

## EFEITO DO TRATAMENTO DA ÁGUA EM ETAs NA REMOÇÃO DO FITOPLÂNCTON E CIANOTOXINAS

Cíntia Rosado de Almeida<sup>1\*</sup>; Fernanda Spiandorello<sup>2</sup> Rovana Sussella<sup>3</sup> João Sarkis Yunes<sup>4</sup> & Danilo Giroldo<sup>5</sup>.

A eutrofização é responsável pela ocorrência de florações de algas em águas continentais, incluindo Reservatórios utilizados para o abastecimento de água. Para que a água atenda aos parâmetros regulamentados desde a Portaria 518 do Ministério da Saúde, as ETAs mantêm um monitoramento rotineiro do Manancial de captação e da água tratada. O presente trabalho foi desenvolvido na barragem Maestra de Caxias do Sul-RS que sofre frequentes florações de organismos potencialmente produtores de toxinas. O objetivo deste trabalho foi verificar a eficiência e o efeito de cada etapa do tratamento na remoção do fitoplâncton e toxinas da água. Verificou-se que a barragem Maestra apresentou florações de *Microcystis aeruginosa* e *Ceratium* sp., concentrações detectáveis de clorofila-a e microcistinas, sendo levadas a ETA. Ao longo do tratamento observou-se que os organismos e a toxina foram retirados da água através da ação do cloro, do sulfato de alumínio durante a coagulação e decantação e da filtração. O tratamento é importante para a qualidade da água, no entanto são necessários mais estudos que verifiquem a eficiência da ETA diante de florações com diferentes características bióticas e abióticas da água.

**Palavras-Chave** – *Ceratium* sp., cianobactérias, microcistinas

## WATER TREATMENT EFFECT TO REMOVAL PHYTOPLANKTON AND CYANOTOXINS IN WTPs

Eutrophication is responsible for the occurrence of algal blooms in continental waters, including the reservoirs used for water supply. The government water parameters of the decree 518, for raw and drink waters, should be strictly followed by the water companies. The present work was developed at the Maestra dam in the City of Caxias do Sul, RS, a reservoir which is occasionally affected by cyanobacterial toxic blooms. The objectives of this study were to check the efficiency and effect of each stage treatment in the removal of cyanobacteria and cyanotoxins from waters. During the work the reservoir waters presented mixed blooms of *Microcystis aeruginosa* and *Ceratium* sp, with detectable levels of chlorophyll-a and cyanotoxins taken to the water treatment plant. During the treatment stages, cells of both organisms and cyanotoxins were removed from the water by chloride and alluminium sulfate addition, during coagulation, sedimentation and filtration. We conclude that such water treatment is important to keep the water potable quality. However, more studies are needed to verify the ETA efficiency under blooms of different biotic and abiotic characteristics of the water.

**Keywords** – *Ceratium* sp., cyanobacteria, microcystins.

\*<sup>1</sup> Bióloga PPGBAAC, FURG, bolsista FAPERGS, [cinthiaralmeida@gmail.com](mailto:cinthiaralmeida@gmail.com)

<sup>2</sup> Engenheira química, SAMAE, [fspiandore@samaecaxias.com.br](mailto:fspiandore@samaecaxias.com.br)

<sup>3</sup> Bióloga, SAMAE, [rsussella@samaecaxias.com.br](mailto:rsussella@samaecaxias.com.br)

<sup>4</sup> Doutor, Instituto de Oceanografia, FURG, Pesquisador CNPq, [jsyunes@furg.br](mailto:jsyunes@furg.br)

<sup>5</sup> Doutor, Instituto de Ciências Biológicas, FURG, Pesquisador CNPq, [dmbgirol@furg.br](mailto:dmbgirol@furg.br)

## INTRODUÇÃO

A eutrofização, uma das formas de degradação dos corpos d'água, é o fenômeno de aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio nos ecossistemas aquáticos (Siqueira & Oliveira-filho 2008). Este fenômeno é o principal responsável pelo aumento da densidade fitoplanctônica em ambientes costeiros e continentais.

