



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA/EPUFBA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE  
MICROPOLUENTES EM ÁGUA.**

José Osmar Andrade Guimarães Neto

Salvador - Bahia  
Março, 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**ESCOLA POLITÉCNICA/EPUFBA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE  
MICROPOLUENTES EM ÁGUA.**

José Osmar Andrade Guimarães Neto

Dissertação apresentada a Escola Politécnica da  
Universidade Federal da Bahia como requisito  
parcial para a obtenção do título de Mestre em  
Meio Ambiente, Águas e Saneamento.

Orientador:  
Prof. PhD Terencio Rebello de Aguiar Junior

Salvador - Bahia  
Março, 2020

---

G963 Guimarães Neto, José Osmar Andrade.

Estudo da eficiência de adsorventes para a remoção de micropoluentes em água / José Osmar Andrade Guimarães Neto. – Salvador, 2020.

107 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Terencio Rebello de Aguiar Junior.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2020.

1. Água - Análise. 2. Água – Poluição. 3. Água – Purificação - Adsorção. 4. Pesticidas – Aspectos ambientais. I. Aguiar Junior, Terencio Rebello de. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD.: 628.16

---



Jose Osmar Andrade Guimarães Neto

## Estudo da eficiência de adsorventes para a remoção de micropoluentes em água

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Terencio Rebello de Aguiar Junior  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Adriana Costa Ferreira  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Umut Sen  
Universidade de Lisboa

Salvador  
09 de março de 2020

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, sempre à Deus e a Jesus, pelo dom da vida, pelo amparo nos momentos difíceis, pelas oportunidades da vida e de poder viver estes momentos.

Quero agradecer também a toda minha família que se fez presente em todo o momento da minha formação pessoal e profissional, a minha namorada e amigos de infância, da UFBA, do trabalho, de todos os lugares.

Quero agradecer e destacar a grande oportunidade de poder conviver com os professores Terencio Rebello de Aguiar Junior e Lafayette Dantas da Luz que me acolheram na UFBA, mesmo com todo o estigma de alunos externos à UFBA e me proporcionaram um alto conhecimento científico e pessoal.

“O próprio Senhor irá à sua frente e estará com você; Ele nunca o deixará, nunca o abandonará. Não tenha medo! Não se desanime!”  
(Deuteronômio 31:8).

## RESUMO

Diversos estudos têm apontado para a grave redução dos níveis de qualidade e quantidade dos mananciais, em todo mundo, principalmente os que cortam adensamentos urbanos e os que são utilizados para abastecimento humano. A redução da qualidade dos mananciais é ocasionada pela pressão antrópica que impõe poluentes como nitrogênio, fósforo, pesticidas, hidrocarbonetos, metais pesados, entre outros causadores de graves problemas ambientais, a exemplo da eutrofização, principalmente quando a floração é constituída de cianobactérias tóxicas. Essas florações vêm ocasionando inúmeros impactos, como redução da qualidade da água e morte da fauna aquática, chegando a afetar, em alguns casos, seres humanos com consequências alarmantes. Uma das alternativas bastante utilizada para remediar poluentes em mananciais é a utilização de adsorventes, com destaque para os remediadores químicos a base de metais, como o alumínio e ferro. No entanto, muito se discute sobre a eficiência desses materiais. Nesse sentido, o presente estudo buscou avaliar a eficiência de novos adsorventes para serem utilizados como remediadores poluentes em mananciais de abastecimento humano. Para isso, o presente estudo foi dividido em dois capítulos. No primeiro capítulo foi estudada a eficiência dos atuais métodos de adsorção aplicados no manancial Joanes I, baseados em alumínio e lantânio. Na sequência foram conduzidos ensaios de adsorção com três adsorventes (Carvão betuminoso com pedra-pome; Carvão de coco com zeólita e Zeólita com pedra-pome) que podem servir de alternativa aos atuais métodos aplicados na barragem no rio Joanes I. Os ensaios foram conduzidos em amostras de água contaminadas com fósforo, nitrato e amônia, em concentrações iniciais de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , mantendo-se as condições de ensaio controladas em pH  $7 (\pm 0,3)$ , temperatura  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação de 30 rpm. Após os estudos com água contaminada em laboratório, o adsorvente a base de carvão e pedra pome obteve as melhores eficiências e foi utilizado nos ensaios de adsorção com amostras de água da barragem do Joanes I, podendo dar indícios iniciais da sua aplicação comercial e para estudos futuros. Os resultados indicaram que os atuais adsorventes (alumínio e lantânio) utilizados pelas prestadoras de serviços de saneamento básico na barragem do rio Joanes I, não constituem uma medida eficaz para a remoção de poluentes, como fósforo, nitrogênio, cianobactérias e toxinas, além de causar efeitos colaterais como a promoção da liberação de toxinas em água. Com relação aos estudos de adsorção, verificou-se que as melhores eficiências de remoção foram obtidas pela adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome apresentando eficiências de 72% para o Fósforo, 70% para o Nitrato e 35% para amônia com tempo de equilíbrio em 360 minutos. Já quando da aplicação em amostras reais do Joanes I foram mantidas condições operacionais

próximas dos ensaios com água contaminada em laboratório: pH 6,5 ( $\pm 0,3$ ), temperatura 22 °C. O adsorvente apresentou altas eficiência de remoção das frações do nitrogênio: amônia, nitrito e nitrato, bem como do fósforo e ortofosfato chegando à eficiência de 99,9% para os compostos na faixa de tempo de 240 a 360. Em relação à densidade de cianobactérias na amostra do rio Joanes, o adsorvente apresentou um processo de remoção, removendo 81% da densidade inicial de cianobactérias na amostra, saindo de 12.850 Cel mL<sup>-1</sup> para 2.560 Cel mL<sup>-1</sup> no tempo final de 2.880 minutos. Já em relação as Saxitoxinas, o adsorvente obteve uma eficiência de remoção de 99,8% ao final do processo, no tempo 2.880 minutos. No capítulo dois foram conduzidos ensaios de adsorção com o objetivo de avaliar a eficiência da biossorventes na remoção de pesticidas através de cascas de *Quercus cerris* e *Quercus suber*. Os estudos foram realizados com variação de pH (3, 7 e 9), temperatura (10, 20, 30 e 40) °C, e agitação de 30 rpm. A análise dos pesticidas foi realizada através do protocolo de extração da SANCO/10232/2006 EU. Como resultados, as maiores eficiências de adsorção (80% e 70%), dos pesticidas foi encontrada em pH 3, temperatura de 30°C e 360 minutos. A cinética de adsorção de pesticidas seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem para a atrazina e pseudo-primeira ordem para os todos os pesticidas. Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que os adsorventes utilizados no manancial Joanes I (alumínio e lantânio) apresentam baixa eficiência na remediação de cianobactérias, fósforo e toxinas, observou-se que a densidade de cianobactérias aumentava em conjunto com as concentrações de toxinas nos meses subsequentes aplicação desses adsorventes. Pode-se demonstrar a também nesse estudo as altas eficiências do adsorvente a base de carvão com pedra pome, onde obteve-se eficiências de adsorção (> 98%) para os contaminantes (nitrogênio, fósforo, alumínio, ferro, cianobactérias, saxitoxinas), podendo ser uma alternativa eficiente no controle ambiental após estudos adicionais. Para os pesticidas, as cascas de *Quercus cerris* e *Quercus suber* podem ser uma alternativa eficaz e econômica para a remediação de mananciais contaminados com os pesticidas estudados, apresentando eficiências de remoção entre 70%-80%.

**Palavras-chave:** Poluição hídrica. Nutrientes. Pesticidas. Adsorventes. Mananciais de abastecimento.



## ABSTRACT

Several studies have pointed to the serious reduction in the levels of quality and quantity of water sources, worldwide, mainly those that cut urban densities and those that are used for human supply. The reduction in the quality of water sources is caused by anthropic pressure that imposes pollutants such as nitrogen, phosphorus, pesticides, hydrocarbons, heavy metals, among other causes of serious environmental problems, such as eutrophication, especially when flowering is constituted by toxic cyanobacteria. These blooms have caused numerous impacts, such as reduced water quality and the death of aquatic fauna, reaching, in some cases, human beings with alarming consequences. One of the alternatives widely used to remedy pollutants in water sources is the use of adsorbents, with emphasis on chemical remedies based on metals, such as aluminum and iron. However, much is discussed about the efficiency of these materials. In this sense, the present study sought to evaluate the efficiency of new adsorbents to be used as polluting remedies in sources of human supply. For this, the present study was divided into two chapters. In the first chapter, the efficiency of the current adsorption methods applied to the Joanes I spring, based on aluminum and lanthanum, was studied. Following, adsorption tests were conducted with three adsorbents (Bituminous coal with pumice; Coconut coal with zeolite and Zeolite with pumice) that can serve as an alternative to the current methods applied in the dam on the Joanes River I. The tests were conducted in water samples contaminated with phosphorus, nitrate and ammonia, in initial concentrations of 1 mg L<sup>-1</sup>, keeping the test conditions controlled at pH 7 ( $\pm$  0.3), temperature 22 ° C and agitation of 30 rpm. After studies with contaminated water in the laboratory, the adsorbent based on coal and pumice stone obtained the best efficiencies and was used in the adsorption tests with water samples from the Joanes I dam, and may give initial indications of its commercial application and for studies future. The results indicated that the current adsorbents (aluminum and lanthanum) used by basic sanitation service providers in the Joanes I river dam, are not an effective measure for the removal of pollutants, such as phosphorus, nitrogen, cyanobacteria and toxins, besides causing side effects like promoting the release of toxins in water. Regarding the adsorption studies, it was found that the best removal efficiencies were obtained by the adsorbent composed of bituminous coal with pumice, showing efficiencies of 72% for Phosphorus, 70% for Nitrate and 35% for ammonia with equilibrium time in 360 minutes. When applied to real samples of Joanes I, operating conditions were maintained close to the tests with contaminated water in the laboratory: pH 6.5 ( $\pm$  0.3), temperature 22 ° C. The adsorbent showed high efficiency in the removal of nitrogen fractions: ammonia, nitrite and nitrate, as well as phosphorus and

orthophosphate reaching 99.9% efficiency for compounds in the 240 to 360 time range. In relation to the density of cyanobacteria in the Joanes river sample, the adsorbent showed a removal process, removing 81% of the initial density of cyanobacteria in the sample, going from 12,850 Cel mL<sup>-1</sup> to 2,560 Cel mL<sup>-1</sup> in the final time of 2,880 minutes. In relation to Saxitoxins, the adsorbent obtained a removal efficiency of 99.8% at the end of the process, in time 2,880 minutes. In chapter two, adsorption tests were conducted with the objective of evaluating the efficiency of the biosorbents in the removal of pesticides through *Quercus cerris* and *Quercus suber* husks. The studies were carried out with a variation of pH (3, 7 and 9), temperature (10, 20, 30 and 40) ° C, and agitation of 30 rpm. The analysis of pesticides was carried out using the SANCO / 10232/2006 EU extraction protocol. As a result, the highest adsorption efficiencies (80% and 70%) of the pesticides were found at pH 3, temperature of 30 ° C and 360 minutes. The adsorption kinetics of pesticides followed the kinetics of pseudo-second order for atrazine and pseudo-first order for all pesticides. The results obtained in this study allow us to conclude that the adsorbents used in the Joanes I stock (aluminum and lanthanum) have low efficiency in the remediation of cyanobacteria, phosphorus and toxins, it was observed that the density of cyanobacteria increased with the concentrations of toxins in the months subsequent application of these adsorbents. It can also be demonstrated in this study the high efficiencies of the coal-based adsorbent with pumice, where adsorption efficiencies (> 98%) were obtained for contaminants (nitrogen, phosphorus, aluminum, iron, cyanobacteria, saxitoxins), it can be an efficient alternative in environmental control after further studies. For pesticides, the shells of *Quercus cerris* and *Quercus suber* can be an effective and economical alternative for the remediation of springs contaminated with the studied pesticides, with removal efficiencies between 70% -80%.

**Keywords:** Water pollution. Nutrients. Pesticides. Adsorbents. Supply sources.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Representação esquemática do ciclo do fósforo em um ambiente natural.	26
<b>Figura 2 -</b> Distribuição das espécies químicas em uma solução devido a variação do pH.	37
<b>Figura 3 -</b> Mapa de zoneamento do uso do solo da APA Joanes/Ipitanga, indicando os possíveis usos para cada zona.	39
<b>Figura 4 -</b> Índice de Qualidade das Águas aplicado nos pontos de monitoramento da EMBASA, refletindo os níveis de qualidade da Bacia do Rio Joanes I e II.	40
<b>Figura 5 –</b> Fluxograma resumido da metodologia	43
<b>Figura 6 -</b> Mapa de localização espacial da bacia hidrográfica do Rio Joanes, Bahia/Brasil.	46
<b>Figura 7 -</b> Agitadores mecânicos da Ethik Technology modelo 217-1 onde foram conduzidos os ensaios de adsorção.	49
<b>Figura 8 –</b> Ponto de captação da água do manancial Joanes I.	50
<b>Figura 9 –</b> Equipamento para a realização da Microscopia eletrônica de varredura.	52
<b>Figura 10 -</b> Índice de Qualidade das Águas aplicado no ponto RCN-JN-001, na barragem do rio Joanes I, para o período de monitoramento e de 2014 até 2018.	56
<b>Figura 11 -</b> Índice de Estado Trófico das Águas aplicado no ponto RCN-JN-001, na barragem do rio Joanes I, para o período de monitoramento e de 2014 até 2018	56
<b>Figura 12 –</b> Valores de precipitação total mensal, medidos na barragem do rio Joanes I, no período de janeiro de 2013 a julho de 2016.	58
<b>Figura 13 -</b> Valores de nível médio mensal da barragem, medidos na barragem do rio Joanes I, no período de janeiro de 2013 a fevereiro de 2017.	59
<b>Figura 14 -</b> Curva de permanência da cora da barragem do Joanes I	59
<b>Figura 15 -</b> Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2013 a abril de 2018 na superfície do ponto JOI REP na barragem do rio Joanes I.	60
<b>Figura 16 -</b> Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	61

<b>Figura 17</b> - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no metalímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	61
<b>Figura 18</b> - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	62
<b>Figura 19</b> – Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2013 a abril de 2018 no epilímnio do ponto JOI REP na barragem do rio Joanes I.	65
<b>Figura 20</b> - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	65
<b>Figura 21</b> - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I	66
<b>Figura 22</b> - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	66
<b>Figura 23</b> - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI REP na barragem do rio Joanes I.	68
<b>Figura 24</b> - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I	68
<b>Figura 25</b> - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no metalímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	68
<b>Figura 26</b> - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.	68
<b>Figura 27</b> – Ensaio de eficiência de adsorção de Fósforo (P) em três adsorventes.	74
<b>Figura 28</b> – Ensaio de eficiência de adsorção de Nitrato (NO <sub>3</sub> .) em três adsorventes	75

<b>Figura 29</b> – Ensaio de eficiência de adsorção de Amônia (NH <sub>3</sub> ) em três adsorventes	76
<b>Figura 30</b> - Eficiência de adsorção de Nitrogênio Total, Amônia, Nitrito e Nitrato com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.	78
<b>Figura 31</b> - Eficiência de adsorção de Fósforo e Ortofosfato com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.	79
<b>Figura 32</b> - Eficiência de adsorção de Alumínio e Ferro Total com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome	79
<b>Figura 33</b> - Eficiência de adsorção de Cianobactérias e Saxitoxinas com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.	80
<b>Figura 34</b> – MEV do carvão betuminoso com ampliação de 1000x.	80
<b>Figura 35</b> – MEV do carvão betuminoso com ampliação de 1000x.	81
<b>Figura 36</b> – Estrutura química dos pesticidas estudados Fluazifop-P-Butyl (A), Lactofen (B), Lambda-Cyhalothrin (C), Clorpirifós (D) e Atrazina (E).	93
<b>Figura 37</b> – Metodologia de extração de pesticidas utilizando a técnica SPE.	96
<b>Figura 38</b> - Eficácia de remoção de pesticidas (atrazina, fluazifop-p-butila, lactofen, lambda-cialotrina e clorpirifós) pelas cascas de <i>Q. cerris</i> e <i>Q. suber</i> , em diferentes faixas de pH da amostra.	99
<b>Figura 39</b> –Eficácia de remoção de pesticidas (atrazina, fluazifop-p-butila, lactofen, lambda-cialotrina e clorpirifós), pelas cascas <i>Q. cerris</i> e <i>Q. suber</i> , em função da variação de temperatura da amostra.	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Limites máximos permitidos dos micro-poluentes alvo nesse estudo pelas resoluções brasileiras.	38
<b>Tabela 2</b> – Descrição dos adsorventes que serão utilizados nos estudos de adsorção.	48
<b>Tabela 3</b> - Análise estatística descritiva da conformidade dos parâmetros físicos e químicos com os padrões da legislação do Brasil, EUA e Europa, no reservatório Joanes I no período janeiro de 2013 a abril de 2018.	54
<b>Tabela 4</b> – Análise estatística descritiva do IQA e IET do ponto RCN-JN-001 durante o período de 2013 a 2018	56
<b>Tabela 5</b> – Análise estatística descritiva de precipitação e nível da barragem do Joanes I durante o período de 2013 a 2017.	58
<b>Tabela 6</b> – Estatística descritiva da curva de permanência.	60
<b>Tabela 7</b> - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro cianobactérias com os padrões da legislação do Brasil, Europeia e o nível de alerta 2 (Chorus e Bartram, 1999), nos pontos JOI_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.	63
<b>Tabela 8</b> - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro microcistinas com os padrões da legislação do Brasil e da Organização Mundial da Saúde (OMS), nos pontos JOI_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.	71
<b>Tabela 9</b> - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro saxitoxinas com os padrões da legislação do Brasil da Organização Mundial da Saúde (OMS), nos pontos JOI_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.	71
<b>Tabela 10</b> – Caracterização da amostra de água do Joanes.	77
<b>Tabela 12</b> – Caracterização do EDS do carvão betuminoso.	82
<b>Tabela 13</b> – Caracterização do EDS da Pedra pome.	82
<b>Tabela 14</b> – Descrição dos adsorventes que serão utilizados nos estudos de adsorção.	93

<b>Tabela 15</b> – Propriedades físicas e químicas dos pesticidas estudados. Sw - Solubilidade em água a 20 ° C; Kow - coeficiente de partição octanol-água; Koc - coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo; DT50 - meia-vida de degradação do solo (hidrólise aquosa a 20 °C e pH 7); GUS - Potencial de lixiviação (Índice de onipresença das águas subterrâneas).	94
<b>Tabela 16</b> - Parâmetros de qualidade obtidos para GC-MS e íons usados para quantificação (m/z1) e identificação.	97
<b>Tabela 17</b> – Variação de K1 e coeficientes de regressão para o modelo de pseudo-primeira ordem para a casca de Quercus suber.	102
<b>Tabela 18</b> – Variação de K1 e coeficientes de regressão para o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de atrazina para a casca de Quercus cerris e Quercus suber.	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
APA	Área de Proteção Ambiental
AWWA	American Water Works Association Research Foundation
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONERH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
EDX	Espectrômetro de Raio-X
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
HA	Hectares
IET	Índice de Estado Trófico
IQA	Índice de Qualidade da Água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
PH	Potencial Hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
RNA	Ácido Ribonucleico
RPGA	Regiões de planejamento e gestão das águas



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL</b>	<b>25</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>25</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>26</b>
<b>3.1 SITUAÇÃO ATUAL DA ÁGUA NO BRASIL</b>	<b>26</b>
<b>3.2 DINÂMICA DO FÓSFORO (P)</b>	<b>27</b>
<b>3.3 DINÂMICA DO NITROGÊNIO</b>	<b>29</b>
<b>3.4 EUTROFIZAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS</b>	<b>30</b>
<b>3.5 PESTICIDAS E SEUS IMPACTOS</b>	<b>31</b>
<b>3.5.1 PESTICIDAS NO BRASIL</b>	<b>33</b>
<b>3.6 USO DE REMEDIADORES QUÍMICOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO (P)</b>	<b>33</b>
<b>3.6.1 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA POR SAIS DE ALUMÍNIO</b>	<b>34</b>
<b>3.6.2 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA POR SAIS DE FERRO</b>	<b>35</b>
<b>3.6.3 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA POR LANTÂNIO</b>	<b>36</b>
<b>3.7 PROCESSOS DE REMOÇÃO POR ADSORÇÃO</b>	<b>37</b>
<b>3.7.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO</b>	<b>38</b>
<b>3.8 LIMITES DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA PARA POLUENTES EM ANÁLISE</b>	<b>39</b>
<b>3.9 SITUAÇÃO ATUAL DO MANANCIAL JOANES I</b>	<b>41</b>
<b>4. METODOLOGIA GERAL</b>	<b>44</b>
<b>4.1 METODOLOGIA DO CAPÍTULO 1</b>	<b>47</b>
<b>4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DA BARRAGEM DO JOANES I</b>	<b>47</b>
<b>4.1.2 DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO JOANES I</b>	<b>48</b>
<b>4.1.3 DADOS METEOROLÓGICOS E HIDRÁULICOS</b>	<b>50</b>
<b>4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM MINERAIS PARA APLICAÇÃO NO JOANES I</b>	<b>50</b>

