\ C:\DOCUME~1\EMILIA-1\Desktop\TRIMME-1.EXE
DATE: 17-03-20          TEST NUMBER: Daph_05          DURATION: 24 H
TOXICANT : AE-5
SPECIES: Daphnia magna

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
-----
          (<% v)      Exposed
          .00              5              5
          50.00             5              0
          70.00             5              0
          80.00             5              0
          90.00             5              0
          100.00            5              4

SPEARMAN-KARBER TRIM:                25.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:                96.55
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.

```

Fonte: a autora (2018)

Figura G5 – Resultado Trimmed *D. magna* para AE-5 com exposição de 48 horas

```

C:\ C:\DOCUME~1\EMILIA-1\Desktop\TRIMME-1.EXE
DATE: 17-03-20          TEST NUMBER: Daph_06          DURATION: 48 H
TOXICANT : AE-5
SPECIES: Daphnia magn

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
-----
          (<% v)      Exposed
          .00              5              5
          50.00             5              0
          70.00             5              0
          80.00             5              0
          90.00             5              1
          100.00            5              5

SPEARMAN-KARBER TRIM:                .00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  EC50:                94.87
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.

```

Fonte: a autora (2018)