Segundo Di Bernardo (1995), dentre os organismos do fitoplâncton que comumente dominam águas eutrofizadas estão às clorófitas, diatomáceas e cianobactérias. Estes organismos, quando aumentam em densidade devido à nutrição da água, causam danos ambientais e a saúde. Estes danos vão desde a alteração do cheiro, cor e sabor da água, bem como a potencial produção de compostos tóxicos que, ao serem liberados para a água, prejudicam a sua qualidade (Antonίου *et al.* 2005).

As cianobactérias, conhecidas também como algas verde-azuladas, são encontradas em vários ambientes aquáticos bem como em sistemas de distribuição de água (Atikovic, 2003). O controle da dominância destes organismos em Sistemas de Tratamento de água é regulamentado pelo Ministério da Saúde através das Portarias da água que mantem o controle da densidade de cianobactérias em sistemas utilizados para a captação da água. Este controle envolve a amostragem fitoplanctônica através da contagem de células e concentração de clorofila-a presentes na água. Desde a Portaria Nº 518 de 25/03/2004 sempre que o número de cianobactérias no ponto de captação no manancial exceder 20.000 células.mL<sup>-1</sup> é obrigatório à análise semanal de cianotoxinas.

No Brasil, a maioria dos sistemas públicos de abastecimento utiliza a captação de água superficial, que pode conter florações e não estar apta ao consumo humano. Por conta da qualidade das águas superficiais são utilizados tratamentos convencionais ou de ciclo completo para que a água captada atenda aos padrões de potabilidade definidos pelas Portarias (Fontana 2004). Estes tratamentos, através de procedimentos químicos e físicos, são feitos pelas Estações de Tratamento de Água (ETAs).

Dentre os processos químicos que auxiliam na retirada de células e toxinas da água podem ser citados a cloração, a floculação e a coagulação. Essas etapas causam a desestabilização química e aglutinação das partículas oriundas da água bruta, permitindo que as partículas aglutinadas decantem e sejam mais facilmente retidas nos filtros. Outras etapas como a decantação e a filtração consistem em processos físicos, no qual os sólidos formados pela floculação sedimentam e são retidos nos filtros, sendo retirados da água. Após a filtração, a água ainda passa por processos de pós-cloração, fluoretação e correção do pH, quando então sua qualidade deve atender aos padrões de potabilidade definidos pela Portaria da água do Ministério da Saúde.

Quando os tratamentos físicos e químicos da água não são eficazes na remoção das cianotoxinas, medidas são tomadas objetivando a redução dos níveis na água de consumo (Brandão & Domingos 2006). Os métodos conhecidos são adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e pós-oxidação com compostos de cloro (Viana-Veroneziet *al.* 2009) ou com ozônio (Brooke *et al.* 2006). No entanto, a utilização de agentes oxidantes apesar de remover células de cianobactérias, pode causar a lise celular e consequente liberação de toxinas na água (Soares 2009), o que representa um problema maior para Estações de Tratamento de Água.

Em sistemas de água doce, os principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxinas são *Anabaena* sp., *Aphanizomenon* sp., *Cylindrospermopsis* sp., *Lyngbyas* p. e *Microcystis* (Pearson *et*

*al.* 2010; Matthiensen *et al.* 1999; Yunes *et al.* 2003; Becker *et al.* 2009). A barragem Maestra, criada em 1971 é responsável pelo abastecimento de 23% da população de Caxias do Sul, segunda cidade mais populosa do RS (IBGE – censo 2010) e é gerenciada pelo Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE). Esta empresa mantém convênio com a Universidade Federal do Rio Grande – FURG desde 2002 através do Programa AGUAAN (Agilização e Gerenciamento da Utilização de Águas com Algas Nocivas) (Frizzo *et al.* 2004). Neste manancial já foram encontradas cianobactérias nocivas como *Anabaena crassa*, *A. circinalis*, *A. spiroides*, *A. planctonica* e *A. solitaria*, *Microcystis aeruginosa* e *M. protocystis* em florações acima de 20.000 cél.mL<sup>-1</sup> (Yunes *et al.* 2005).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência e efeito de cada etapa do tratamento da água em ETAs convencionais na remoção do fitoplâncton e cianotoxinas da água tratada.