<b>4.2.1</b>	<b>DESCRIÇÃO DOS ADSORVENTES</b>	<b>50</b>
<b>4.2.2</b>	<b>ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM ÁGUA ARTIFICIAL</b>	<b>50</b>
<b>4.2.3</b>	<b>ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DO MELHOR ADSORVENTE</b>	<b>51</b>
<b>4.2.4</b>	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO JOANES I</b>	<b>52</b>
<b>4.2.5</b>	<b>ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MANANCIAL JOANES I</b>	<b>53</b>
<b>4.2.6</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)</b>	<b>53</b>
<b>4.2.8</b>	<b>ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.</b>	<b>55</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS DO CAPÍTULO 1</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA NO PONTO DE CAPTAÇÃO DO RIO JOANES I.</b>	<b>56</b>
<b>5.2</b>	<b>ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE PRECIPITAÇÃO E NÍVEL DA BARRAGEM DO MANANCIAL JOANES I</b>	<b>59</b>
<b>5.3</b>	<b>EFEITO DOS REMEDIADORES QUÍMICOS NAS CONCENTRAÇÕES DE FÓSFORO E CIANOBACTÉRIAS</b>	<b>62</b>
<b>5.4</b>	<b>EFEITO DOS REMEDIADORES QUÍMICOS NAS CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO</b>	<b>67</b>
<b>5.5</b>	<b>EFEITO DOS REMEDIADORES QUÍMICOS NAS CONCENTRAÇÕES DE TOXINAS</b>	<b>70</b>
<b>5.6</b>	<b>RESULTADO DOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO PARA APLICAÇÃO DO MANANCIAL JOANES I</b>	<b>76</b>
<b>5.6.1</b>	<b>ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FÓSFORO (P)</b>	<b>76</b>
<b>5.6.2</b>	<b>ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITRATO (NO<sub>3</sub>-)</b>	<b>77</b>
<b>5.6.3</b>	<b>ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)</b>	<b>78</b>
<b>5.6.4</b>	<b>ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM AMOSTRAS DO RIO JOANES I</b>	<b>79</b>
<b>5.6.5</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)</b>	<b>82</b>
<b>6.</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 1</b>	<b>85</b>
<b>6.1</b>	<b>QUALIDADE DA ÁGUA NO PONTO DE CAPTAÇÃO DO RIO JOANES I.</b>	<b>85</b>
<b>6.2</b>	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO PARA AMOSTRAS DO RIO JOANES I.</b>	<b>89</b>
<b>7.</b>	<b>METODOLOGIA DO CAPÍTULO 2</b>	<b>95</b>

<b>7.1 ESTUDOS DE BIOSORÇÃO COM CASCAS DE <i>QUERCUS SUBER</i> E <i>QUERCUS CERRIS</i></b>	<b>95</b>
<b>7.1.1 CARACTERÍSTICAS DOS PESTICIDAS ESTUDADOS</b>	<b>95</b>
<b>7.1.2 PREPARAÇÃO DOS TESTES COM VARIAÇÃO DE pH E TEMPO</b>	<b>96</b>
<b>7.1.3 PREPARAÇÃO DE TESTES COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA</b>	<b>96</b>
<b>7.1.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b>	<b>97</b>
<b>7.1.5 ANÁLISE DE PESTICIDAS</b>	<b>97</b>
<b>7.1.6 DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA</b>	<b>98</b>
<b>7.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.</b>	<b>100</b>
<b>8. RESULTADOS DO CAPÍTULO 2</b>	<b>100</b>
<b>8.1 TESTES COM VARIAÇÃO DE pH E TEMPO</b>	<b>100</b>
<b>8.2 TESTES COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA</b>	<b>102</b>
<b>8.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b>	<b>104</b>
<b>9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 2</b>	<b>106</b>
<b>9.1 ESTUDOS DE BIOSORÇÃO COM CASCAS DE <i>QUERCUS CERRIS</i> E <i>QUERCUS SUBER</i>.</b>	<b>106</b>
<b>10. CONCLUSÃO GERAL</b>	<b>108</b>
<b>11. REFERÊNCIAS</b>	<b>110</b>

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Os mananciais superficiais vêm sofrendo reduções drásticas em níveis de quantidade e qualidade, devido à entrada de micro poluentes como nitrogênio, fósforo, pesticidas, entre outros, que em sua maioria, são oriundos das atividades humanas de uso e ocupação desenvolvidas na bacia hidrográfica, como abastecimento humano, diluição de efluentes, navegação, recreação, aquicultura, uso industrial e atividades agrícolas, e das características naturais da bacia, como aspectos geomorfológicos, regime hidrológico e cobertura vegetal, que em conjunto contribuem com a inserção de poluentes nos ecossistemas aquáticos (AGUIAR JUNIOR, 2015; XIAO GUANG YOU et al., 2015; ROZINE E ARCOVA, 2017; DIN et al., 2017).

Neste contexto, os reservatórios de águas superficiais vêm sofrendo com o aporte excessivo de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio, que se acumulam no sistema, constituindo uma das principais causas da eutrofização das águas (TUNDISI E TUNDISI, 2008).

A eutrofização é um grave problema ambiental, principalmente quando vem associado a floração de cianobactérias produtoras de toxinas como as saxitoxinas, microcistinas e dermatoxinas que são extremamente nocivas à saúde humana e dos animais, bem como causa problemas e aumento dos custos nas estações de tratamento de água e na gestão dos reservatórios (TUNDISI E TUNDISI, 2008; AGUIAR JÚNIOR, 2015).

A toxicidade das cianotoxinas varia entre as cianobactérias, inclusive dentro da mesma espécie. Algumas espécies de cianobactérias são capazes de produzir três ou mais toxinas, sendo a densidade das cianobactérias influenciadas por fatores ambientais como luz, pH, concentração de nutrientes, íons metálicos e temperatura (CARMICHAEL et al., 1992).

Outro grupo de poluentes de extremo perigo, os pesticidas, são grandes responsáveis por diversos impactos a saúde humana, sendo precursores de diversos impactos como: câncer, causadores de problemas no sistema nervoso central, bem como podem provocar disfunções na capacidade reprodutiva e até mesmo eliminar espécies mais sensíveis, podendo atingir a população através dos alimentos e da água de consumo (IBAÑEZ et al., 2019).

Esses e outro poluentes vem causando degradações que beiram a irreversibilidade em diversos corpos hídricos, principalmente pelas atividades antrópicas desenvolvidas ao longo das bacias hidrográficas. Nesse contexto está inserida a bacia do rio Joanes, manancial abastecedora da cidade de Salvador e região metropolitana.

Diversos fatores afetam a qualidade da água do rio Joanes, principalmente pelo fato de estar inserido em uma Área de Proteção Ambiental (APA) que permite a presença humana em seu interior, e o seu processo de ocupação é um fator determinante na qualidade da água.

Segundo Sousa (2014), entre os principais impactos ambientais do uso e ocupação dos solos da APA Joanes/Ipitanga estão: Processos erosivos e assoreamento nas proximidades do município de Candeias; Risco de acidentes com derramamento e deriva de produtos químicos para o solo e corpos hídricos nas proximidades do Polo Petroquímico de Camaçari; Lançamento de efluentes industriais nos corpos de água nas proximidades de Simões Filho; Ocupação irregular com instalação de áreas de conflito nas proximidades de Lauro de Freitas; Lançamento de efluentes domésticos sem tratamento nos corpos hídricos; Assoreamento dos corpos hídricos pela atividade minerária.

Esses achados também são confirmados por Silva (2009) que complementam sinalizando que a ausência da mata ciliar em alguns trechos próximos de áreas urbanizadas e em processo de favelização, sobretudo nos municípios de Simões Filho, Camaçari e Lauro de Freitas, vem provocando a erosão das margens e consequente assoreamento da calha fluvial, contribuindo para o aumento da turbidez, alterando a qualidade das águas dos rios desta bacia.

No sentido de remediar esses impactos, uma série de métodos convencionais estão sendo utilizados, desenvolvidos e testados para tentar remover contaminantes em águas de abastecimento. Dentre as formas de remoção pode se destacar os processos de adsorção utilizando argilas modificadas com metais (CRUZ-GUZMAN et al., 2005), carvões ativadas (BACAOUI et al., 2002), metais a base de alumínio e ferro (RASÕES, 2008; SILVA, 2009; LIBÂNIO, 2010), e cascas como biossorventes (SEN et al., 2014).

A adsorção de espécies químicas contaminadas sobre diferentes materiais desempenha um papel importante na remoção de poluentes (ZHANG et al., 2014). Devido à simplicidade, sendo de bom custo/benefício, ambientalmente correto (GOOGERDCHIAN et al., 2018) e relativamente eficiente, esta é uma das técnicas mais prevalentes para a remoção de uma ampla gama de poluentes (CALLERY et al., 2016).

Os adsorventes a base de alumínio vêm sendo bastante utilizados por prestadoras de serviço de saneamento básico, a exemplo do estado da Bahia, como forma de remediar poluentes, em especial o fósforo, com o objetivo de evitar os “*blooms*” cianobactérias que promovem a liberação de toxinas em água. (EMBASA, 2015).

No entanto a eficiência desses adsorventes vem sendo questionada, a exemplo do que Ferreira e Marques (2009) demonstram em seus estudos, que adsorventes a base de alumínio, em pH abaixo de 4 promovem a dessorção do fósforo (P) e a sua resuspensão, bem como formação de lodo e aumento da turbidez (FERREIRA E MARQUESS, 2009).

Recentemente, um novo material adsorvente vem ganhando espaço comercialmente no estado da Bahia, o lantânio, colocado como uma alternativa ao método a base de sulfato de alumínio (EMBASA, 2015).

No entanto, pouco se sabe sobre os efeitos causados pelos adsorventes a base de alumínio e lantânio no reservatório do Joanes I, devido à falta de estudos publicados. Outro fator relevante é que são adsorventes relativamente caros (EMBASA, 2015).

Devido a esses fatores, existe a necessidade de também de estudar novos adsorventes que sejam capazes de remover os micropoluentes da barragem do rio Joanes I, bem como que possuam uma maior relação custo/benefício. Nesse sentido, o capítulo um desse estudo buscará estudar adsorventes baseados em materiais carbonáceos, zeólitas, óxido de ferro e pedra pome.

A escolha do uso de carvões foi baseada no fato dos carvões ativados serem materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna, apresentando uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. O carvão ativado é amplamente utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Ele tem um excelente potencial de adsorção, pois possui uma incomparável superfície interna, localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (NASCIMENTO et al., 2014).

Já o óxido de ferro que na natureza é comumente encontrado na forma de hematita  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$  vem sendo amplamente aplicados em processo de adsorção, sejam nos mananciais, sejam nas Estações de Tratamento de Água, devido a esta espécie apresentar uma

área de superfície muito grande e podem ser usados como agentes adsorventes e como catalisadores. Outros usos incluem a indústria de pigmentos, semicondutores, super capacitores, dentre outros (CAI et al., 2001, LIBÂNIO, 2010).

As zeólitas naturais são alumínio silicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos que possuem capacidade de troca catiônica e de adsorção. Estes fenômenos ocorrem devido a sua área interna e carga residual negativa. Como resultado do isomorfismo presente nos sítios tetraédricos da sua superfície externa (BRIGATTI et al., 2000; CURKOVIC et al., 1997). Com base em suas propriedades, as zeólitas naturais são amplamente empregadas no tratamento de efluentes e solos contaminados, dentre outras aplicações (HANSON., 1995)

Por fim a pedra pome também foi escolhida para esse estudo por ser um ótimo exemplar de material poroso porque sua porosidade é evidente, mesmo sem o auxílio de nenhum equipamento (MASCARENHA et al., 2001). Outro fator é a possibilidade desse material ser um remediador de poluentes em potencial, como uma peneira molecular com poros de maiores dimensões, promovendo a adsorção de contaminantes, Além da literatura científica não ter estudos sobre esse material como adsorvente de poluentes.

No capítulo dois serão estudados biossorventes para a remoção de pesticidas. O uso de biossorventes tem ganhado espaço como alternativas eficazes e de baixo custo para tratamento de águas contaminadas. Elas têm como características principais o baixo custo, caráter renovável e disponível em abundância (BHATNAGAR et al., 2010). Desta maneira, estudos relacionados a processos de biossorção vem crescendo, contando inclusive com uma grande quantidade de estudos publicados em diferentes periódicos acadêmicos. (HO et al., 2000; JUHASZ et al., 2002; BOUDESOCQUE, 2008; GADD, 2009).

Nesse contexto estão inseridas os biossorventes baseados nas cascas de árvores consideradas para este fim (VILLAESCUSA et al., 2002). Esse estudo buscará aplicar cascas de *Quercus suber* e *Quercus cerris* que são especialmente estudadas para a remoção de metais em água, como demonstrado por Şen et al., 2012, onde foi avaliado seu potencial de remoção de cromo em água. Şen et al., 2012 ainda propõe que sejam realizadas investigações sobre a biossorção do *Q. cerris* e do *Q. suber* em águas contaminadas com pesticidas, pois as cascas dessas espécies têm características químicas e anatômicas semelhantes, favorecendo a utilização de ambas.

Nesse sentido o presente que está dividido em dois capítulos buscou-se responder as lacunas levantadas acima, no primeiro capítulo buscou-se inicialmente a avaliação da eficiência dos adsorventes a base de alumínio e a lantânio, atualmente utilizados no reservatório do Joanes I, em seguida foram conduzidos ensaios de adsorção com três novos adsorventes para aplicação em amostras do Joanes I. Já no capítulo dois foram realizados estudos de biossorção com cascas *Q. suber* e *Q. cerris* para a remoção de pesticidas em amostras de água contaminadas em laboratório com Atrazina, Lactofen, Clorpirófos, Lambda-cialotrina e o Glifosato.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a eficiência de adsorventes minerais, carbonáceos e orgânicos (biossorventes) na remoção de micro poluentes em água para abastecimento.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Analisar através de dados históricos o comportamento do manancial Joanes após intervenção realizada com adsorventes químicos (alumínio e lantânio).
- Avaliar a eficiência de três adsorventes baseados em carvão betuminoso com pedra pome, oxido de ferro com carvão betuminoso e zeolita, zeolita com pedra pome e carvão de fibra de côco para aplicação em amostras do manancial Joanes I.
- Avaliar a eficiência de adsorvente orgânicos (biossorventes - cascas de *Q. suber* e *Q. cerrris*), na remoção de pesticidas.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Situação atual da água no Brasil**

O Brasil é privilegiado quando se trata de águas doces (superficiais e subterrâneas) (ANA, 2010). As vazões médias superficiais geradas no território brasileiro totalizam quase 180 mil m<sup>3</sup>/s, ao ponto que a disponibilidade hídrica dessas águas com curvas de permanência de 95%, chegam à ordem de 91 mil m<sup>3</sup>/s (ANA, 2010).

Já no aspecto das águas subterrâneas que são representadas pelo aquíferos poroso, fraturado-cárstico, fraturado e fraturado vulcânico representando juntos uma vazão de 42,3 mil m<sup>3</sup>/s ou 24% do escoamento médio dos rios em território nacional ou 46% da disponibilidade hídrica superficial (ANA, 2010).

A água sofre processos de variações espaciais, quantitativas e qualitativas ao longo do tempo em decorrência de causas naturais e/ou antrópicas (SALATI et al., 2006). Entre as causas naturais se destacam as que alteram o clima, como o El niño e La niña, flutuações sazonais e catástrofes (SALATI et al., 2006).

Entre as causas humanas destacam-se em variadas escalas o desmatamento, mudanças no uso do solo, agricultura, barragens, lançamentos de efluentes, emissões de gases promotores dos efeitos estufa (SALATI et al., 2006). No Brasil, a grande variabilidade climática brasileira, o processo de urbanização e degradação ambiental favorecem um acesso desigual à água, no que tange a soma dos aspectos de quantidade e qualidade (ANA, 2010).

Os crescentes níveis de poluição e sua interação com as condições climatológicas, os sistemas aquáticos e as bacias hidrográficas têm causado efeitos significativos no funcionamento dos processos biogeoquímicos e biofísicos (TUNDISI et al., 2006).

As alterações provenientes das ações humanas vêm impactando as adaptações dos seres vivos em diferentes locais, respostas as modificações estão produzindo padrões regionais de fauna e flora consistentes processos evolutivos e ações antrópicas (TUNDISI et al., 2006).

A literatura, os órgãos ambientais e em alguns casos a sociedade vem sinalizando os crescentes níveis de poluição ambiental, dando ênfase a questão dos recursos hídricos, que vem sendo alvo de diversos poluentes conhecidos e quantificáveis ou não e desconhecidos, causando a mudanças no ecossistema, alterando seu estado trófico com a introdução de nitrogênio (N) e fósforo (P), gerando mutações e alterações comportamentais dos seres vivos pelo introdução de produtos da agricultura (pesticidas, fertilizantes), e dos esgotos domésticos

e industriais (temperatura, hormônios, íons metálicos) que, em sua maioria, são oriundos da expansão humana (RASÕES, 2008; PROSAB, 2009).

Um desses principais problemas que vem assolando, principais os mananciais de abastecimento de água, é processo da eutrofização artificial, mas não pelo fato do aumento nutricional de nitrogênio e fósforo (P), mas sim pelas drásticas consequências que esses eventos podem oferecer ao manancial e principalmente aos seres vivos, com ênfase aos seres humanos (RASÕES, 2008; TUNDISI e TUNDISI, 2008; PROSAB, 2009). Dentre as consequências da eutrofização destaca-se as frequentes florações das algas nocivas (liberação de toxinas na água), crescimento excessivo da vegetação, distúrbios com mosquitos e insetos, eventuais maus odores e possíveis mortandades de peixes e outros animais dependentes da água (TUNDISI e TUNDISI, 2008; PROSAB, 2009).

Esses níveis poluição começam a produzir resultados alarmantes, em termos de saúde e economia, promovendo grandes esforços vêm para a proteção dos mananciais para abastecimento humano por meio da elaboração de planos para proteção dos mananciais, visto que apesar do Brasil possuir uma excelente e restritiva legislação ambiental, problemas político-administrativos vêm afetando sua efetividade e o cumprimento da lei (LIBÂNIO, 2010).

O próprio Libânio (2010), ainda aborda que as ações para aumentar a vida útil de mananciais (reservatórios) e eliminar processos de eutrofização passam por processos preventivos e corretivos que podem ser a nível de bacia hidrográfica (preventiva), evitando que a poluição chegue ao manancial, ou no próprio manancial (corretiva), através de corretores.

### **3.2 Dinâmica do fósforo (P)**

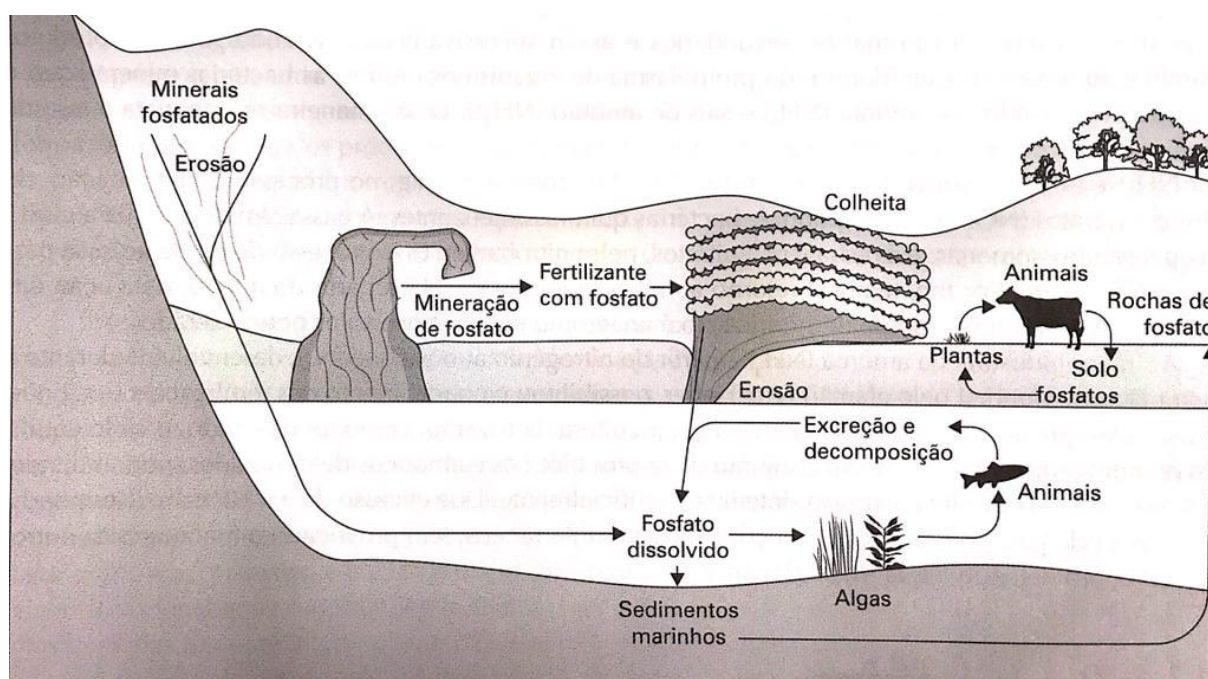
O fósforo (P) juntamente com nitrogênio é apontado, quando em excesso como os precursores do problema da eutrofização de lagos e represas, em que o nitrogênio e o fósforo (P) são nutrientes para o crescimento de algas, as quais podem atingir concentrações elevadas a ponto de afetar diversos usos do corpo d'água (PROSAB, 2009).