## METODOLOGIA

### Local de estudo

O trabalho foi desenvolvido na Unidade de Pesquisas em Cianobactérias (UPC-FURG) em conjunto com o SAMAE (Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto) de Caxias do Sul. Esta empresa coleta água da Represa da Maestra (Figura 1), dentre outras presentes na região.

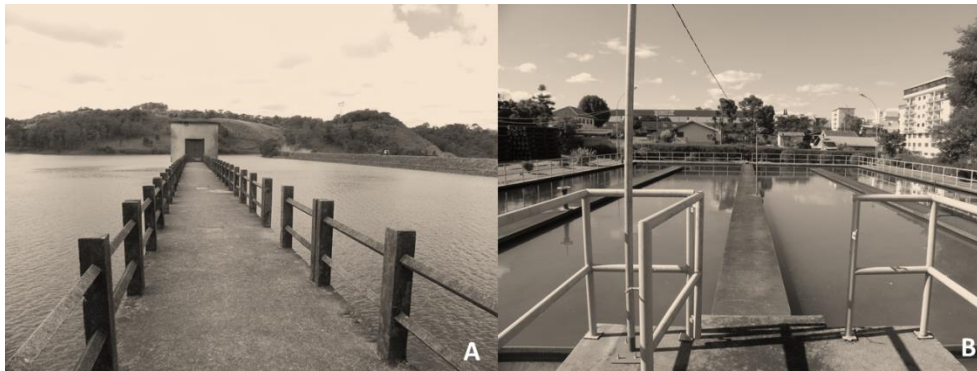


Figura 1. Barragem Maestra (A) e ETA Celeste (B), Caxias do Sul, RS, Brasil.

### Coletas

A coleta foi feita ao longo de um evento de floração, durante os dias 2 e 4 de janeiro de 2013. Os parâmetros físico-químicos da água, como temperatura e turbidez da água foram medidos por meio de uma sonda multi parâmetro Hanna. Foram feitas coletas na água bruta no Reservatório e em cada fase do tratamento de água do SAMAE: 1) Água Bruta do Reservatório Maestra; 2) Chegada da ETA; 3) Decantação 4) Antes da filtração 5) Água filtrada; 6) Água de retrolavagem dos filtros e 7) Água tratada final. Todas as coletas foram feitas em triplicata para quantificar o teor de clorofila-a, contagem celular, identificação dos organismos predominantes na água e análise de cianotoxinas.

### Análise de Clorofila-a

Amostras de 500 mL *in natura* da água bruta e de cada etapa do tratamento foram coletadas, filtradas em filtro de fibra de vidro GF-3 (Macharey-Nagel, Alemanha) e imediatamente congeladas

para até análise. A análise foi realizada na Unidade de Pesquisas em Cianobactérias – UPC- FURG, adicionando-se 10mL de metanol absoluto para extração da clorofila-a por 12h no freezer e no escuro. Após centrifugação, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro nos comprimentos de onda de 665 e 750nm. A concentração de clorofila-a foi determinada após conversão dos valores de absorbância pela equação descrita por Mackinney (1941).

### **Contagem e identificação dos organismos**

As amostras para contagem celular e identificação coletadas no Reservatório Maestra e entrada da ETA foram conservadas em lugol 4%. Na etapa 2 do tratamento (chegada da ETA), foram coletados 3 litros de água, os quais foram concentrados em filtros confeccionados com rede de plâncton (malha 22 $\mu$ m). Nas demais fases do tratamento, foram coletados 5 litros de água, os quais também foram filtrados em filtros de rede de plâncton (malha 22 $\mu$ m). Os filtros foram armazenados em vidros âmbar com 50mL de água destilada e lugol 4%.

As amostras coletadas foram mantidas em temperatura ambiente, enviadas para a UPC-FURG para contagem e identificação dos organismos presentes em cada etapa do tratamento. Esta análise foi feita através de microscópio invertido ZEISS AXIO VERT A1, aumento de 400X, utilizando câmara de sedimentação Fleming (2mL).

### **Análise de cianotoxinas**

As análises para detecção de Saxitoxinas foram realizadas na UPC-FURG por Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC-FLD, Shimadzu) utilizando coluna C-8 de 10 cm (Prodigy-Phenomenex), segundo método de Oshima (1995) adaptado, para detecção das variantes de saxitoxinas (Neo-STX, DC-STX e STX e GTX 1-5). Para amostras brutas e da entrada da ETA foram coletados 500mL de água, filtrados em filtros GF-3 (Macharey-Nagel, Alemanha) com auxílio de bomba de vácuo. O filtrado foi adicionado de HCl a uma concentração final de 0,05M, sonificando - se os filtrados em filtros de acetato celulose 0,45 $\mu$ m Sartorius (Alemanha). A amostra foi analisada em HPLC-FLD quanto a presença de saxitoxinas. As amostras coletadas ao longo do tratamento foram acondicionadas em garrafas de PVC de 500mL com HCl 0,05M, sonificadas e analisadas em HPLC-FLD.

As amostras para análise de microcistinas foram coletadas em potes plásticos estéreis de 80mL e congelados até o momento da análise, após prévia sonificação. Estas análises foram feitas na UPC-FURG por meio do imunoenensaio em placas *Microcystin Plate Kit* Envirologix, o qual apresenta limite de detecção entre 0,16 e 2,5  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>. A absorbância das amostras para esta cianotoxina foi analisada em Leitora de Placa (MR-96A) nos comprimentos de onda entre 450 e 540nm.

### **Análises estatísticas**

A análise de abundância das espécies foi considerada suficiente quando atingida a contagem de 100 indivíduos (células) da espécie não colonial dominante. Para os parâmetros quantitativos analisados foram calculadas as médias e desvios padrão e calculada análise de variância de uma via (ANOVA) seguida de pós-teste de Tukey. Os programas estatísticos utilizados foram ORIGIN 6.0 e STATISTICA 6.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dois gêneros, a cianobactéria *Microcystis aeruginosa* e o dinoflagelado *Ceratium* sp. foram dominantes ao longo de todas as etapas do tratamento. Segundo a atual Portaria 2914/2011 da potabilidade da água, o número de células de *M. aeruginosa* encontrada, sendo acima de 20.000 células.mL<sup>-1</sup>, torna obrigatório o monitoramento semanal da densidade celular e da presença de cianotoxinas nas ETAs.

Os resultados para análise de clorofila-a e contagem celular mostraram que há diminuição significativa ( $p < 0,05$ ) na concentração deste pigmento ao longo das etapas do tratamento. Isto é mostrado nas Figuras 2 e 3, onde se verificou que a concentração de clorofila-a e células diminuíram significativamente da água bruta da Maestra para as demais etapas do tratamento. Essa diminuição pode ser explicada pela profundidade de captação da água, que na data de coleta estava sendo realizada nas comportas situadas em profundidades de quatro e nove metros. Estas profundidades em ambientes de água doce podem sofrer relevante diminuição da radiação solar, o que colabora para a redução na biomassa fitoplanctônica.