Como abordado por Braga e colaboradores (2005), o fósforo (P) é um elemento genético, constituindo do RNA e do DNA, possuindo assim uma enorme importância ecológica, visto sua baixa disponibilidade natural, o tornando um fator limitante à produtividade primária.

Naturalmente, o ciclo do fósforo (P) (figura 1), ocorre basicamente na forma sedimentar (litosfera), nas rochas fosfatadas e depósitos milenares que desgastam com ação de intemperes e liberam o fósforo (P) na forma de fosfatos, tornando-se, então, biodisponível para os produtores terrestres e aquáticos (BRAGA et al., 2005).

A sua forma de retorno tem por via principal os peixes e as aves marinhas que liberam fosfato de cálcio através das suas fezes (Guano). No entanto, a ação predatória do ser humano e alta exploração madeireira vem esgotando de forma acelerada os depósitos naturais de fósforo (P).

**Figura 1-** Representação esquemática do ciclo do fósforo (P) em um ambiente natural.



Fonte: Braga et al, 2005.

Como já abordado anteriormente, o fósforo (P) é um fator limitante a vida primária e devido aos altos níveis de fósforo (P) lançados através dos esgotos, principalmente domésticos, apesar de sanitariamente não apresentar complicações, vem causando indiretamente o processo denominado de eutrofização (enriquecimento nutricional das águas), acarretando em inúmeras florações algas, muitas dessas nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, através da liberação de cianotoxinas (BRAGA et al., 2005; PROSAB, 2009).

O fósforo (P) no esgoto doméstico e como consequência nos corpos hídricos, ocorre principalmente de duas formas, a inorgânica (polifosfatos e ortofosfatos), originada principalmente nos detergentes e outros produtos químicos domésticos e a forma orgânica (ligada a compostos orgânicos), de origem fisiológica (PROSAB, 2009). Ou ainda em fósforo

(P) solúvel (predominantemente inorgânico) e fósforo (P) particulado (todo na forma orgânica) – ligado à matéria orgânica (PROSAB, 2009).

O fósforo (P) originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total (P) no esgoto doméstico na forma de polifosfatos solúveis ou, após hidrólise, na forma de ortofosfatos. A forma na qual os ortofosfatos se apresentam na água depende do pH, e incluem  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Em esgoto doméstico típico, a forma predominante é o  $\text{HPO}_4^{2-}$  (PROSAB, 2009).

Esses fatores evidenciam a importância de realizar o controle da emissão do fósforo (P), bem como da sua remediação e áreas já eutrofizadas.

### 3.3 Dinâmica do nitrogênio

O Nitrogênio é um constituinte importante da terra, principalmente na litosfera, onde ocorre distribuído nas rochas, no fundo dos oceanos e sedimentos, representando 98% do N existente (PLASTER, 2013). O N em forma gasosa ocorre em concentração de 78% da atmosfera terrestre, sendo o segundo maior reservatório de N na terra (BRADY e WEIL, 2007).

De todos os elementos químicos que circulam no sistema solo-planta-atmosfera, o que sofre maior número de transformações bioquímicas no solo é o nitrogênio, cujo ciclo universal é resultante de três subciclos chamados: elementar, autotrófico e heterotrófico (PLASTER, 2013).

O nitrogênio é usado abundantemente em todo o mundo na agricultura para o rápido crescimento do cultivo e melhorias na colheita, e em muitas fazendas a paisagem tem sido muito modificado, a fim de maximizar a produção agrícola. O nitrogênio, sob a forma de nitrato, nitrito, ou de amônio, é um nutriente necessário para o crescimento das plantas (BRADY e WEIL, 2007).

No entanto, quando o excesso de nitrogênio é encontrado nos campos de cultivo, o escoamento superficial pode carregá-los para rios, lagos ou para água subterrânea, nesses ambientes o excesso de nitrogênio pode levar a condições de hipóxia (falta de oxigênio) (TUNDISI e TUNDISI, 2008).

O excesso de nitrogênio pode causar hiper estimulação do crescimento de plantas aquáticas e algas. O crescimento excessivo destes organismos, por sua vez, pode obstruir a

passagem da luz, bloqueando a luz para zonas mais profundas utilizando o oxigênio dissolvido à medida que se decompõem (BRADY e WEIL, 2007).

O N-orgânico contido nos aminoácidos ou outros monômeros produzidos pela ação das enzimas extracelulares sobre moléculas mais complexas, são imediatamente absorvidos pelos microrganismos e, dentro das células, sofrem desaminação, sendo parte do grupo amino excretado como  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Este, no solo, continua a sofrer transformações, convertendo-se em  $\text{NO}_2^-$  que imediatamente converte-se em  $\text{NO}_3^-$ , processo este chamado de nitrificação (BRADY e WEIL, 2007). Esse processo é a oxidação do amônio a nitrato sendo realizada por diferentes grupos de bactérias quimioautotróficas como as nitrosomonas e nitrobacterias (PLASTER, 2013).

O nitrato, na água potável pode ser prejudicial para crianças ou animais jovens. Nitrato em excesso pode resultar em restrição de transporte de oxigênio na corrente sanguínea, pois a hemácia na presença de nitrato o utiliza no lugar do ferro. Crianças com idade de 4 meses não possuem a enzima necessária para corrigir esta condição ("síndrome do bebê azul") (BRADY e WEIL, 2007).

### **3.4 Eutrofização dos corpos hídricos superficiais**

Um dos maiores impactos em termos quantitativos e qualitativos das águas continentais é o processo da eutrofização (TUNDISI e TUNDISI, 2008). O fenômeno natural e/ou artificial da eutrofização é o processo de mudança do estado trófico natural do corpo hídrico através do enriquecimento do meio aquático com nutrientes, causando o crescimento de organismos e plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, que podem atingir níveis tais que sejam causadores de interferências aos usos dos recursos hídricos (TUNDISI e TUNDISI, 2008; PROSAB, 2009).

O processo de eutrofização natural ocorre quando a bacia causa um aumento progressivo e lento de sedimentação, da concentração de nitrogênio e fósforo (P) e da matéria orgânica, esses estando relacionados com efeitos naturais (ventos, erosão, chuvas, material biológico em degradação etc.) (TUNDISI e TUNDISI, 2008; RASÕES, 2008).

Já na eutrofização artificial o processo se torna uma incógnita, visto as elevadas variações diárias da concentração de matéria orgânica, fósforo (P), nitrogênio que são lançadas sem qualquer tratamento nos corpos hídricos (PROSAB, 2009).

Outro fator bastante influente nesse processo é a condição inicial do rio e da bacia hidrográfica, fator esse essencial para uma possível amortização de um processo de eutrofização (TUNDISI e TUNDISI, 2008; RASÕES, 2008).

Essa condição, também chamada de estado trófico inicial, podem responder de maneira lenta a grandes aportes de nutrientes, a exemplo de lagos hipereutróficos, enquanto corpos hídricos oligotróficos respondem de maneira quase que instantânea. A profundidade média e a morfometria que influenciam na diluição dos nutrientes, bem como o tempo de residência que à medida que se eleva, aumenta a tendência a eutrofização pela disponibilidade de nutrientes ao fitoplâncton (TUNDISI e TUNDISI, 2008).

Por fim, uma característica que envolve a bacia hidrográfica como um todo, mas que é de suma importância é a ausência da vegetação natural da bacia para ocupação por processos antrópicos, usualmente, uma etapa intermediária no processo de deterioração de uma massa de água (RASÕES, 2008). A vegetação, principalmente a ripária, funciona como um filtro de nutrientes e poluentes, já que eles são utilizados em processo anabólicos e catabólicos vegetacionais e bacterianos, fechando assim o ciclo desses nutrientes na natureza (AGUIAR JR, 2015).

Dentre os diversos efeitos causados pela eutrofização, merecem destaque os seguintes elencados (TUNDISI e TUNDISI, 2008; RASÕES, 2008; LIBÂNIO, 2010):

- I. Redução do poder recreacional do corpo hídrico;
- II. Alterações de pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, temperatura;
- III. Possível liberação de ciano toxinas na água;
- IV. Crescimento vegetacional elevado;
- V. Elevado consumo e custo nos processos de tratamento de águas para abastecimento;
- VI. Riscos à saúde pública;
- VII. Condições anaeróbias, possibilitando a liberação de gás sulfídrico.

### **3.5 Pesticidas e seus impactos**

Segundo Bortolozzo (2015), o uso de substâncias para controle insetos e ácaros é uma prática muito antiga. Substâncias como a nicotina e a piretrina foram utilizadas pela primeira vez como pesticida vegetal nos séculos XVII e XIX, respectivamente, crescendo exponencialmente seu número de usuários.

Esse crescimento exponencial se reflete em resultados de inúmeros estudos que apontam que os fertilizantes e seus subprodutos estão cada vez mais presentes em diferentes compartimentos: solo, dispersos no ar e na água (BORTOLOZO, 2015).

Os pesticidas são produtos fabricados em laboratório ou de origem natural, usados para eliminar e evitar pragas (USEPA, 2014). Segundo definição do dicionário Aurélio para a área botânica, entende-se por "praga" qualquer animal, planta ou microrganismo que seja nocivo ou capaz de destruir plantas ou plantações.

Segundo o Decreto Federal Brasileiro nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, entendem-se por pesticidas, as substâncias com as características mencionadas acima. Existem vários tipos de pesticidas e, conseqüentemente, várias formas de os classificar e agrupar (JARDIM et al., 2009).

Os pesticidas podem ser classificados em orgânicos, inorgânicos e de origem vegetal. Os orgânicos compreendem os clorados, clorofosforados, fosforados e carbamatos. Já os inorgânicos compreendem os pesticidas à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo (P), cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco. Os de origem vegetal compreendem aqueles à base de nicotina, piretrina, sabatina, rotenona (JARDIM et al., 2009).

Dentre os pesticidas organoclorados conhecidos, o composto denominado 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) etano, ou DDT, foi um dos compostos mais importantes produzidos na história, tanto por seus efeitos benéficos quanto pelos maléficos (JARDIM et al., 2009).

Os pesticidas também podem ser divididos em termos de toxicidade, em quatro grandes grupos: Classe toxicológica I (Rótulo Vermelho): produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados “altamente tóxicos” para o ser humano. Exemplo: os Fosforados e Clorofosforados. Classe toxicológica II (Rótulo Amarelo): produto considerado medianamente tóxico para o ser humano. Exemplo: os Carbamatos e Organoclorados. Classe toxicológica III (Rótulo Azul): produto considerado pouco tóxico ao ser humano. Classe toxicológica IV (Rótulo Verde): produto considerado “não-tóxico” ao ser humano (RIBAS et al., 2009).



### **3.5.1 Pesticidas no Brasil**

O Brasil é considerado um dos maiores consumidores mundiais de pesticidas, com uma fatia de 19 % do mercado mundial, ultrapassando os EUA que possui 17 % desse mercado (CREMONESE et al., 2012). Bortolozo (2015) afirma que tais dados mostram a grande dependência do sistema produtivo agrícola por estes compostos evidenciando o grave comprometimento dos compartimentos ambientais que esse uso extensivo pode causar.

Jardim (2009) aponta que assim como no mundo, as classes de pesticidas mais utilizados Brasil são as dos inseticidas, herbicidas e fungicidas. Em conjunto, essas três categorias representam a grande quantidade de pesticidas que se estima em torno de bilhões de quilogramas, usados anualmente, principalmente na agricultura.

Estimativas em 2013 apontam que o consumo de pesticidas no Brasil é crescente, alcançando em um volume comercializado de 500 mil toneladas de ingredientes ativos, sendo os três maiores consumidores do Brasil são os estados do Mato Grosso (20%), seguido por São Paulo (15%), Paraná (14%) (BORTOLOZO, 2015).

Portanto, os pesticidas podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente, favorecendo riscos de contaminação de diversos compartimentos ambientais, como a contaminação de solos, de águas superficiais e subterrâneas e de alimentos, podendo, em episódios mais graves, inviabilizar o consumo destes (BORTOLOZO, 2015).

Isso pode apresentar, conseqüentemente, riscos de efeitos negativos a milhões de consumidores, através da intoxicação pelo consumo de água e de alimentos contaminados, além da intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (JARDIM, 2009).

### **3.6 Uso de remediadores químicos na remoção de fósforo (P)**

Tecnologias de remoção de nutrientes, com destaque para o fósforo (P) e o nitrogênio vêm sendo implementadas, de forma a possibilitar a remoção desses nutrientes, pois em corpos receptores sensíveis, tais como lagos, represas e estuários, que estão sujeitos a problemas de poluição, a presença excessiva desses nutrientes causam problemas graves como a eutrofização (TUNDISI e TUNDISI, 2008; RASÕES, 2008; SILVA, 2009; LIBÂNIO, 2010).

Dentre essas tecnologias se destacam a dragagem de sedimentos, remoção biológica e a remoção química de nutrientes, sendo essa última largamente aplicada, devido a sua facilidade operacional e resultado rápido (SILVA, 2009).

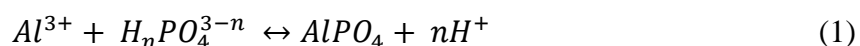
A remoção de fósforo (P) por precipitação química é realizada através de processos já dominados na engenharia, coagulação, floculação e decantação, que através da adição de sais metálicos de ferro ou alumínio, ou ainda de argilas modificadas com lantânio (Phoslock), removem o fósforo (P) da coluna d'água, através da formação de precipitados insolúveis que se depositam no sedimento (RASÕES, 2008; BRAUN e HILGEMANN, 2014). A precipitação química promove um efluente clarificado e com baixo valor nutricional (LIBÂNIO, 2010).

No entanto, existem algumas preocupações quanto à precipitação química de fósforo (P) como a sua disponibilização, seu acúmulo no sedimento, forma de ligação com o adsorvente, entre outros. Em resumo, o íon metálico presente no produto químico com ação coagulante reage com o  $PO_4^{3-}$  presente no despejo, formando um precipitado (SILVA, 2009).

Ainda segundo Silva (2009), os parâmetros que afetam a remoção de fosfatos são a dosagem do coagulante, pH final e a concentração inicial de fósforo (P).

### 3.6.1 Precipitação química por sais de alumínio

Segundo Silva (2009), quando adicionados a águas, os sais contendo alumínio precipitam com o fosfato presente, formando fosfato de alumínio. A equação pode ser visualizada a seguir:



Segundo (Rasões, 2008), pode-se inferir que 1 mol de  $Al^{3+}$  remove 1 mol de  $PO_4^{3-}$ , sabendo que o peso molecular do Alumínio é 27g/mol e que o peso molecular dos fosfatos é de 95 g/mol, logo cada 27g de alumínio adicionadas removem 95g do fósforo (P) na forma de fosfatos.

Dentre os sais de alumínio empregados na remoção de fosfatos, o mais utilizado é o sulfato de alumínio, devido a sua disponibilidade comercial, baixo custo, e ainda auxilia na clarificação do corpo hídrico (RASÕES, 2008). A faixa ideal de pH para aplicação do sulfato de alumínio está entre 5,0 e 8,0 (ótimo de 5,0 - 6,5) e possui características redutoras (RASÕES, 2008).

O  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pode precipitar em solução ou sob a superfície de partículas carregadas negativamente, formando os núcleos dos coloides. As moléculas de hidróxido em solução sofrem adsorção de ânions presentes no meio líquido, como fosfatos, sulfatos, entre outros (Silva, 2009). Esses coagulantes apresentam algumas vantagens sobre outros sais, inclusive os de ferro, pois a sua efetividade não depende de condições redox (SILVA, 2015).

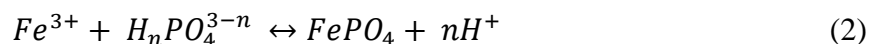
Apesar da larga aplicação, deve-se ter algumas precauções com a utilização de alumínio. Quando da sua aplicação, acontecem uma série de reações em cadeia, levando a redução do pH (Rasões, 2008; Silva, 2009). Essa redução de pH, além de tornar o meio ácido, faz que o alumínio se torne tóxico para os peixes (RASÕES, 2008).

Os efeitos do alumínio e de outros metais na cadeia alimentar dos seres vivos ainda não são conhecidos na sua totalidade (RASÕES, 2008). Em geral, no Homem, o alumínio absorvido em pequenas doses é facilmente eliminado pelos rins quando estes se encontram saudáveis.

De acordo com a Portaria de consolidação nº5, do Ministério da Saúde (Qualidade da água para consumo humano), os níveis de alumínio na água deve ser de no máximo (VMP)  $0,2 \text{ mg Al L}^{-1}$ , em atendimento ao padrão organoléptico (BRASIL, 2017). Já o CONAMA 357/05 para rios de classe 2, é ainda mais restritivo, permitindo apenas  $0,1 \text{ mg Al L}^{-1}$  (BRASIL, 2005).

### 3.6.2 Precipitação química por sais de ferro

Segundo Silva (2009), a precipitação de fosfatos com coagulantes a base de sais de ferro é regida por uma equação química básica, onde o íon  $\text{Fe}^{3+}$  reage com a forma de fosfato, resultando em um sal insolúvel de fosfato férrico. A equação pode ser visualizada a seguir:



Os sais de ferro são eficientes para águas brandas e de pH baixo, cuja acidez dificulta uma coagulação eficiente apenas com o sulfato de alumínio ou para águas com gás sulfídrico (cheiro e sabor). Ele naturalmente reage com a alcalinidade natural das águas e com a cal. Teoricamente, 1 g de  $\text{FeCl}_3$  remove 0,92 g de alcalinidade expressa em  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$  e 0,72 g de cal agregada (RASÕES, 2008).

Silva (2009), ainda aborda que o comportamento do ferro como coagulante em meio aquoso é relativamente complexo, principalmente quanto a sua termodinâmica. O íon férrico

está envolvido em reações de hidrólise e precipitação química de hidróxidos e fosfatos férricos.

A relação molar Fe:P estequiométrica para o precipitado de fósforo (P) formado é 1:1 (equação 2). Apesar dessa relação, ela não é absoluta, visto que por envolver uma situação de equilíbrio, dificilmente essa relação estequiométrica é apenas virtual, sendo necessário a realização de testes de bancada (SILVA, 2009).

Os sais de ferro têm algumas vantagens relativamente aos sais de alumínio, tais como a formação de flocos mais pesados e a possibilidade de utilização para uma gama de pH mais ampla (SILVA, 2015).

### **3.6.3 Precipitação química por lantânio**

A argila modificada com lantânio, remediador produzido industrialmente, no qual 5% de lantânio é incorporado à 95% de argila bentonita (EMBASA, 2015). Essas argilas são capazes de adsorver fosfatos sob diferentes condições da água (pH), bem como não acidificam o meio, vedando a utilização de soluções tampão (SILVA, 2015).

Ao ser aplicada sobre a superfície de um corpo da água, a argila decanta até o sedimento, formando uma camada de 1-3mm no hipolímnio capaz de adsorver o fósforo (P) reativo dissolvido FRD liberado da água intersticial e sedimento (FERREIRA e MARQUES, 2009). Desta forma o produto produz um efeito de tamponamento sobre o fluxo de fósforo (P) proveniente do hipolímnio (SILVA, 2015).

Ferreira e Marques (2009), assumem que fósforo (P) seja adsorvido pelo lantânio, e que com isso o crescimento de cianobactérias seja limitado pela depleção deste nutriente. Após a aplicação, o fósforo (P) é rapidamente adsorvido formando um complexo insolúvel com a estrutura de lantânio.

Verificou-se que a argila modificada com lantânio apresenta uma eficácia em valores de pH entre 5 e 7, mantendo o fósforo (P) preso ao sedimento sob condições anóxicas, mas a capacidade de adsorção diminuiu acima de pH 9. A capacidade de adsorção foi menor em água do lago contendo algas do que em soluções de água de osmose reversa preparadas. (ROSS et al., 2008).

O produto foi testado e aprovado quanto a sua toxicidade crônica e aguda em vários organismos aquáticos bioindicadores (peixes, micro e macro crustáceos e invertebrados

bentônicos) usando os critérios de toxicidade da EPA (Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos (FERREIRA e MARQUES, 2009).

### **3.7 Processos de remoção por adsorção**

A adsorção é um processo de acumulação e concentração seletiva de substâncias contidas em um gás ou líquido sobre superfícies sólidas, o que permite promover a separação do analito alvo do meio (VALENCIA, 2007).

Uma vez que os componentes são adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa do material, quanto maior for a área superficial mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Nesse processo, os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (VALENCIA, 2007).

No processo de adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema: processo espontâneo, a variação da energia livre de Gibbs é menor que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (ALI ŞEN et al., 2015).

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas (NASCIMENTO et al., 2014; ALI ŞENL et al., 2015).

A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (NASCIMENTO et al., 2014; ŞENL et al., 2015).

Já a quimiosorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual existe um compartilhamento/troca de elétrons entre as moléculas e o sólido, de modo similar a uma reação química (VALENCIA, 2007).

O processo de adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, desta forma, existem vários fatores que influenciam o processo de adsorção. Dentre eles destacam-se como os mais importantes a área superficial, o pH, a temperatura da solução e o tempo de adsorção (VALENCIA, 2007; NASCIMENTO et al., 2014; ŞEN et al., 2015).

### 3.7.1 Fatores que influenciam o processo

O potencial Hidrogeniônico é um parâmetro extremamente importante em diversas áreas da ciência e podem influenciar a adsorção, na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas (NASCIMENTO et al., 2014).