Apesar do pequeno aumento da concentração de clorofila-a das Etapas 2-3, este resultado não foi significativo e pode ter ocorrido devido à adição de agentes coagulantes que promovem a formação de floculos que ainda não haviam sedimentado. O sulfato de alumínio atua na formação de floculos através da adsorção deste composto à matéria orgânica, principalmente células viáveis de organismos autotróficos que chegam as ETAs. Assis (2006) mostrou que a adição de sulfato de alumínio na água é eficaz na remoção de clorofila-a, sendo que o pH quanto mais próximo de 5 produz maiores tamanhos de floculos. No presente trabalho, os parâmetros físico-químicos coletados mostram que a água mantém-se levemente ácida desde a chegada a ETA até o fim do tratamento (Tabela 1). Este pH não prejudicou a remoção de células viáveis da água que pode ser verificado nas etapas seguintes de decantação (3-4) e filtração (4-5) que mostraram-se eficientes na remoção deste pigmento da água.

A concentração de microcistinas na água bruta ficou próxima de 2 µg.L<sup>-1</sup>, no entanto diminuiu significativamente na chegada na ETA e apresentou-se em níveis abaixo dos limites de detecção do imunoenensaio utilizado ( $< 0,16 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) na água tratada final.



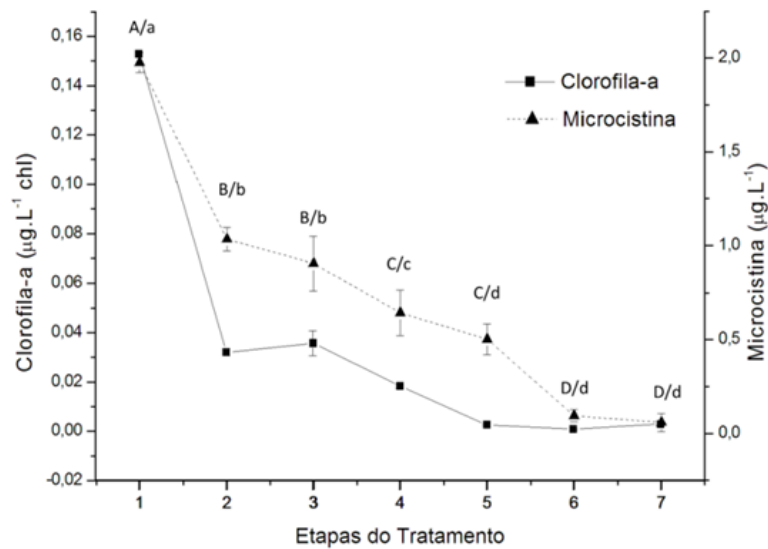


Figura 2. Concentração de clorofila-a e microcistinas nas etapas do tratamento: 1) Água Bruta do Reservatório Maestra; 2) Chegada da ETA; 3) Decantação 4) Antes da filtração; 5) Água filtrada; 6) Água de retrolavagem dos filtros e 7) Água tratada final; Teste post hoc Tukey ( $p < 0,05$ ): Microcistinas (letras maiúsculas) clorofila-a (letras minúsculas).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos analisados durante as etapas do tratamento: (1) Água Bruta do Reservatório Maestra (2) Chegada da ETA (3) Decantação (4) Antes da filtração (5) Água filtrada (6) Água de retrolavagem dos filtros e (7) Água tratada final;

Etapas do tratamento	pH	Temperatura da água (°C)	Condutividade (µs.cm <sup>-1</sup> )
1	9,99	23,52	68
2	6,94	20,18	117
3	6,58	19,36	68
4	6,43	19,87	72
5	6,45	19,7	69
6	6,16	20,86	78
7	6,11	20,36	76

A profundidade de captação da água foi um fator importante que colaborou na redução da toxina da água e pode ser relacionada a menor biomassa fitoplanctônica coletada a quatro e nove metros. Entre as etapas 2 e 4 após adição de sulfato de alumínio também ocorreu redução significativa de microcistinas da água. Este composto atua na formação de floculos que tendem a coagular e decantar pela ação da gravidade, promovendo a remoção física da toxina intracelular. A remoção da microcistina da água foi complementada na filtração, onde os floculos mais finos que não sedimentaram no decantador foram removidos.