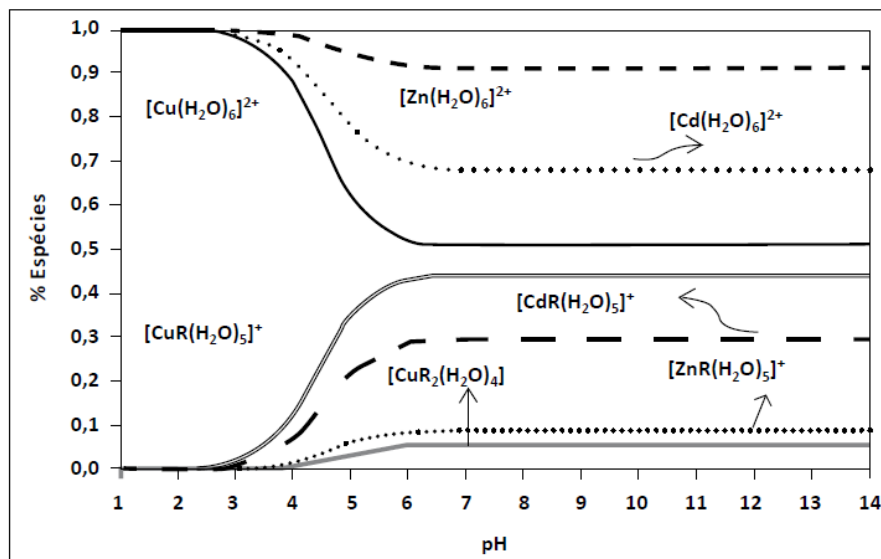
O pH determina a carga superficial de cada partícula, sendo de fundamental importância o conhecimento desse efeito. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução (ČEROVIĆ et al., 2007).

Uma forma interessante de entender o efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes, é através do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ), ponto no qual a carga do adsorvente é neutra (ŞEN et al., 2015).

Valores de pH abaixo do  $pH_{PZC}$  tornam a superfície do adsorvente positiva, enquanto acima deste valor a superfície torna-se negativa (ČEROVIĆ et al., 2007).

Nascimento et al., 2014, ainda aborda que o pH pode afetar na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente. Um exemplo trazido pelo autor pode ser visto na figura 2. Pode-se observar a distribuição das espécies químicas dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , variando o pH do meio. Observa-se que para o íon  $Cu^{2+}$  em pH 5,5 há predominância de 57% da espécie na forma de  $[Cu(H_2O)_6^{2+}]$ , e de 38,85%  $[CuR(H_2O)^{5+}]$  e de 4,15%  $[CuR_2(H_2O)_4]$ .

**Figura 2** - Distribuição das espécies químicas dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em uma solução devido a variação do pH.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Outro fator de extrema importância é a temperatura, a temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ, 2004).

Nascimento et al. 2014, também aborda que temperatura possui dois efeitos importantes na adsorção. De acordo com Dogan; Alkan; Demirbas em 2006, foi constatado que um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, promovendo uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato.

### 3.8 Limites da legislação ambiental brasileira para poluentes em análise

No Brasil, existem duas normativas à nível federal que abordam os limites de poluentes em águas para abastecimento e para o consumo humano. A primeira delas é a Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 que regulamenta a classificação dos corpos de água. Essa lei foi instituída a partir do enquadramento dos corpos em classes determinados pela Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei n° 9.433/97.

Essa resolução classifica os mananciais segundo classes de usos (especial, 1, 2, 3 e 4) e quanto a sua salinidade (doce, salinas e salobras). Para cada classe, serão estabelecidos valores de diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos (BRASIL, 2005).

Já a segunda lei, trata-se do anexo XX da portaria de consolidação nº 5 do Ministério da Saúde que trata sobre a potabilidade da água para consumo humano. Apesar dessa portaria se referir a água pós tratamento, é importante ser inserida para se ter um fator comparador quanto as toxinas estudadas: microcistinas e saxitoxinas.

Para esse estudo vale destacar o valor máximo permitido para fósforo total (P), nitrogênio e suas frações, microcistinas e saxitoxinas e atrazina, visto que os demais pesticidas a serem analisados ainda não foram contemplados nas legislações brasileiras.

Para esse estudo serão apresentadas na tabela 1 os valores máximos para a classe 2, a mesma do manancial Joanes I, definidas pela Resolução CONERH nº 053, de 19 de junho de 2009, que aprova o Enquadramento transitório dos corpos d'água da RPGA do Recôncavo Norte e Inhambupe (Bacia do Rio Joanes) (BRASIL, 2009).

**Tabela 1** – Limites máximos permitidos dos micropoluentes alvo nesse estudo pelas resoluções brasileiras.

<b>Parâmetros</b>	<b>Classe 2</b>	<b>Anexo XX</b>
<b>Fósforo total (ambiente lântico)</b>	0,03 mg P L <sup>-1</sup>	-
<b>Nitrogênio amoniacal total</b>	3,7mg L <sup>-1</sup> (pH ≤ 7,5); 2,0 mg L <sup>-1</sup> (7,5 < pH ≤ 8,0); 1,0 mg L <sup>-1</sup> (8,0 < pH ≤ 8,5); 0,5 mg L <sup>-1</sup> , (pH > 8,5);	-
<b>Nitrito</b>	1,0 mg L <sup>-1</sup> N	-
<b>Nitrato</b>	10 mg L <sup>-1</sup> N	-
<b>Atrazina</b>	2 µg L <sup>-1</sup>	-
<b>Cianobactérias</b>	50.000 cel mL <sup>-1</sup>	-
<b>Microsistina</b>	-	1 µg L <sup>-1</sup>
<b>Saxitoxina</b>	-	3 µg L <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2005; BRASIL 2018.



### 3.9 Situação atual do manancial Joanes I

Diversos fatores afetam a qualidade da água do rio Joanes, principalmente o fato de estar inserido em uma Área de Proteção Ambiental (APA) que permite a presença humana em seu interior, e o processo de ocupação é um fator determinante na qualidade da água. A figura 3, ilustra as principais pressões exercidas sobre o curso rio Joanes.

**Figura 3** - Mapa de zoneamento do uso do solo da APA Joanes/Ipitanga, indicando os possíveis usos para cada zona.



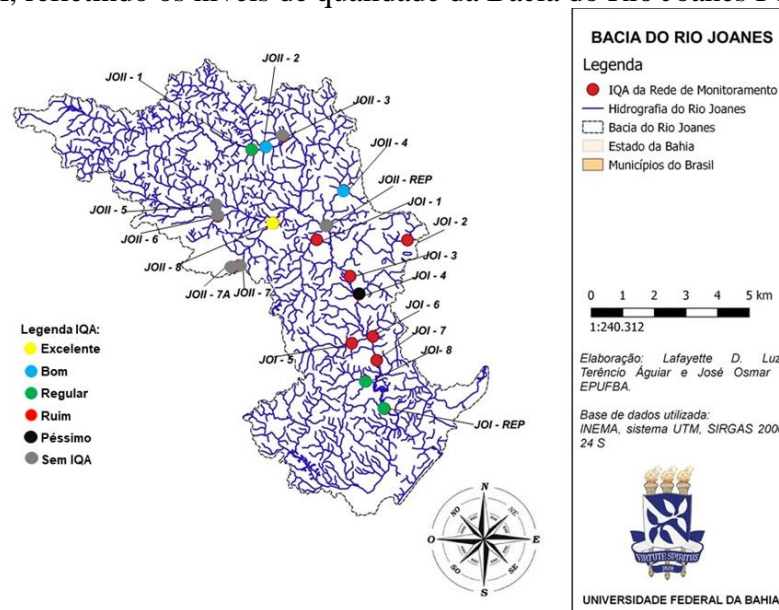
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

Segundo Sousa (2014), entre os principais impactos ambientais do uso e ocupação dos solos da APA Joanes/Ipitanga estão: Processos erosivos e assoreamento nas proximidades do município de Candeias; Risco de acidentes com derramamento e deriva de produtos químicos para o solo e corpos hídricos nas proximidades do Polo Petroquímico de Camaçari; Lançamento de efluentes industriais nos corpos de água nas proximidades de Simões Filho; Ocupação irregular com instalação de áreas de conflito nas proximidades de Lauro de Freitas; Lançamento de efluentes domésticos sem tratamento nos corpos hídricos; Assoreamento dos corpos hídricos pela atividade minerária.

Esses achados também são confirmados por Silva (2009) que complementam sinalizando que a ausência da mata ciliar em alguns trechos próximos de áreas urbanizadas e em processo de favelização, sobretudo nos municípios de Simões Filho, Camaçari e Lauro de Freitas, vem provocando a erosão das margens e consequente assoreamento da calha fluvial, contribuindo para o aumento da turbidez, alterando a qualidade das águas dos rios desta bacia.

Utilizando dados da rede monitoramento, no período de 2013 até 2018, da Prestadora de Serviços de Água e Esgoto, foi elaborado um mapa (figura 4), com a qualidade da água dos pontos de monitoramento da bacia do Rio Joanes, utilizando o valor médio obtido do Índice de Qualidade das Águas (IQA) da CETESB.

**Figura 4 - Índice de Qualidade das Águas aplicado nos pontos de monitoramento da EMBASA, refletindo os níveis de qualidade da Bacia do Rio Joanes I e II.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A análise da figura permite verificar que a montante do barramento a qualidade da água possuem valores abaixo do aceitável. Isso ocorre devido a passagem do rio por adensamentos urbanos que despejam seus resíduos líquidos no rio. No entanto já na barragem a qualidade das águas apresenta melhor qualidade, muito em função das ações paliativas implementadas pela prestadora de serviços de saneamento local.

Corroborando com isso, Silva (2009) aborda que na bacia do rio Joanes existem muitas variáveis que podem interferir na qualidade de uma água. As ações inadequadas desenvolvidas no entorno das bacias hidrográficas comprometem a qualidade das águas exigindo o uso de produtos químicos diversos e técnicas cada vez mais sofisticadas para tornar essas águas adequadas para o consumo humano

Essa baixa qualidade das águas possibilita o processo de eutrofização, confirmado pelos valores do índice de estado trófico (IET), disponível nos relatórios do programa monitora, realizado pelo Governo do Estado da Bahia desde 2008, onde são monitoradas diversas Regiões de Planejamento (RPGA). Dentre elas está a RPGA do recôncavo norte que

contempla o rio Joanes I, os dados de monitoramento apontam que grande parte do manancial se encontra em situação de eutrofização.

Ainda corroborando com esses resultados, Magalhães e Fiúza (2016) apontaram que houve uma tendência acentuada de eutrofização a partir de dezembro de 2013, com o IET variando de mesotrófico à hipereutrófico.

De acordo com Lamparelli, 2004; CETESB, 2006, os corpos eutrofizados possuem água com alta produtividade primária em relação às condições naturais, com redução da transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, nos quais ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água decorrentes do aumento da concentração de nutrientes e interferências nos seus múltiplos usos.

Uma das principais preocupações com a elevação do Índice de Estado Trófico (IET) é a floração de cianobactérias, causadores de diversos impactos ambientais e saúde humana, devido a liberação de cianotoxinas (Neurotóxicas, Dermatotoxinas e Hepatotóxicas), na água (BRASIL, 2015).

As neurotoxinas, caracterizadas por sua ação rápida, causam, apesar dos diferentes mecanismos de ação, a morte de vertebrados por parada respiratória após poucos minutos de exposição. Já as hepatotoxinas são o tipo mais comum de intoxicação envolvendo as cianobactérias porque apresentam uma ação mais lenta, quando comparadas às neurotoxinas. As hepatotoxinas peptídicas já caracterizadas são heptapeptídeos cíclicos conhecidos como microcistinas e as nodularinas, que são pentapeptídeos (BRASIL, 2015).

Os fatores elencados acima aumentam as preocupações tanto com o IQA quanto o IET dos corpos hídricos, principalmente pelo fato de que a floração das cianobactérias na barragem do rio Joanes I em alguns períodos ultrapassou o limite do CONAMA 357/05 para classe 2 ( $50.000 \text{ cel mL}^{-1}$ ) que preconiza a Organização Mundial da Saúde, atingindo valores que variaram entre  $57.000$  a  $700.000 \text{ cel mL}^{-1}$  (EMBASA, 2014).

#### **4. METODOLOGIA GERAL**

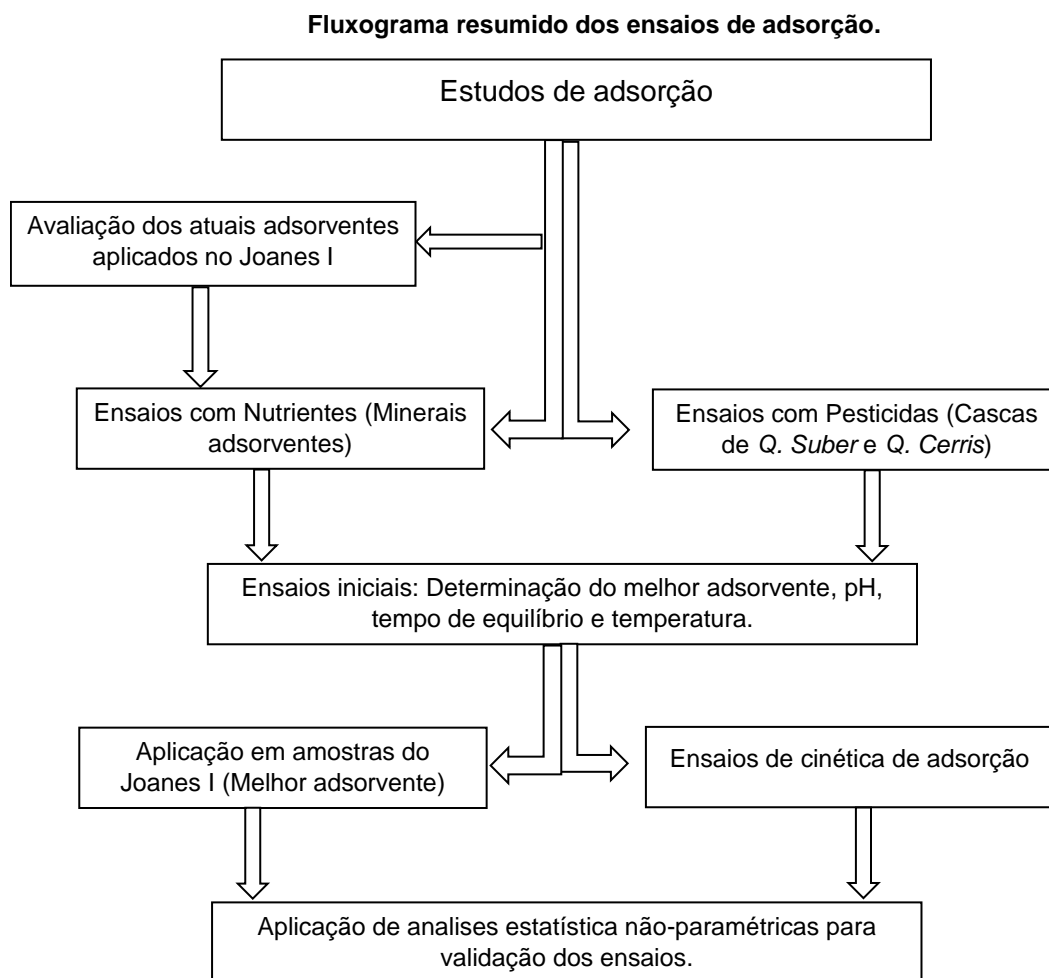
Para o desenvolvimento da presente pesquisa, durante todo o projeto será realizado uma consulta de caráter bibliográfico em artigos científicos, dissertações e livros através de plataformas eletrônicas como web of Science, periódicos da CAPES, google acadêmico e outros. Primariamente para essa pesquisa foram selecionadas referências com uso das palavras-chave: adsorventes, remediadores químicos, mananciais contaminados entre outras.

Após a realização das pesquisas, devido ao alto volume de trabalhos, aplicou-se um outro filtro à seleção das bibliografias que foi a leitura do resumo e da introdução dos trabalhos com a finalidade de averiguação de sua relação com o tema de pesquisa.

Dentre as referências selecionadas estão teses de doutorado, dissertações de mestrado, livros nacionais e internacionais, artigos científicos de revistas nacionais e internacionais e relatórios técnicos.

Já na parte de estruturação da metodologia da pesquisa em si, com a finalidade de melhorar entendimento da estrutura metodológica da dissertação foi elaborado um breve resumo e forma de fluxograma (figura 5).

**Figura 5** – Fluxograma resumido da metodologia.



Fonte: próprio autor.

A metodologia dos estudos de ensaios de adsorção se divide em dois capítulos: Um capítulo com a finalidade e estudos de novos adsorventes que removam nutrientes do manancial Joanes I, primeiramente avaliando a eficiência dos atuais métodos aplicados ao manancial Joanes I e a avaliação de novos adsorventes para aplicação em amostras reais do manancial. Já o outro capítulo busca estudar a eficiência de biossorventes na remoção de pesticidas em amostras laboratoriais.

# CAPÍTULO 1

## ESTUDOS DE ADSORÇÃO PARA APLICAÇÃO NO JOANES I

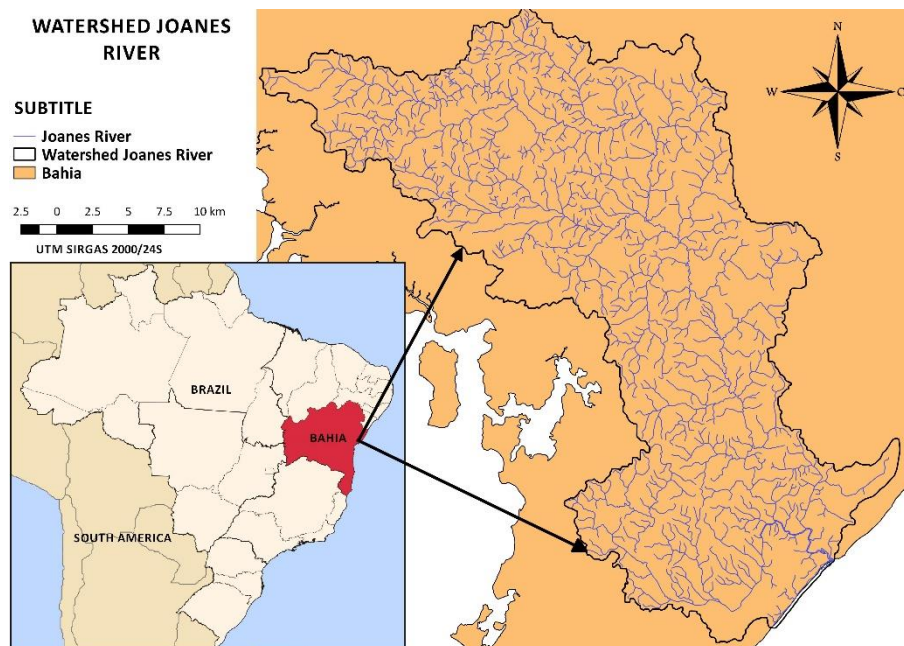
## 4.1 METODOLOGIA DO CAPÍTULO 1

### 4.1.1 Caracterização da área da barragem do Joanes I

O rio Joanes é dividido em dois barramentos (Joanes I e II), para esse estudo será utilizada a barragem Joanes I, pois trata-se do ponto de captação de água para abastecimento. A barragem está inserida na Bacia do Rio Joanes e é utilizada como manancial abastecedor de Salvador e Região Metropolitana, dentro da Área de Proteção Ambiental Joanes-Ipitanga, criada pelo Decreto Estadual nº 7.596 de 05 de junho de 1999, tendo como objetivo a preservação das nascentes, as represas dos rios Joanes e Ipitanga, além da sua região estuarina, propiciando ainda a conservação e recuperação dos ecossistemas existentes na área (SOUSA, 2014).

O reservatório da barragem Joanes I, situada no baixo curso do rio Joanes, a 8 quilômetros da foz do rio Joanes, fornece água para as Estações de tratamento de água (ETA's), do Parque da Bolandeira, ETA Vieira de Melo e Teodoro Sampaio, que fazem parte do sistema Integrado de abastecimento de água de Salvador (figura 6). A barragem é de concreto com 18 metros de altura, 108 m de extensão, com cota da soleira do vertedouro de 16 m. O reservatório possui área de drenagem de 186 km<sup>2</sup>, ocupando uma área de aproximadamente 650 hectares, capacidade total de 19.000.000 m<sup>3</sup> e volume útil de 15.000.000 m<sup>3</sup>. O lago apresenta profundidades rasas em torno de 2 a 4 m (EMBASA, 2014).

**Figura 6** - Mapa de localização espacial da bacia hidrográfica do Rio Joanes, Bahia/Brasil.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

A região possui clima tropical chuvoso de floresta sem estação seca bem definida, segundo a classificação climática de Köppen (BAHIA, 1998). Apresenta temperaturas médias anuais em torno de 28°C com máxima de 35°C e mínima 21,1°C, com pequena amplitude térmica. A pluviosidade média anual situa-se em torno de 1.500 mm, com as chuvas concentradas no período outono-inverno, entre os meses de abril a agosto. A bacia de estudo possui grande incidência de radiação solar, com insolação muito elevada nos meses de primavera-verão (outubro com 241,1 horas e janeiro com 273,2 horas), apresentando menores índices nos meses de outono-inverno (maio com 185,9 horas e julho com 197,2 horas) (BAHIA, 1998).

A cobertura vegetal da área de estudo é formada pela Floresta Ombrófila Densa, pelo Cerrado arbóreo aberto e por vegetação de influência marinha (restingas e manguezal). Possui dois barramentos ao longo de seu curso d'água principal, a barragem Joanes II e a barragem Joanes I, no sentido de montante para jusante respectivamente, utilizados principalmente para abastecimento humano e industrial, além de diluição de efluentes urbanos, apresentando uma vazão média de 11,0 m<sup>3</sup>/s e regularizada de 6,4 m<sup>3</sup>/s (MENEZES, 2006).

#### 4.1.2 Dados de qualidade da água do rio Joanes I

Os dados de qualidade da água no rio Joanes foram disponibilizados pela prestadora de serviços de saneamento básico local, através do seu programa de monitoramento para o



período de janeiro de 2013 a abril de 2018, correspondendo aos parâmetros biológicos, físicos, químicos, elementos traço, hidrocarbonetos e pesticidas.

A rede de monitoramento do rio Joanes possui dezoito estações de amostragem localizadas ao longo do curso principal, no entanto para este estudo serão utilizadas as estações situadas no reservatório da barragem Joanes I (referenciado pelo banco de dados como JOI\_Rep e JOI\_Prem), pois são as que concentram o maior número medições, tendo em vista também que essas estações, além de corresponder ao ponto de captação e ao ponto a montante desta, encontram-se localizada em ponto estratégico para onde convergem as várias influências espaciais antrópicas ocorridas a montante e por serem o objeto do uso de remediadores químicos.

As coletas foram realizadas na superfície do manancial para o ponto JOI\_Rep e em três profundidades (epilímnio, metalímnio e hipolímnio) para o ponto JOI\_Prem, conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA) e a análise das amostras foram realizadas de acordo com o “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2017) pelo Laboratório da prestadora de serviços de saneamento básico local.

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: Temperatura da Água em °C, pH, Nitrogênio Amoniacal Total em  $\text{mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ , Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) em  $\text{mgNO}_2 \text{ L}^{-1}$ , Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) em  $\text{mgNO}_2 \text{ L}^{-1}$ , Fósforo Total (PT) em  $\text{mgP L}^{-1}$ , Oxigênio Dissolvido (OD) em  $\text{mgOD L}^{-1}$ , Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em  $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  à 5°C. Os elementos traços avaliados foram: Alumínio Dissolvido (Al) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Lantânio (La) em  $\mu\text{g La L}^{-1}$ . Os biológicos avaliados foram: Cianobactérias em  $\text{cel mL}^{-1}$ , Microcistinas em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Saxitoxina em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Em adição aos dados fornecidos pela prestadora de serviços de saneamento local, foram utilizados dados de monitoramento do Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Bahia, no período de 2013 a 2018, esses dados forneceram valores do índice de qualidade da água (IQA) e o índice de estado trófico (IET) do reservatório do manancial do Joanes.

A National Sanitation Foundation (EUA) criou o Índice de Qualidade da Água em 1970 nos Estados Unidos e desde 1975, é utilizado pela CETESB (Empresa Ambiental do Estado de São Paulo). Nas décadas seguintes, outros estados brasileiros adotaram o IQA, que hoje é o principal índice de qualidade da água usado no país. O Índice do Estado Trófico tem como objetivo classificar os corpos d'água em diferentes graus tróficos, ou seja, avaliar a qualidade

da água em relação ao enriquecimento de nutrientes e seus efeitos relacionados ao crescimento excessivo das algas ou ao aumento da infestação de macrófitas aquáticas.

#### 4.1.3 Dados Meteorológicos e Hidráulicos

As variáveis meteorológicas e hidráulicas estudadas foram a precipitação (mm) e a variável hidráulica, cota do nível d'água da barragem Joanes I (m), compreendendo ao período de janeiro de 2013 a outubro de 2017. A série histórica de dados diários de precipitação e de cota do nível da barragem foram fornecidas pela prestadora de serviços de saneamento básico local. Os valores utilizados no estudo se referem as médias mensais.

#### 4.2 Estudos de adsorção com minerais para aplicação no Joanes I

Para realização dos testes de adsorção foram utilizados os seguintes materiais adsorventes, sintetizados na tabela 2.

**Tabela 2** – Descrição dos adsorventes que serão utilizados nos estudos de adsorção.

Material	Adsorvente	Diâmetro Médio	Massa utilizada
1	Carvão betuminoso + Pedra pome	1,5 mm	10 g
2	Óxido de Fe + Carvão betuminoso + Zeolita	5,5 mm	10 g
3	Zeolita + Pedra Pome + Carvão de fibra de Côco	10 mm	10 g

##### 4.2.1 Descrição dos adsorventes

Os adsorventes elencados na tabela 2, foram criados a partir de combinações de diferentes mineiras na proporção de 50% em massa, para que se chegasse à 10g. Foram criadas para esse estudo com a finalidade de se avaliar qual melhor combinação para posterior aplicação em amostras reais do Joanes I.

##### 4.2.2 Ensaios de adsorção com água artificial

Nessa etapa foram conduzidos ensaios de adsorção com amostras contaminadas em laboratório com os nutrientes: Fósforo (P), Nitrato e Amônia e utilizado os três adsorventes

da tabela 2. Inicialmente foi realizada a triagem para se identificar o tempo de equilíbrio e o adsorvente com melhor eficiência de remoção.

As condições de ensaio foram mantidas o mais próximo possível da situação do manancial Joanes I, por isso foram variadas apenas as concentrações do adsorvato, mantendo-se fixas a temperatura, massa do adsorvente, velocidade de agitação e o pH neutro (7), visto que é o valor estipulado pelo CONAMA 357/05 para águas classe 2, e também valores médios observados no monitoramento da prestadora de serviços de saneamento do estado da Bahia.

#### 4.2.3 Ensaios para obtenção do melhor adsorvente

Nessa etapa foram realizados estudos para obtenção do tempo de equilíbrio e o percentual de remoção de cada componente da tabela 2. Esses resultados foram utilizados como critérios para selecionar o melhor adsorvente para os estudos de capacidade máxima adsorção e isotermas de Langmuir. Para os presentes ensaios foram utilizados os padrões dos nutrientes: Padrão de Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Alfakit (lote:348/10118), Padrão de Amônia ( $\text{NH}_3$ )  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Alfakit (lote:346/10118), Padrão de Fósforo (P)  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Alfakit (lote:348/10118).

Para os nutrientes foram utilizadas as concentrações iniciais de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Os padrões foram adicionados em 12 béqueres contendo 1 litro de água destilada. Cada béquer foi acoplado em agitadores mecânicos da Ethik Technology modelo 217-1, com rotação de 30 rpm (Figura 7). Por fim, em cada béquer, foram adicionados 10 g dos adsorventes listados na tabela 2.

**Figura 7** - Agitadores mecânicos da Ethik Technology modelo 217-1 onde foram conduzidos os ensaios de adsorção.



As amostras foram mantidas a temperatura ambiente de  $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$  sob agitação constante de 30 rpm. As análises de triagem foram realizadas durante os tempos: 30, 60, 120, 240, 360, 720 e 1440 minutos, sendo que, no final de cada tempo, amostras de 5 mL de água foram retiradas e as análises foram realizadas no equipamento ESPECTROFOTOMETRO UV/VIS DR6000 HACH utilizando metodologia definida no “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2017).

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: Amônia ( $\text{NH}_3$ ) pela metodologia 4500-I, Nitrato ( $\text{NO}_3$ -) e Fósforo Total (P), todos pela metodologia 4000 do Standard Methods para componentes inorgânicos e não metais.

#### 4.2.4 Preparação das amostras de água do Joanes I

Definido o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome como o mais eficiente nos ensaios anteriores, partiu-se para os presentes ensaios adsorção utilizando amostras de água coletadas na barragem do rio Joanes I.

A amostra de água do manancial Joanes I foi coletada junto a torre de tomada de água, na estação de monitoramento situada na adução de água bruta (JOI\_REP) (figura 8). As amostras foram coletadas em três profundidades diferentes (epilímnio, metalímnio e hipolímnio) com auxílio de uma garrafa de Van Dorn vertical para coleta de amostras estratificadas, com capacidade para 5 Litros. Posteriormente as amostras de cada profundidade (epilímnio, metalímnio e hipolímnio) foram colocadas em um recipiente de 20 litros e misturadas para possibilitar uma maior representatividade da condição global do manancial.

**Figura 8** – Ponto de captação da água do manancial Joanes I.



Fonte: Adilton Venegeroles (SOS Rio Joanes), 2019

O dia da coleta das amostras para ensaios de adsorção foi escolhido com base no plano de monitoramento da empresa de saneamento básico do estado da Bahia com a finalidade de que coincidissem com o mesmo dia de coleta dessa empresa que disponibilizou os resultados, fornecendo a caracterização inicial da amostra a ser estudada.

#### **4.2.5 Ensaios de adsorção com amostras de água do manancial Joanes I**

Os experimentos em laboratório foram conduzidos em triplicata, utilizando-se volume de 1L de água do rio Joanes I em cada béquer. Semelhante ao ocorrido com amostras contaminadas em laboratório, foram mantidas constantes as condições de temperatura, massa do adsorvente, velocidade de agitação e o pH da amostra.

As amostras de água foram mantidas a temperatura ambiente de  $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ , pH  $(6,5 \pm 0,3)$  e agitadas a 30 rpm em agitadores mecânicos da Ethik Technology modelo 217-1 (Figura 8). Em cada béquer foram adicionado 10 g composto de carvão betuminoso com pedra pome.

As análises de eficiência de remoção foram realizadas durante os tempos: 30, 60, 120, 240, 360, 720, 1440 e 2880 minutos, sendo que, no final de cada tempo, amostras de 5 ml de água serão retiradas e as análises foram realizadas no equipamento ESPECTROFOTOMETRO DR6000 UV/VIS utilizando metodologia definida no “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2017).

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: Nitrogênio Total; Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Amônia ( $\text{NH}_3$ ), Fósforo Total (P), Ortofosfato, Cianobactérias, Microcistinas, Saxitoxinas, Alumínio (Al) e Ferro (Fe). Todos pela metodologia da parte 3000 (Metais), 4000 (componentes inorgânicos e não metais), 9000 (Microbiológico).

#### **4.2.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Difratomia de raios-x (DRX)**

O adsorvente utilizado nos ensaios de amostras do manancial Joanes I foi levado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6610LV para analisar detalhadamente a morfologia dos adsorventes após os estudos de adsorção. A análise por microscopia eletrônica de varredura produziu imagens tanto morfológicas quanto topológicas

de superfícies através da interação de elétrons incidentes de um canhão de elétrons com a superfície do material.

O MEV é equipado com dois espectrômetros de raios X onde foi realizada uma espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDX) que utiliza da emissão de raios x característicos das amostras para determinar a composição química e atômica do material. Permite também o levantamento de mapas de fases de átomos constituintes do material.

Ambas as análises foram realizadas no Laboratório multiusuário de microscopia eletrônica (LAMUME), do Instituto de Física, na Universidade Federal da Bahia (Figura 9).

**Figura 9** - Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM 6610LV utilizado na caracterização do adsorvente baseado em carvão betuminoso com pedra pome.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

#### 4.2.8 Análise estatística dos dados.

Para a avaliação da eficiência dos adsorventes utilizados na barragem do rio Joanes foram utilizados dados de monitoramento disponibilizados pela prestadora de serviços de saneamento, período de 2013 até 2018.

Antes da realização da análise estatística dos dados, os dados disponibilizados pela Prestadora Estadual de Serviços de Água e Esgoto foram tratados, sendo separados os pontos que serão objeto de análise, bem como a eliminação de falhas (lacunas, valores abaixo do limite de detecção, entre outros).

A ideia central foi harmonizar os dados em planilhas eletrônicas do Excel com os registros dos resultados das análises de água. Essa padronização permitiu a utilização dos dados nos softwares estatísticos e a verificação do número de observações em branco, e valores abaixo do limite de detecção do método quantitativo utilizado na análise. Para a análise estatística foram utilizados os softwares *Rstudio* (v 3.5), *BioEstat* (v 5.3) e o *Excel* 2016.

Em seguida, foram aplicadas as análises estatísticas de Mann-Whitney e T-student para comparar se existe diferença significativa entre as concentrações de fósforo (P), cianobactérias e toxinas no período seco (setembro a fevereiro) e chuvoso (março a agosto), bem como com relação a variação da cota da barragem, com nível de significância  $p < 0,05$ . Com o objetivo de eliminar a possibilidade de sua concentração ser afetada basicamente pela variação de volume da barragem do Joanes I.

Depois foram aplicados os testes de correlação de Pearson e Spearman, para avaliar se existe correlação entre o adsorvente base de alumínio (utilizado no Joanes I) e os demais parâmetros, com nível de significância  $p < 0,05$ . Com o lantânio não será possível realizar essa análise estatística visto que sempre ficou abaixo dos níveis de detecção do método aplicado pela prestadora de saneamento local.

## 5. RESULTADOS DO CAPÍTULO 1

### 5.1 Análise da qualidade da água no ponto de captação do rio Joanes I.

Os parâmetros físicos e químicos analisados pela prestadora de serviços de saneamento básico local compreenderam as concentrações dos parâmetros na camada superficial do ponto de captação do Joanes I (JOI-REP), apresentando: fósforo total (P), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura da água, amônia, nitrito, nitrato.

Com essas variáveis foi realizada uma análise estatística descritiva dos resultados, elencados na tabela 3, onde os valores médios foram comparados aos padrões de qualidade da água definidos pela resolução CONAMA 357/05 para águas doces/classe 2 (BRASIL), USEPA (EUA), Diretiva 98/83/CE (União Europeia), bem como também foram inseridos os valores mínimos, máximos e a mediana, de cada parâmetro, para o período de janeiro de 2013 a abril de 2018.

**Tabela 3** - Análise estatística descritiva da conformidade dos parâmetros físicos e químicos com os padrões da legislação do Brasil, EUA e Europa, no reservatório Joanes I no período janeiro de 2013 a abril de 2018.

Parâm.	Unid.	Mín	Méd	Máx	Med	n	Conam a 375/05	(USEPA) EUA,2012	Diretiva 98/83/CE (CE, 1998)
P <sub>total</sub>	mg L <sup>-1</sup>	0,02	<b>0,18</b>	<b>0,89</b>	<b>0,11</b>	74	0,03	-	-
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	<b>2,60</b>	4,68	10	<b>4</b>	24	5	-	-
OD	mg L <sup>-1</sup>	<b>0,28</b>	5,18	7,97	5,36	37	≥5	-	5
pH	-	<b>5,66</b>	6,97	8,02	7,19	39	6 - 9	6,5 - 8,5	6,5 - 9,5
Temp.	°C	23	26,8	30	27	39	-	-	-
Amôni a	mg L <sup>-1</sup>	0,13	0,49	1,23	0,45	39	2*	-	-
Nitrito	mg L <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1	< 1	39	1	1	0,5
Nitrato	mg L <sup>-1</sup>	0,79	1,42	3,55	0,92	39	10	10	50

\* Para valores de pH:  $7,5 \leq \text{pH} \leq 8$ .

\*\* Parâmetros em negrito estão fora de conformidade.

\*\*\* n = Número de amostras.

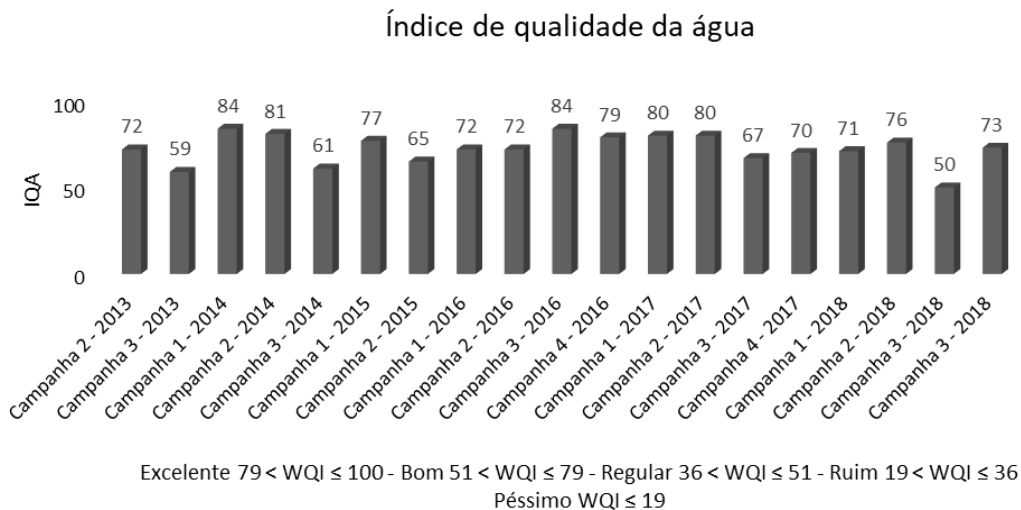


Dentre os parâmetros, nota-se que a Demanda Bioquímica de Oxigênio, Oxigênio Dissolvido, pH e Fósforo total (P) apresentaram alguns dos resultados fora dos valores máximos permitidos pelas legislações em análise. Os valores médios de fósforo total (0,18 mg L<sup>-1</sup>) ficaram 600% acima do valor máximo permitido pela resolução CONAMA 357/05 (0,03 mg L<sup>-1</sup>), bem como ao analisar historicamente os resultados, constatou-se que um número considerável de observações com valores acima dos padrões legais, com o parâmetro Fósforo total apresentando mais de 80% das observações acima do valor máximo permitido. Já em relação ao oxigênio dissolvido, destacam-se os valores mínimos encontrados de O.D., com concentrações de 0,28 mg L<sup>-1</sup>, valores que indicam situação de anoxia, um grave risco ambiental. Já a DBO apresentou momentos de valores máximos de 10 mg L<sup>-1</sup> indicando nível alto de atividade microbiana na degradação da matéria orgânica.

Já em relação aos demais parâmetros, nota-se que os valores das frações do Nitrogênio (amônia, Nitrito e Nitrato) e da temperatura da água, permaneceram em níveis abaixo dos limites máximos permitidos pelas leis em análise. Dentre as frações de Nitrogênio, percebem-se baixas concentrações de Nitrito, com valores abaixo do limite de detecção em todas as medições (< 1 mg L<sup>-1</sup>), isso indica que há uma rápida conversão de Amônia a Nitrato. Visto que os valores de Amônia e Nitrato variaram de 0,13 mg L<sup>-1</sup> a 1,23 mg L<sup>-1</sup> de Amônia e de 0,79 mg L<sup>-1</sup> a 3,55 mg L<sup>-1</sup> de Nitrato.

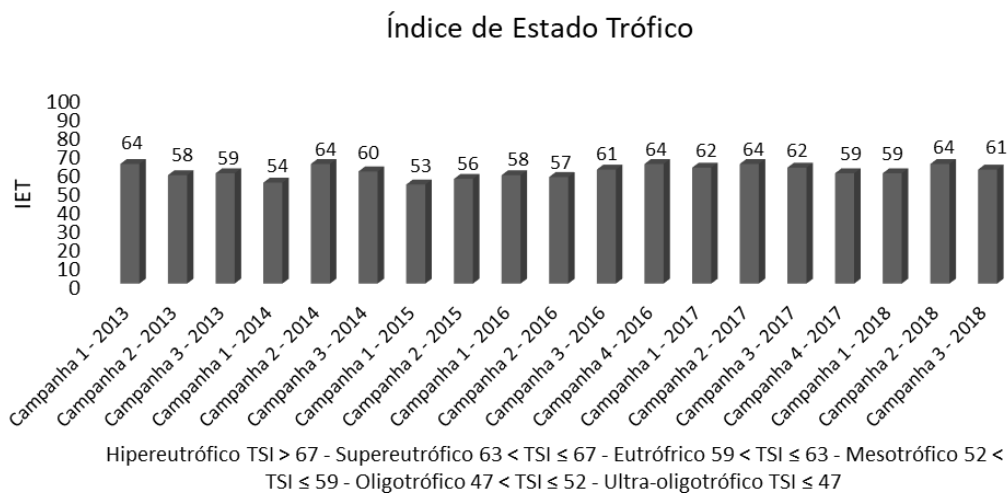
Utilizando dados de monitoramento do Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Bahia, no período de 2013 a 2018, foram elaborados dois gráficos (figuras 10 e 11), com dados históricos do índice de qualidade da água (IQA) e o índice de estado trófico (IET). Esses dados se referem ao ponto de monitoramento da captação da barragem do Joanes (RCN-JN-001), próximo aos pontos em análise JOI\_REP e JOI\_PREM 1.

**Figura 10** - Índice de Qualidade das Águas aplicado no ponto RCN-JN-001, na barragem do rio Joanes I, para o período de monitoramento e de 2014 até 2018.



Fonte: elaborado pelo autor, 2019.

**Figura 11** - Índice de Estado Trófico das Águas aplicado no ponto RCN-JN-001, na barragem do rio Joanes I, para o período de monitoramento e de 2014 até 2018.



Fonte: elaborado pelo autor, 2019.

Observa-se que em relação aos valores do índice de qualidade da água (figura 10), em toda série de monitoramento, os valores variaram entre regular e ótima qualidade da água, com valores variando de IQA= 50 a 84. Destaca-se que os piores valores de IQA obtidos nas campanhas 3 de 2013 com valor de IQA= 59 e na campanha 3 de 2018 com valor de IQA= 50. No geral, o ponto de monitoramento permaneceu com índice de boa qualidade com valores médios de IQA= 72 (tabela 4).