A fração de toxina dissolvida na água através do rompimento das células parece ser removida pela adição de cloro, que ocorre em dois momentos: pré-cloração e pós-cloração. A pré-oxidação com compostos clorados auxilia na coagulação, removendo substâncias húmicas e matéria orgânica da água e melhorando sua coloração aparente (Lage Filho e Ferreira Filho, 1997). Além

disso, a adição de cloro após a filtração remove 95% da microcistina livre no meio, no entanto, as concentrações de cloro adicionadas devem ser rigorosamente controladas devido a formação de trihalometanos (Perez 2008).

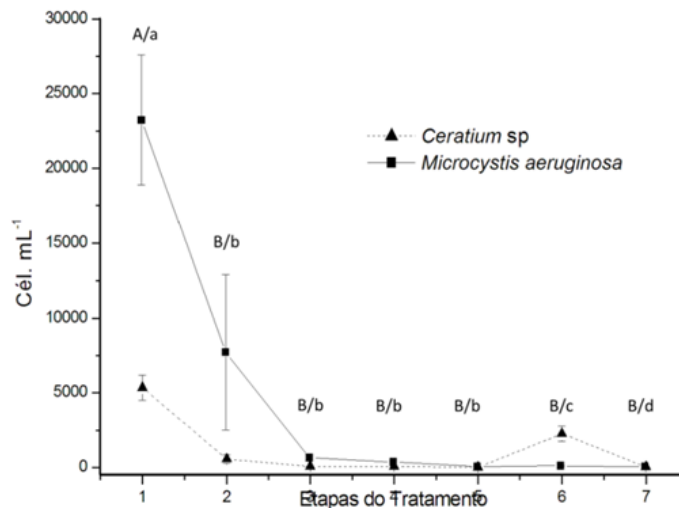


Figura 3. Contagem celular nas etapas do tratamento: (1) Água Bruta do Reservatório Maestra (2) Chegada da ETA (3) Decantação (4) Antes da filtração (5) Água filtrada (6) Água de retrolavagem dos filtros e (7) Água tratada final; Teste post hoc de Tukey ( $p < 0,05$ ) para: *Microcystis aeruginosa* (letras maiúsculas) *Ceratium* sp. (letras minúsculas).

Quanto aos resultados da análise de saxitoxinas, verificou-se que as variantes de STX analisadas eram ausentes na água bruta do manancial. Os resultados obtidos mostram que a escolha de uma profundidade de captação adequada é importante na redução de florações que chegam as ETAs. Além disso, a adição de sulfato de alumínio para coagulação, a filtração e adição de cloro atua de diferentes formas na desinfecção da água, sendo ambas importantes na remoção de células e toxinas intracelulares ou dissolvidas na água. Apesar de o resultado mostrar-se satisfatório na remoção de toxinas, é necessária a realização de mais coletas, objetivando verificar como seria o comportamento da ETA frente a florações de maior densidade celular, com diferentes espécies, pH e temperatura da água.

## REFERÊNCIAS

- Assis, R. S. S. 2006. Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas por flotação por ar dissolvido – Estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes. Dissertação do PPG em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, 119p.
- Antoniou, M.G. 2005. Cyanotoxins: New Generation of Water Contaminants. *Journal of environmental engineering*.131(9), 1239-1243pp.
- Atikovic, E. 2003. “Evaluation of a new DNA amplification technique to screen cyanobacteria isolated from drinking water sources for microcystin toxins.” *NorseScientist*, 39-44pp, <http://www.nku.edu/~norsci/issue1/2003-2atikovic.pdf>. acessado em 9 julho, 2012.
- Becker V.; Cardoso L.S.; Huszar V. L. M.; 2009. Diel variation of phytoplankton functional groups in a subtropical reservoir in southern Brazil during an autumnal stratification period. *AquaticEcology*, 43, 285-293pp.