**Tabela 4** – Análise estatística descritiva do IQA e IET do ponto RCN-JN-001 durante o período de 2013 a 2018.

Estação	Mín.	Média	Máx.	Mediana
RCN-JN-001				

IQA	50	72	84	72
IET	53	59,95	64	60

Já em relação ao índice de estafo trófico, a figura 11 indica que durante o período de monitoramento, o estado trófico do rio variou de oligotrófico (IET=53) a supereutrófico (IET=64). As campanhas que apresentaram piores condições de IET foram as campanhas 1 de 2013 e 2014 (IET=64), a campanha 4 de 2016 (IET=64) e a campanha 2 de 2017 (IET=64). Em média, a condição de trofia do ponto RCN-JN-001 ficou na condição eutrófica (IET=59,95), indicando o rio com carga acentuada de nutrientes e presença de clorofila.

Esses dados de IET e dos parâmetros da tabela 4 confirmam a péssima qualidade das águas que possibilitam o processo de eutrofização. Os índices apresentados confirmam a baixa qualidade da água desse corpo d'água, o que permite o processo de eutrofização. Segundo Crossman (2016) e Dupas et al. (2017) os corpos d'água no estado eutrófico apresentam alta produtividade em comparação às condições naturais.

## 5.2 Análise dos parâmetros de precipitação e nível da barragem do manancial Joanes I

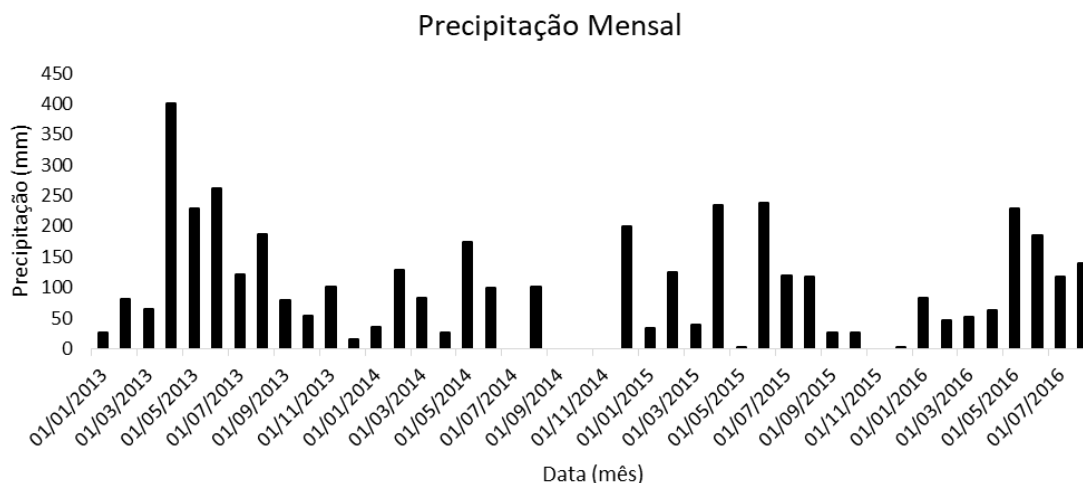
Buscando compreender os possíveis fatores externos que podem influenciar na dinâmica e concentração de poluentes na água da barragem do manancial Joanes I, foram analisados parâmetros de precipitação total mensal medidos no período chuvoso (abril/maio/junho/julho/agosto) e no período de baixas precipitações (outubro/novembro/dezembro/janeiro/fevereiro/março) referentes aos anos de 2013 a 2016 na bacia do Rio Joanes (figura 13). O outro parâmetro refere-se à condição hidráulica de nível da barragem do Joanes I, onde foram utilizados dados médios mensais da cota do nível da barragem referentes aos anos de 2013 a 2017 (figura 14).

As Tabelas 5 e 6 apresentam uma estatística descritiva contendo valores médios, máximos, mínimos, medianos e coeficientes de variação dos parâmetros: precipitação e nível da barragem. Para a curva de permanência, foram apresentados os percentuais de permanência das cotas com variação de 30%.

Em relação a precipitação, verifica-se na figura 12 que a precipitação apresenta de fato uma variação cíclica com períodos de elevadas precipitações nos meses de abril a agosto, chegando a valores de 400,20 milímetros em abril de 2013. Bem como também apresenta períodos de baixa pluviosidade, característicos dos meses de outubro a fevereiro, chegando a

valores de 0,0 milímetros de precipitação no mês de novembro de 2015. Essa alta variação pode ser confirmada pelo coeficiente de variação de 89,7% (Tabela 5).

**Figura 12** – Valores de precipitação total mensal, medidos na barragem do rio Joanes I, no período de janeiro de 2013 a julho de 2016.



**Tabela 5** – Análise estatística descritiva de precipitação e nível da barragem do Joanes I durante o período de 2013 a 2017.

Parâmetro	Mín.	Média	Máx.	Mediana	CV	n
Precipitação (mm)	0,0	101,16	400,20	82,30	89,07	43
Nível da barragem (m)	14,37	15,59	17,45	15,68	3,13	50

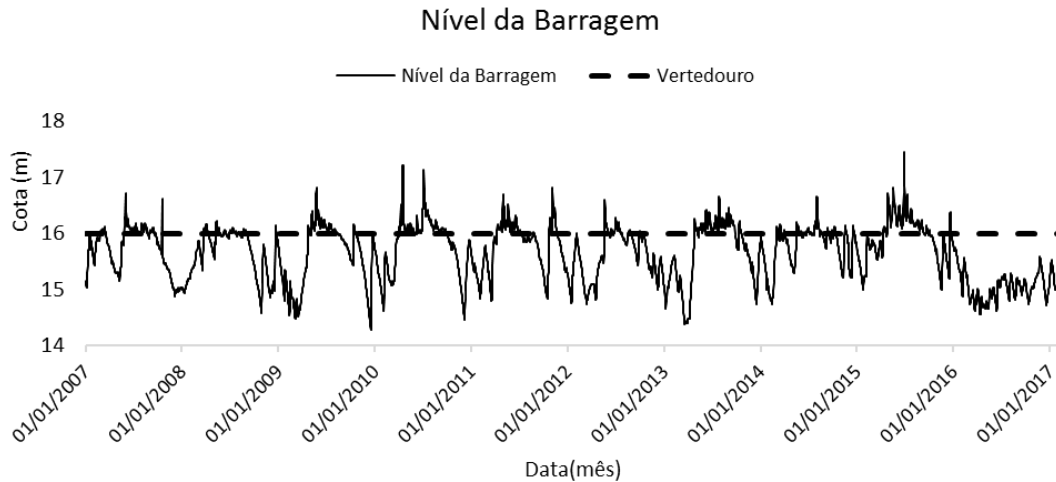
Em geral, como pode ser observado na tabela 5, o valor médio de precipitação na barragem do Joanes I é de 101,16 milímetros de chuva e mediana de 82,30 milímetros. Apresentando variações que vão desde 0,0 milímetros a 400 milímetros, indicando a existência de sazonalidades na precipitação que pode influenciar nas concentrações de poluentes na água.

No entanto, após a aplicação do teste de T-student, foi possível constatar que não existe diferença significativas ( $p > 0,05$ ), entre as concentrações de fósforo, cianobactérias e toxinas nos períodos secos e chuvosos.

Em relação ao nível da água da barragem, o ponto estudado possui um vertedouro localizado a uma altura de 16 metros. A Figura 13 mostra que os valores se comportam com pequenas variações ao longo do período analisado, confirmado pelo coeficiente de variação

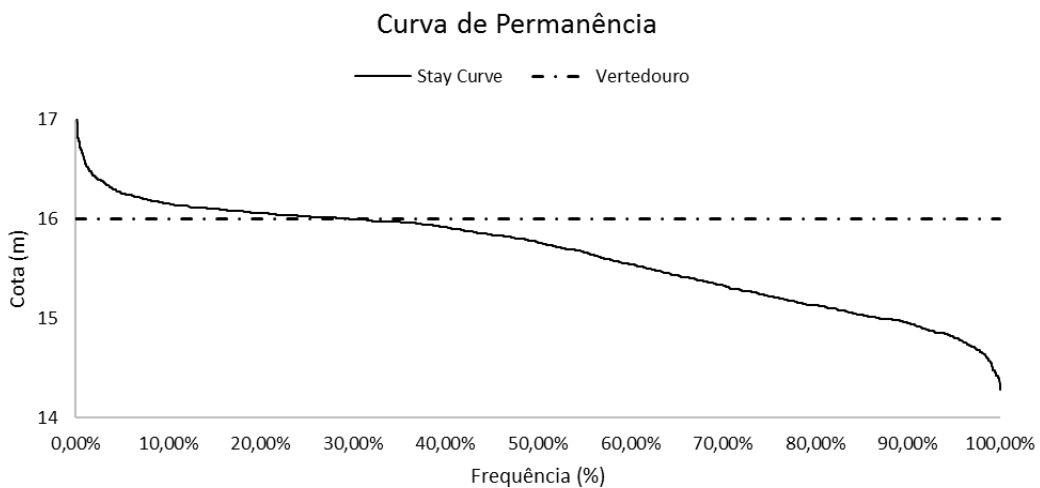
de 3,13% (tabela 5), com valor médio de 15,64 metros e mediana 15,76 metros, com variação de 3,17 metros no período, com um valor mínimo de 14,28 metros e um máximo de 17,45 metros. Assim, na maioria das vezes o reservatório tem níveis de água abaixo do vertedouro.

**Figura 13** - Valores de nível médio mensal da barragem, medidos na barragem do rio Joanes I, no período de janeiro de 2013 a fevereiro de 2017.



Observando a curva de permanência na figura 14 e na tabela 6 com dados de frequência, verifica-se que em 100% das vezes a barragem permaneceu com nível de água acima de 14,28 metros, bem como permaneceu em 70% do período abaixo do vertedouro (16 metros), indicando que a barragem foi despejada em 30% do tempo de análise, principalmente no período chuvoso de abril a agosto de cada ano analisado.

**Figura 14** - Curva de permanência da cora da barragem do Joanes I.



**Tabela 6** – Estatística descritiva da curva de permanência.

<b>Frequência</b>	<b>100%</b>	<b>70%</b>	<b>50%</b>	<b>30%</b>	<b>10%</b>
Cota (m)	14,28	15,34	15,76	16,0	16,16

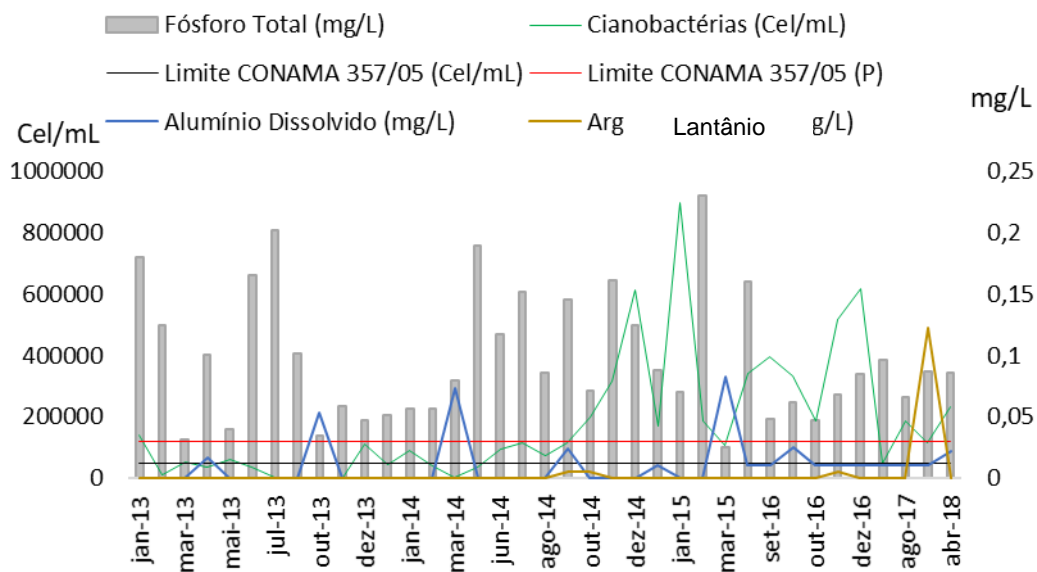
Esses dados demonstram que dificilmente a variação do nível de água da barragem do rio Joanes I pode ter afetado a dinâmica ou as concentrações de poluentes na água. Esse dado foi confirmado após a aplicação do teste de T-studente que constatou que não existe diferença significativas ( $p > 0,05$ ), entre as concentrações de fósforo, cianobactérias e toxinas nos períodos de variação da cota da barragem.

Destaca-se que as concentrações dos poluentes em corpos de água é um fator extremamente variável, seja pela variabilidade da sua emissão por suas fontes (pontuais e difusas), seja pelas variáveis climáticas e hidráulicas que podem aumentar ou diminuir a concentração dos poluentes em ambientes lênticos.

### **5.3 Efeito dos remediadores químicos nas concentrações de fósforo e cianobactérias**

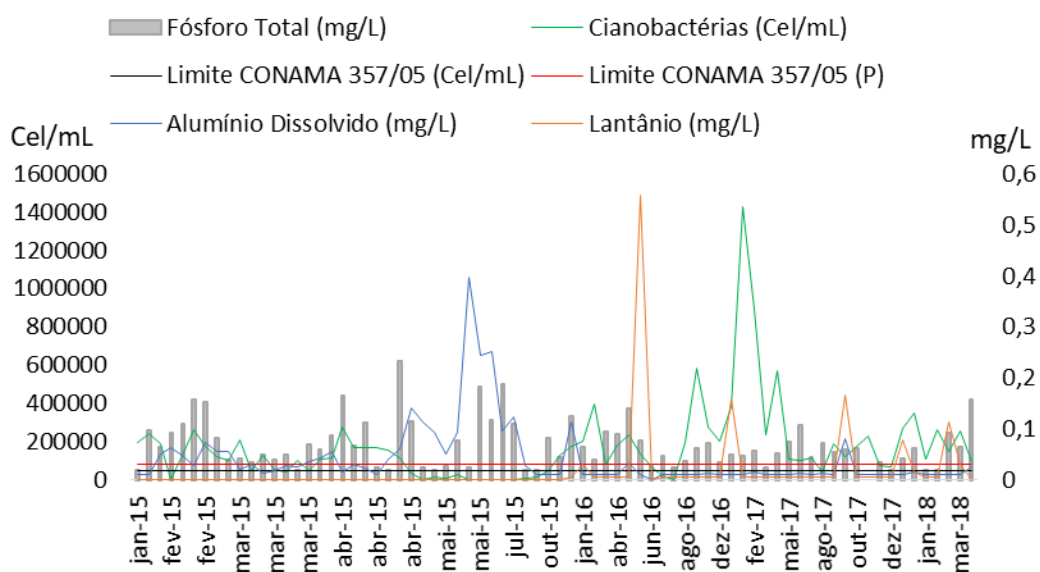
Diversos estudos apontam que uma das consequências dos altos níveis de nutrientes, em especial, o fósforo, em ambientes aquáticos são as florações de cianobactérias que ao receber aporte desse nutriente, considerado fator limitante, se reproduz em uma taxa exponencial, provocando um “*bloom*” de cianobactérias no reservatório (Crossman, 2016; Dupas et al., 2017). Nesse sentido, os resultados das concentrações de fósforo e cianobactérias, bem como dos remediadores químicos ao longo do período de monitoramento foram apresentados nas figuras 15, 16, 17 e 18.

**Figura 15** - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2013 a abril de 2018 na superfície do ponto JOI REP na barragem do rio Joanes I.



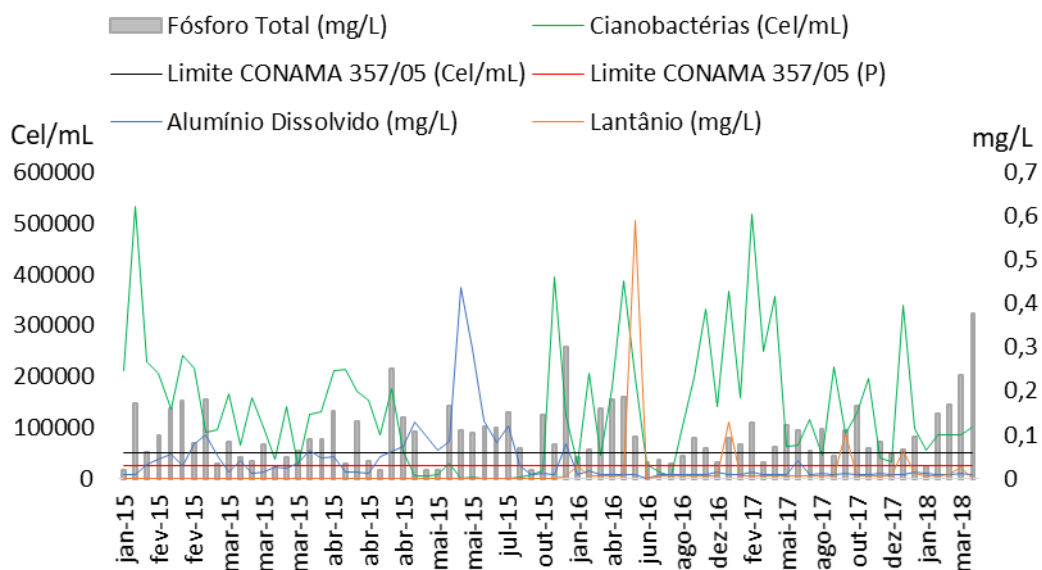
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 16** - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



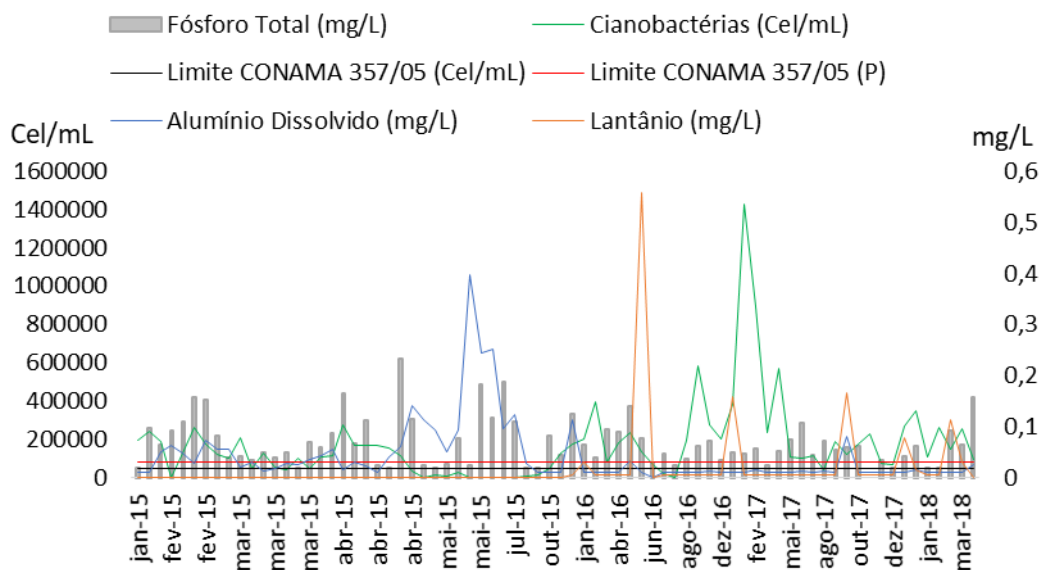
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 17** - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no metalímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 18** - Relações entre as concentrações de fósforo e cianobactérias com o remediador químico no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolímnio do ponto JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

A partir das figuras 15, 16, 17 e 18 é possível constatar como foi a variação das concentrações de fósforo no reservatório Joanes I no período janeiro de 2013 a abril de 2018. A tabela 3 traz os dados estatísticos dessa variação, onde o valor mínimo durante o período de monitoramento foi de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ , máximo de  $0,89 \text{ mg L}^{-1}$ , e média de  $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses dados mostram que em média as concentrações de fósforo no manancial Joanes I



permaneceram acima valor máximo permitido pelo CONAMA 357/05 que estipula 0,03 mg L<sup>-1</sup>.

Após a aplicação do teste de Mann-Whitney, foi possível constatar que não existe diferença significativas ( $p > 0,05$ ), entre as concentrações de fósforo nos períodos secos e chuvosos, bem como durante a variação dos níveis da barragem. Isso significa que as concentrações de fósforo se mantem semelhantes durante todo ano.

Pela análise de correlação de Spearman buscou-se avaliar se as concentrações de fósforo têm influência sobre as concentrações de cianobactérias. No entanto, diferentemente do abordado pela literatura científica, não houve correlação estatística ( $p > 0,05$ ) entre as variáveis analisadas. Verificou-se também, pelo mesmo método que o remediador químico a base de alumínio tem influência estatística nas concentrações de fósforo ( $p < 0,05$ ).

As aplicações do remediador químico a base de lantânio de fato também reduziram as concentrações de fósforo na água, através do processo de adsorção. Os resultados mostraram que a adsorção de fósforo na presença de metais é grande, devido à adsorção de ânions de fósforo em cargas opostas desses cátions

Em relação as cianobactérias, foi realizada uma análise estatística descritiva dos resultados de cianobactérias (tabela 7), realçando os resultados em termo médios para comparação com os padrões definidos pela resolução brasileira Conama 357/05 para rios de água doce (classe 2), Diretiva 98/83/CE e Nível de Alerta 2 definido por Chorus e Bartram (1999) para monitoramento de cianobactérias em reservatórios para abastecimento público nos pontos JOI\_REP e JOI-PREM, para o período de janeiro de 2013 a abril de 2018.

**Tabela 7** - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro cianobactérias com os padrões da legislação do Brasil, Europeia e o nível de alerta 2 (Chorus e Bartram, 1999), nos pontos JOI\_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.

Estação	Mín.	Média	Máx.	Mediana	N	Conama 357/05 (cel mL <sup>-1</sup> )	Diretiva 98/83/CE (cel mL <sup>-1</sup> )	Nível de Alerta 2 (cel mL <sup>-1</sup> )
JOI REP	203	176.155	897.292	112.479	37	50.000	2.000	100.000
JOI PREM Sup.	465	169.427	1.427.400	127.063	74	50.000	2.000	100.000
JOI PREM Meio	389	134.076	533.088	101.640	74	50.000	2.000	100.000
JOI PREM Fundo	892	114.845	476.600	97.821	74	50.000	2.000	100.000

Ao analisar a tabela 7, percebe-se que os pontos de monitoramento, em relação aos valores médios ficaram acima dos valores máximos permitidos para os padrões de qualidade

da água definidos pelo CONAMA 357/05, Diretiva CE 98/83 e pelo Nível de alerta 2. Além disso, ao analisar os resultados durante o período de monitoramento, é importante ressaltar que em torno de 53% dos valores de cianobactérias extrapolaram o Nível de Alerta 2. Ao passo que aproximadamente 75% e 66% das densidades foram superiores aos limites estipulados pela Diretiva CE 98/83 ( $2.000 \text{ cel mL}^{-1}$ ) e pela resolução do Conama 357/05 ( $50.000 \text{ cel mL}^{-1}$ ), respectivamente.

Ao observar as figuras 15, 16, 17 e 18, observa-se que no ano de 2013, as concentrações de cianobactérias apresentaram um abrupto crescimento, alcançando o valor da ordem de  $99.000 \text{ cel mL}^{-1}$  no mês de dezembro. Já em 2014, apresentou elevadas concentrações de cianobactérias ao longo de todo ano, destacando-se o período pós chuvoso (início do verão no hemisfério sul), apresentando concentrações mais acentuadas nos meses de novembro a dezembro, atingindo valores que variaram entre  $57.000$  a  $600.000 \text{ cel mL}^{-1}$ .

Em 2015, a densidade de cianobactérias apresentou um nítido crescimento nos meses de janeiro e fevereiro, alcançando o valor da ordem de  $890.000 \text{ cel mL}^{-1}$  no final de janeiro. No ano de 2016, entre os meses de setembro e dezembro apresentaram concentrações mais acentuadas, atingindo valores que variaram entre  $400.000$  a  $600.000 \text{ cel mL}^{-1}$ .

Já para os anos de 2017 e 2018 destacam-se os elevados valores obtidos entre os meses de fevereiro e março de 2017, onde a densidade de cianobactérias chegou a valores de  $1.427.400 \text{ cel mL}^{-1}$ . Os maiores valores observados durante todo período amostral.

Verificou-se que não existe diferença significativas ( $p > 0,05$ ), entre as concentrações de cianobactérias nos períodos seco (outubro/novembro/dezembro/janeiro/fevereiro/março) e chuvoso (abril/maio/junho/julho/agosto), bem como durante a variação dos níveis da barragem.

Já em relação a influência da presença do alumínio na densidade de cianobactérias, a correlação de Spearman ( $p < 0,05$ ) apontou que existem uma correlação entre a aplicação do remediador químico a base de alumínio e a concentração de cianobactérias, o mesmo ocorrendo também para o remediador químico a base de lantânio. A medida em que se aplicavam o remediador químico, as concentrações de cianobactérias caíam, devido aos coagulantes formarem flocos juntamente com as cianobactérias, em seguida sedimentando-se.

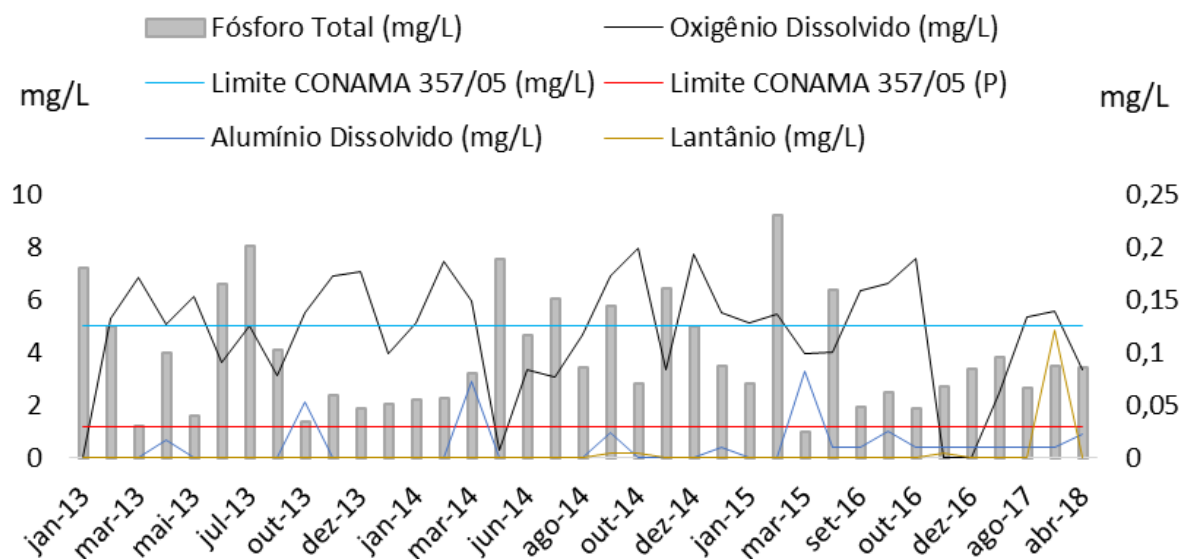
Quanto a distribuição das espécies de cianobactérias encontradas no reservatório do Joanes I, através das análises dos dados disponibilizados pela prestadora de serviços de saneamento básico local, verificou-se que as maiores frequências foram encontradas para os

gêneros *Microcystis*, *Cylindrospermopsis* e *Merismopedia*, observadas em 91,6%, 76,4% e 62% das amostras estudadas, respectivamente. He et al., 2016 definem a *Microcystis* e a *Cylindrospermopsis* como potencialmente produtores de cianotoxinas, assim, pode-se inferir que mais de 90% das florações neste reservatório são formadas por gêneros potencialmente produtoras de toxinas.

#### 5.4 Efeito dos remediadores químicos nas concentrações de oxigênio dissolvido

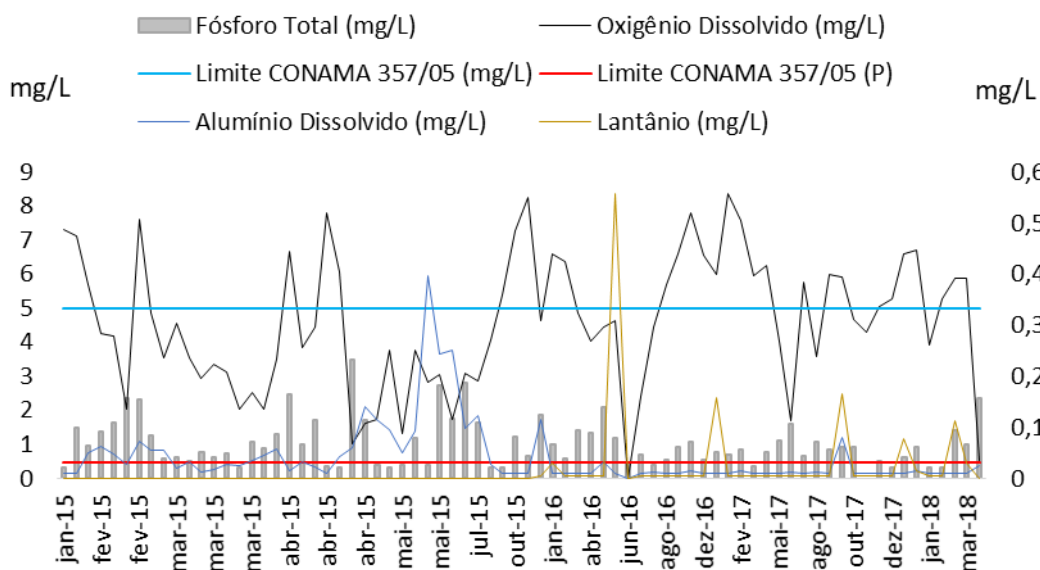
A relação entre o adsorvente a base de alumínio e as concentrações de oxigênio dissolvido, bem como com as concentrações de fósforo foi comprovada pelo coeficiente de Spearman com alta significância ( $p < 0,05$ ) nos pontos JOI\_REP e JOI PREM. As concentrações de oxigênio dissolvido apresentaram altas variações durante todo o período de monitoramento, inclusive ficando abaixo do valor máximo permitido pelo que determina o CONAMA 357/05 para águas classe 2, que é de  $\geq 5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Principalmente à medida em que aumenta a profundidade, possivelmente causada pelo consumo das cianobactérias e elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (Figuras 19, 20, 21 e 22).

**Figura 19** – Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2013 a abril de 2018 no epilímnio do ponto JOI REP na barragem do rio Joanes I.



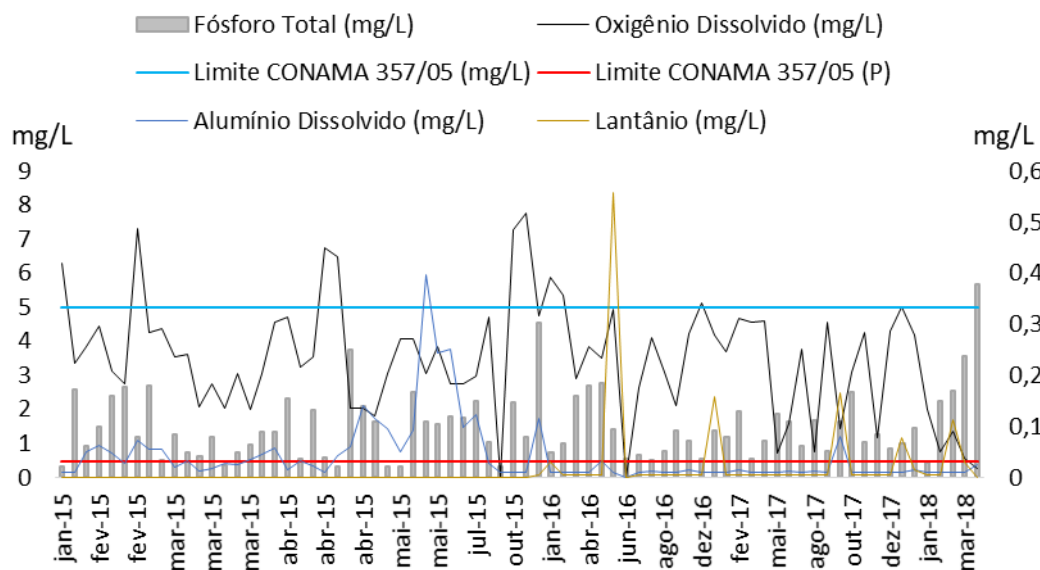
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 20** - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



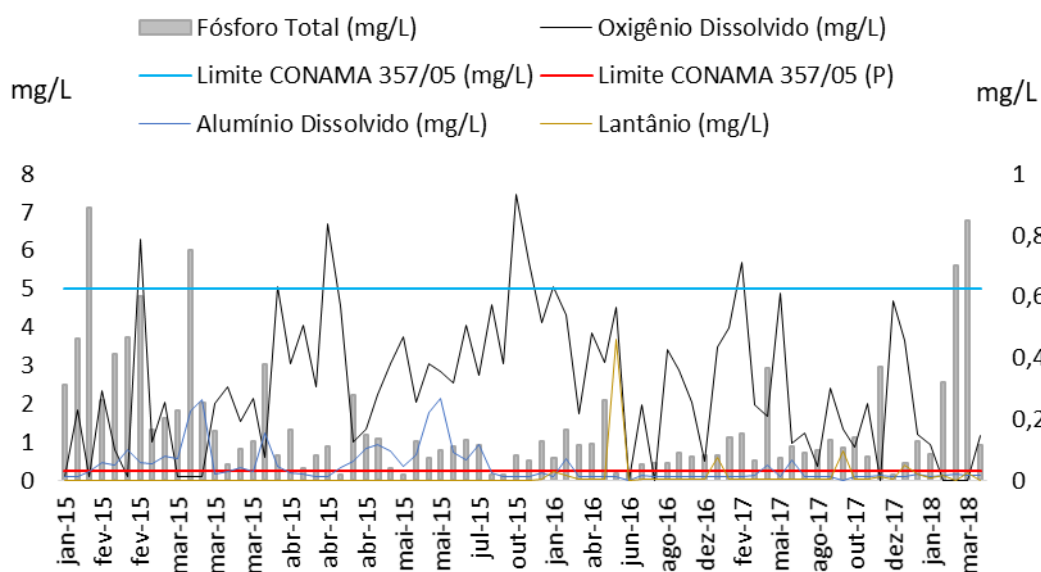
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 21** - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilimnion do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 22** - Relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolimnion do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

A partir das figuras 19, 20, 21 e 22 é possível constatar como foi a variação das concentrações de oxigênio dissolvido no reservatório Joanes I no período janeiro de 2013 a abril de 2018. A tabela 3 traz os dados estatísticos dessa variação, onde o valor mínimo durante o período de monitoramento foi de  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ , máximo de  $8,02 \text{ mg L}^{-1}$ , e média de  $5,18 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses dados mostram que em média as concentrações de oxigênio dissolvido no manancial Joanes I permaneceram dentro do valor máximo permitido pelo Conama 357/05 e pela Diretiva 98/83/CE que estipula valores  $\geq 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

No entanto foi possível observar níveis extremamente baixos de oxigênio dissolvido com valores mínimos de  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ , reflexo das altas demandas bioquímicas de oxigênio para degradar a matéria orgânica presente e o consumo/conversão dos nutrientes. É possível confirmar através da análise gráfica que o remediador químico a base de alumínio promove a redução da concentração de O.D. na água no momento da sua aplicação, saindo de valores de  $7,0 \text{ mg L}^{-1}$  para próximo de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (aplicação no período de março a junho de 2014 no ponto JOI\_REP). Outras reduções ainda podem ser observadas em outros períodos como em março/2013, saindo de  $7 \text{ mg L}^{-1}$  para  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e no período de outubro a dezembro de 2016, com valores saindo de  $6,8 \text{ mg L}^{-1}$  para situações de anoxia, após a aplicação do remediador a base de alumínio. Já em relação ao remediador a base de lantânio, houve redução nas concentrações de O.D. após sua aplicação no período de dezembro de 2017 a março de 2018, com valores saindo  $5,2 \text{ mg L}^{-1}$  a  $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em relação ao ponto JOI\_PREM 1, o remediador a base de alumínio, semelhante ao ocorrido no ponto JOI\_REP, houve reduções nas concentrações de O.D. durante ou após as

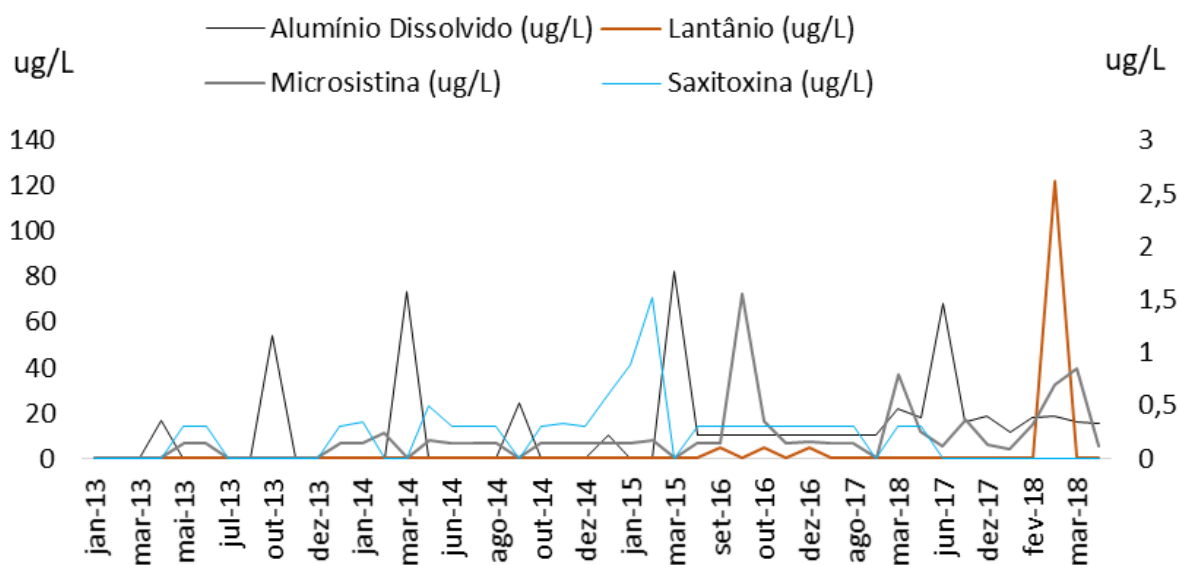
aplicações do remediador químico. Em janeiro a fevereiro de 2015, as concentrações saíram de 7,2 mg L<sup>-1</sup> para 2,1 mg L<sup>-1</sup>. Já em março de 2015, saíram de 3,3 mg L<sup>-1</sup> para 2,2 mg L<sup>-1</sup>. No período de abril a julho de 2015 as concentrações variaram de 7,5 mg L<sup>-1</sup> para 1,5 mg L<sup>-1</sup>. E janeiro de 2016, saindo de 8,2 mg L<sup>-1</sup> para 4,8 mg L<sup>-1</sup>. Nesses mesmos períodos, os pontos de metalímnio e no hipolímnio da barragem os valores de O.D. chegaram próximos ou a própria situação de anoxia

Já o remediador a base de lantânio promoveu a redução dos níveis de O.D. no período de abril a junho de 2016, saindo de 7,8 mg L<sup>-1</sup> para valores próximos a 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Em dezembro de 2016 saindo de 7,8 mg L<sup>-1</sup> para 6,3 mg L<sup>-1</sup>. No período de setembro a outubro de 2017, saindo de 6,2 mg L<sup>-1</sup> para 4,7 mg L<sup>-1</sup>. E por fim nos períodos de dezembro de 2017 com valores saindo de 7,2 mg L<sup>-1</sup> para 4,5 mg L<sup>-1</sup> e março de 2018, saindo de 5,8 mg L<sup>-1</sup> para 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Nesses mesmos períodos, semelhante ao período de aplicação do alumínio, a metalímnio e no hipolímnio da barragem os valores de OD chegaram próximos a anoxia.

### **5.5 Efeito dos remediadores químicos nas concentrações de toxinas**

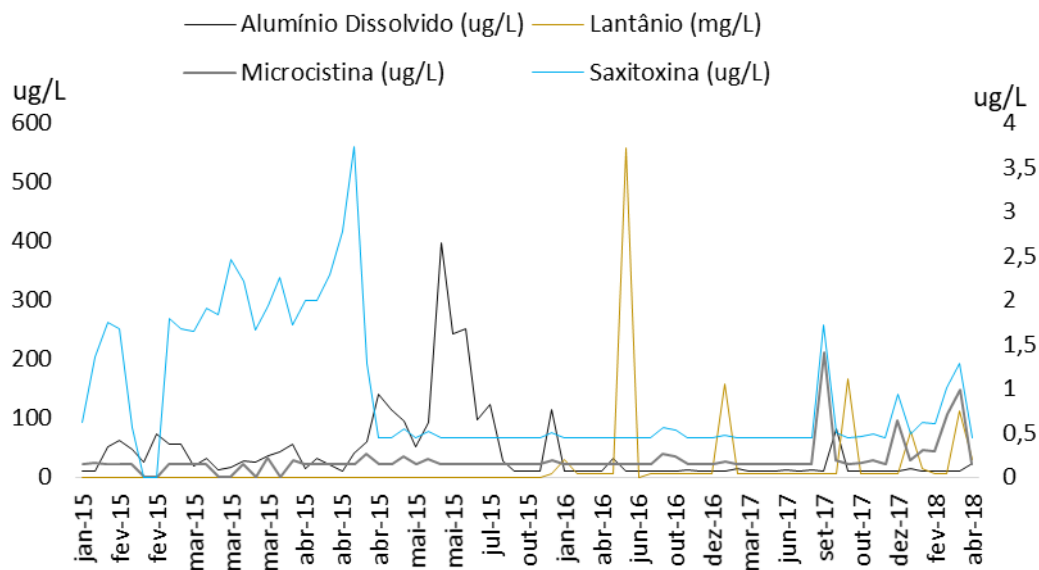
Com os dados de monitoramento foram elaborados gráficos com a variação histórica dos valores de microcistinas e saxitoxinas para os pontos de monitoramento JOI-REP e JOI-PREM (Figuras 23, 24, 25 e 26). Através dessas figuras foi possível constatar elevadas concentrações de Microcistinas, variando de 0,01 µg L<sup>-1</sup> a 1,56 µg L<sup>-1</sup> e Saxitoxinas variando de 0,01 µg L<sup>-1</sup> a 4,02 µg L<sup>-1</sup>, na água do reservatório Joanes I, proveniente das intensas florações de cianobactérias (figuras 14, 15, 16 e 17).