- Brandão, L. H. & Domingos, P. 2006. Fatores ambientais para a floração de cianobactérias tóxicas. *Saúde e Ambiente em revista, Duque de Caxias*, 1(2), 40-50pp.
- Brooke, S.; Newcombe, G.; Nicholson, B. & Klass, G. 2006 Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation. *Toxicon*, 48, 1054-1059pp.
- Cybis, L. F.; Bendati, M. M.; Maizonave, C. R. M.; Werner, V. R. & Rodrigues, C. D. 2006. *Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba do Sabão e lago Guaíba*. Porto Alegre, RS. Rio de Janeiro: ABES, 64p.
- Di Bernardo, L. 1995. Algas e suas Influências na Qualidade das Águas e nas Tecnologias de Tratamento. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 140p.
- Fontana, A. O. 2004. Sistema de Leito de drenagem e sedimentador como solução para redução de volume de lodo de decantadores e reuso de água de lavagem de filtros – Estudo de Caso – ETA Cardoso. Dissertação do PPG em Engenharia Urbana do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- Frizzo, E. E.; Becker, V.; Spiandorello, F. B.; Girardi, R.; Yunes, J. S. 2004. *Implantação do monitoramento fitoplanctônico, com ênfase em cianobactérias e cianotoxinas, nos mananciais de abastecimento do município de Caxias do Sul, RS.*, 10p.
- Lage Filho F. A. & Ferreira Filho, S. S. 1997. Estudo piloto de tratabilidade de águas eutrofizadas: efeitos da pré-oxidação com cloro livre no processo de filtração, Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental.
- Matthiensen, A., Yunes, J. S.; Codd, G. A. 1999. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Biologia*, 59(3), 361-376pp.
- Pearson, L.; Mihali, T.; Moffitt, M.; Kellmann R.; Neilan B. 2010. On the Chemistry, Toxicology and Genetics of the Cyanobacterial Toxins, Microcystin, Nodularin, Saxitoxin and Cylindrospermopsin. *Marine Drugs*, 8, 1650-1680pp.
- Perez, M. F. 2008. Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas de abastecimento, pela associação de técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio. Tese do PPG em Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos. 259p.
- Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Em <http://www.in.gov.br/autenticidade.html>, acessado em 6 de abril, 2012.
- Portaria Nº 518, de 25 de maio de 2004. Em <http://www.quimlab.com.br/PDF-art/Portaria%20no.%20518.pdf>, acessado em 6 de abril, 2012.
- Siqueira, D. B. & Oliveira-Filho, E. C. 2008. Cianobactérias de água doce e saúde pública: uma revisão. *Universitas Ciências da Saúde*, 3(1), 109-127pp.
- Soares, R. M. 2009. Toxicologia de cianotoxinas: microcistinas as estrelas do tema. *Oecologia Brasiliensis*, 13(2), 259-271pp.
- Viana-Vorenzi, M.; Giani, A.; Melo, C. S.; Gomes, L. L. & Libânio, M. 2009. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 14(2), 193-204pp.
- Yunes, J. S.; Cunha, N. T.; Barros, L. P.; Proença, L. A. O. & Monserrat, J. M. 2003. Cyanobacterial Neurotoxins from Southern Brazilian Freshwaters. *Comments on Toxicology*, Vol. 9, 2, 103-116.
- Yunes, J. S.; Matthiensen A.; Carneiro, C.; Oroski, F. Becker, F. & Carvalho, M. C. 2005. Florações de Cianobactérias Tóxicas: Mãos à Obra ao Problema. In: Roland, F.; César, D. e Marinho, M.: Lições de limnologia, 299-323 pp. Rima Editora.