**Figura 23** - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI REP na barragem do rio Joanes I.



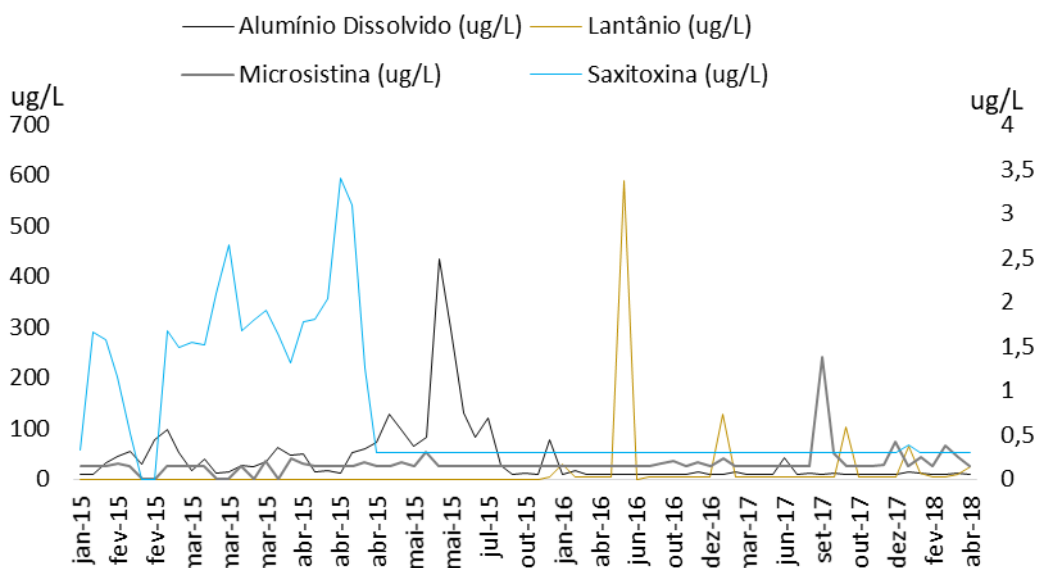
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 24** - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no epilímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



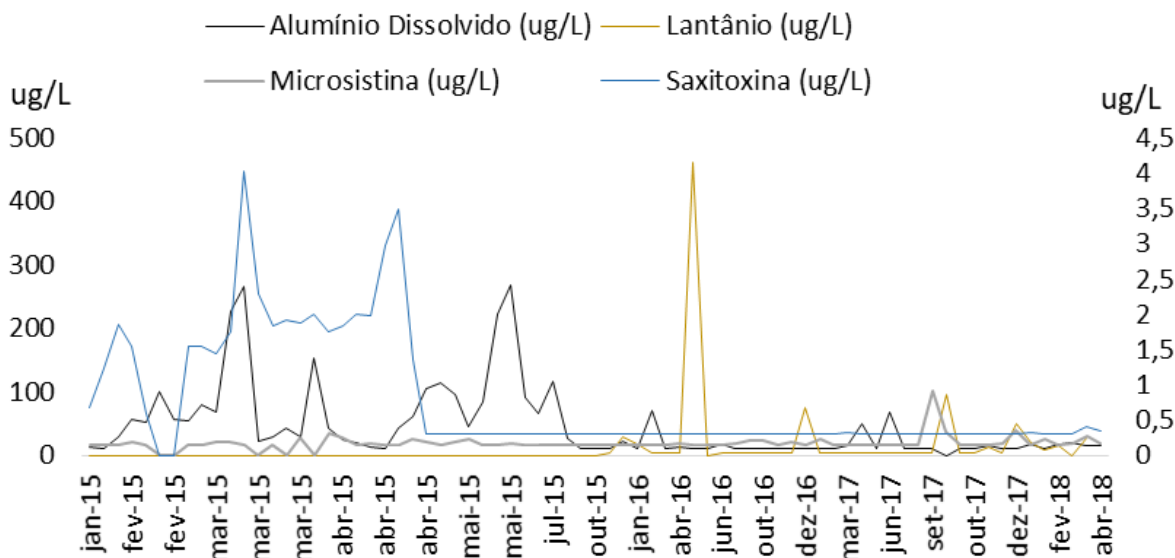
Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 25** - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no metalímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 26** - Relação entre as concentrações de toxinas com os remediadores químicos no período de janeiro de 2015 a abril de 2018 no hipolímnio do JOI PREM na barragem do rio Joanes I.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

Buscando compreender melhor as variações das concentrações de microcistinas e saxitoxinas nos pontos de monitoramento, foi realizada uma análise estatística descritiva dos resultados de toxinas (tabelas 8 e 10), realçando os resultados em termos médios para comparação com os padrões definidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela Portaria de Consolidação N°5, anexo XX (potabilidade da água do Brasil) visto que o CONAMA 357/50 não aborda parâmetros de toxinas, além de a Portaria de Consolidação N°5



ser destinada para água de consumo, para o período de monitoramento de janeiro/2013 a abril/2018.

**Tabela 8** - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro microcistinas com os padrões da legislação do Brasil e da Organização Mundial da Saúde (OMS), nos pontos JOI\_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.

Estação	Mín.	Média	Máx.	Mediana	N	Portaria n° 5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	OMS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
JOI REP	0	0,20	1,56	0,15	46	1,0	1,0
JOI PREM Sup.	0	0,20	1,41	0,15	73	1,0	1,0
JOI PREM Meio	0	0,17	1,39	0,15	73	1,0	1,0
JOI PREM Fundo	0	0,17	0,92	0,15	73	1,0	1,0

**Tabela 9** - Análise estatística descritiva da conformidade do parâmetro saxitoxinas com os padrões da legislação do Brasil da Organização Mundial da Saúde (OMS), nos pontos JOI\_REP e JOI-PREM do reservatório Joanes I, período de janeiro/2013 a abril/2018.

Estação	Mín.	Média	Máx.	Mediana	N	Portaria n° 5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	OMS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
JOI REP	0	0,21	1,52	0,3	46	3,0	3,0
JOI PREM Sup.	0	0,73	3,58	0,3	73	3,0	3,0
JOI PREM Meio	0	0,72	3,39	0,3	73	3,0	3,0
JOI PREM Fundo	0	0,77	4,02	0,3	73	3,0	3,0

Ao observar as tabelas 8 e 9 verifica-se que com relação aos valores médios de microcistinas e saxitoxinas, suas concentrações permaneceram abaixo do valor máximo permitido (VMP) de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para microcistinas e saxitoxinas respectivamente. Esses valores são estipulados tanto pela legislação do Brasil (Portaria de consolidação n°5, anexo XX) e pela OMS. No entanto ao se observar os valores máximos atingidos por essas toxinas durante o período de monitoramento, verifica-se que os valores ultrapassaram os VMP e alarmantes de  $1,56 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $4,02 \mu\text{g L}^{-1}$  para microcistinas e saxitoxinas, respectivamente.

Analisando as variações das toxinas ocorridas no ponto JOI\_REP (figura 23), verifica-se que os valores de microcistinas e saxitoxinas permanecem durante o período de análise (2013-2018), praticamente abaixo dos valores máximos preconizados pela organização

Mundial da Saúde durante e pela Portaria de Consolidação n° 5, anexo XX. No entanto, esses limites máximos estabelecidos foram ultrapassados nos meses de outubro/2013 ( $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), março/2014 ( $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), março/2015 ( $1,56 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e junho/2017 ( $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para a microcistinas.

Já para o ponto JOI PREM, a figuras 24, 25 e 26 demonstram os valores de saxitoxinas e microcistinas para o período de 2015 a 2018 em três pontos (epilímnio, metalímnio e hipolímnio). As concentrações nessas três profundidades responderam de forma muito semelhante para a microcistinas e a saxitoxinas.

No ano de 2015, as concentrações apresentaram valores elevados e em alguns momentos ultrapassando o limite da OMS e da portaria n° 5, para as saxitoxinas, com valores variando entre  $0,01$  e  $4,02 \mu\text{g L}^{-1}$ , as microcistinas manterem-se abaixo do limite máximo, em grande parte do tempo variando de  $0,0$  a  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

No período de 2016 a 2018, ambas as toxinas, permaneceram com valores abaixo dos limites máximos permitidos. As saxitoxinas variaram de  $0,0$  a  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já as microcistinas, no entanto, a meia profundidade, no mês de setembro de 2017, as concentrações chegaram a valores de  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , ultrapassando os valores preconizados pela OMS e a portaria n° 5.

O teste não-paramétrico de Mann-Whitney foi aplicado e constatou que não existe diferença significativas ( $p>0,05$ ), entre as concentrações das toxinas nos períodos sem chuva e chuvosos, indicando que sua concentração não é influenciada pela variação dos níveis da barragem. Indicando que as concentrações de toxinas se mantem semelhantes durante todo ano.

Com relação ao remediador químico a base alumínio, no ponto JOI\_REP, foi comprovado estatisticamente ( $p<0,05$ ) que eles conseguiram remover saxitoxinas e microcistinas da água, pelo princípio da adsorção química (ligações químicas) desses compostos. No entanto conforme figura 23 podemos observar que após as quedas de concentração, ocorreram novos aumentos nas concentrações das toxinas, principalmente as saxitoxinas, onde em determinados momentos, esses valores saíram  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esses dados foram observados nos períodos de março, outubro e dezembro/2013, março, agosto e outubro/2014.

Já em relação ao remediador químico a base de lantânio, ele proporcionou elevações das concentrações de microcistina após as aplicações nos períodos de Setembro/2016 ( $0,4$ - $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e no período de fevereiro a março de 2018, onde as concentrações saíram de valores não detectáveis para  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Já para o ponto JOI-PREM, semelhante ao ponto JOI-REP, foi analisado estatisticamente ( $p < 0,05$ ) que o remediador conseguiu remover saxitoxinas e microcistinas da água, pelo princípio da adsorção química. No entanto, em alguns períodos houve elevações nas concentrações dessas toxinas após a aplicação do remediador químico a base de alumínio.

Já o remediador a base de lantânio, semelhante ao ocorrido no ponto JOI-REP, promoveu um aumento das concentrações de microcistina. Nos períodos de outubro de 2016, outubro de 2017, janeiro e abril de 2018, após a aplicação do remediador a base de lantânio, houve variações de concentração, com concentrações saindo de  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  e chegando a níveis de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Valores esses acima dos limites máximos permitidos.

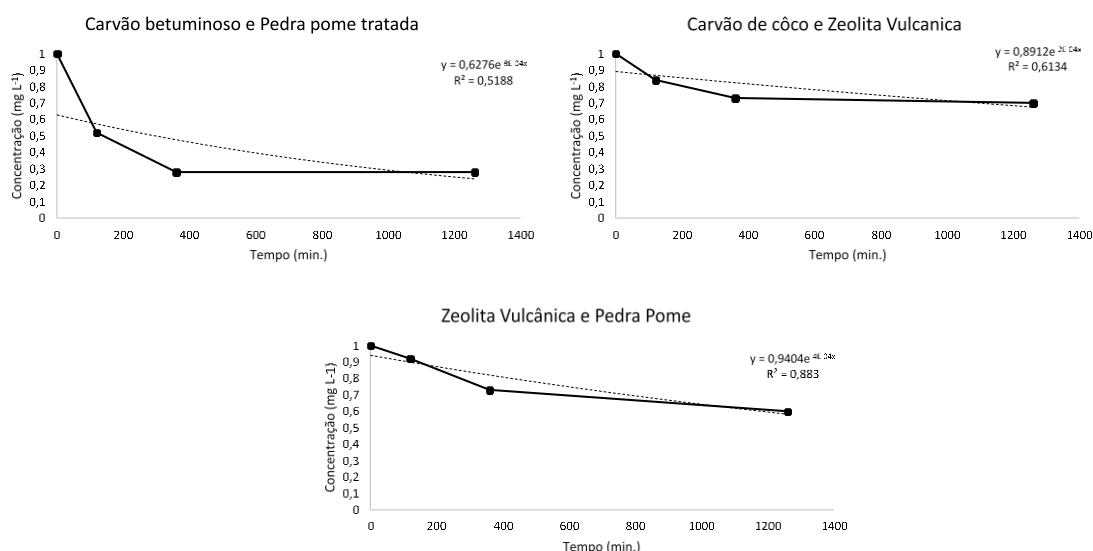
## 5.6 Resultado dos estudos de adsorção para aplicação do manancial Joanes I

Os ensaios de adsorção foram realizados em amostras de água contaminadas com fósforo, nitrato e amônia, em concentrações iniciais de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , mantendo-se as condições de ensaio controladas em pH 7 ( $\pm 0,3$ ), temperatura  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação de 30 rpm. Visto que o potencial hidrogeniônico (pH), a temperatura e o tempo de adsorção são os parâmetros mais importantes do sistema de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Os resultados de eficiência de remoção para um tempo de adsorção de 30, 60, 120, 240, 360, 720, 1260 minutos e 10g de cada adsorvente seguem-se abaixo.

### 5.6.1 Ensaios de eficiência de remoção de Fósforo (P)

Após a realização dos ensaios de adsorção, pode-se constatar que o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome obteve a melhor eficiência na remoção do nutriente fósforo (P), com eficiência de 72%, saindo de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto que os adsorventes baseados em carvão de côco com zeolita e o adsorvente com zeolita e pedra pome obtiveram eficiências de 30%, saindo de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  e 40%, saindo de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes  $R^2$  estão demonstrados na figura 27.

**Figura 27** – Ensaios de eficiência de adsorção de Fósforo (P) em três adsorventes.



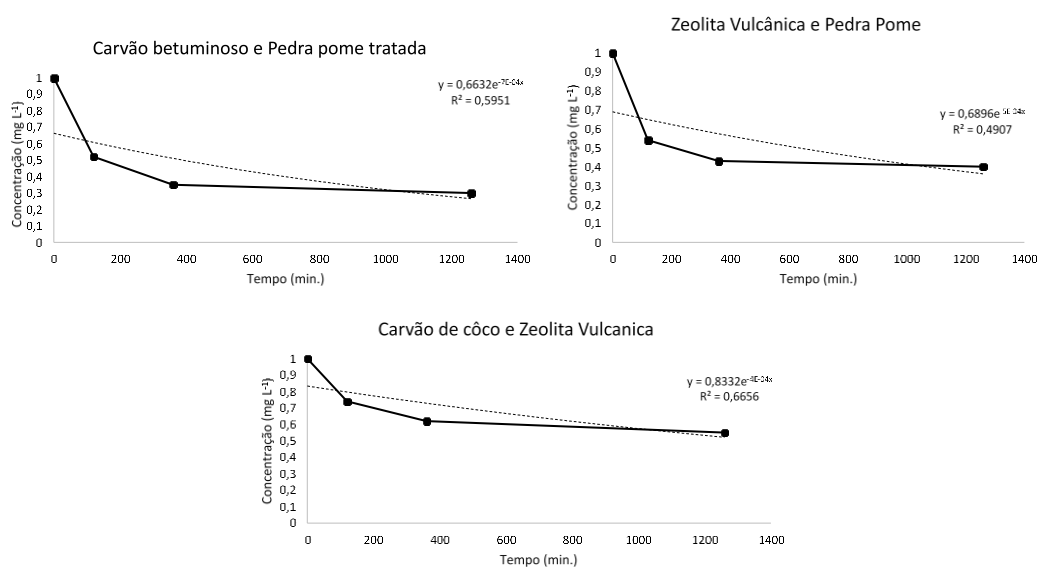
Apesar de terem eficiências diferentes, para todos os adsorventes, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi aos 360 minutos (tempo da melhor eficiência). Visto que após esse

tempo houve uma tendência de estabilização do processo de adsorção com sua linha eficiência tendendo a uma reta. Para esse tempo, verificou-se uma eficiência de adsorção de 72% para o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome, já para o adsorvente baseado em carvão de côco com zeolita obteve 27% de eficiência e o adsorvente com zeolita e pedra pome obteve 26%.

### 5.6.2 Ensaios de eficiência de remoção de Nitrato (NO<sub>3</sub>-)

Após a realização dos ensaios de adsorção, pode-se constatar que semelhante ao ocorre no estudo com fósforo, o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome obteve a melhor eficiência na remoção de Nitrato (NO<sub>3</sub>-), com eficiência de 70%, saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,3 mg L<sup>-1</sup> enquanto que os adsorventes baseados em carvão de côco com zeolita e o adsorvente com zeolita e pedra pome obtiveram eficiências de 45% saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,55 mg L<sup>-1</sup> e 60%, saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,4 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes R<sup>2</sup> estão demonstrados na figura 28.

**Figura 28** – Ensaios de eficiência de adsorção de Nitrato (NO<sub>3</sub>-) em três adsorventes.



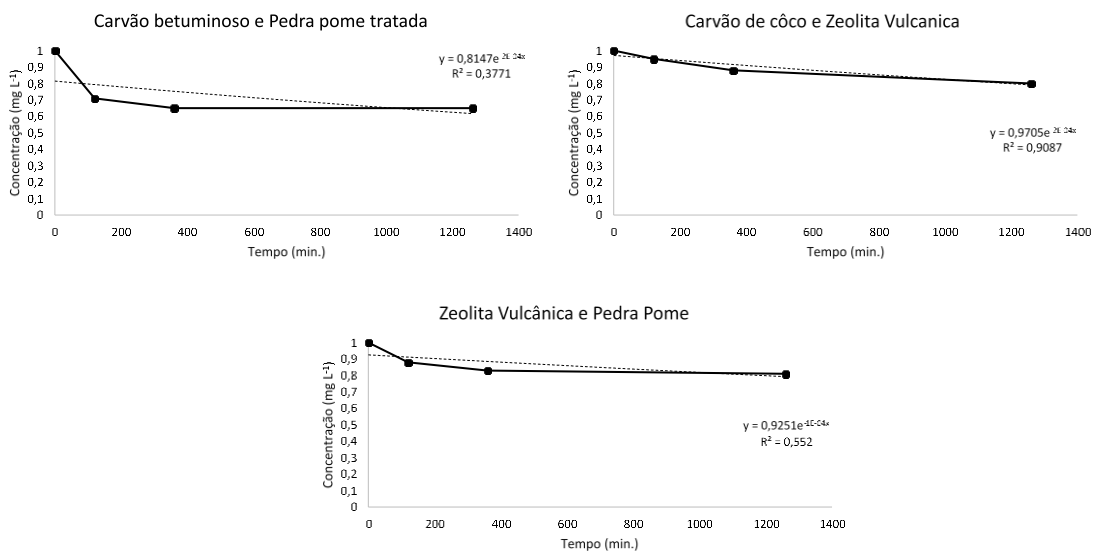
Apesar de terem eficiências diferentes, para todos os adsorventes, novamente verificou-se que o tempo de equilíbrio foi aos 360 minutos (tempo da melhor eficiência). Visto que após esse tempo houve uma tendência de estabilização do processo de adsorção com sua linha eficiência tendendo a uma reta. Para esse tempo, verificou-se uma eficiência de adsorção de 65% para o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome, já para o adsorvente

baseado em carvão de côco com zeolita obteve 38% de eficiência de remoção e o adsorvente com zeolita e pedra pome obteve 57% de remoção.

### 5.6.3 Ensaio de eficiência de remoção de Amônia (NH<sub>3</sub>)

Após a realização dos ensaios de adsorção, pode-se constatar que ocorreu um comportamento semelhante ao ocorre no estudo com fósforo, o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome obteve a melhor eficiência na remoção de Amônia (NH<sub>3</sub>), com eficiência de 35% saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,65 mg L<sup>-1</sup> enquanto que os adsorventes baseados em carvão de côco com zeolita e o adsorvente com zeolita e pedra pome obtiveram eficiências de 20% saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,8 mg L<sup>-1</sup> e 19%, saindo de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,81 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes R<sup>2</sup> estão demonstrados na figura 29.

**Figura 29** – Ensaio de eficiência de adsorção de Amônia (NH<sub>3</sub>) em três adsorventes.



Para todos os adsorventes estudados, novamente verificou-se que o tempo de equilíbrio foi aos 360 minutos (tempo da melhor eficiência). Visto que após esse tempo houve uma tendência de estabilização do processo de adsorção com sua linha eficiência tendendo a uma reta. Para esse tempo, verificou-se uma eficiência de adsorção de 35% para o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome, já para o adsorvente baseado em carvão de côco com zeolita obteve 12% de eficiência e o adsorvente com zeolita e pedra pome obteve 17%.

#### 5.6.4 Ensaios de eficiência de remoção de poluentes em amostras do rio Joanes I

Após a realização de ensaios de adsorção com água contaminada em laboratório, verificou-se que as melhores eficiências de remoção foram obtidas pela adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome. Logo, esse foi o adsorvente utilizado para estudos de adsorção com amostras de água do ponto de captação do Joanes I. As condições iniciais da amostra de água, estão descritas na tabela 10, abaixo.

**Tabela 10** – Caracterização da amostra de água do Joanes.

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentração inicial</b>
<b>Fósforo (mg L<sup>-1</sup>)</b>	3,4
<b>Ortofosfato (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2,26
<b>Nitrogênio Total (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2,67
<b>Amônia (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,75
<b>Nitrito (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,01
<b>Nitrato (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,39
<b>Alumínio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	3,8
<b>Ferro Total (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,0
<b>Cianobactérias (Cel mL<sup>-1</sup>)</b>	12.850
<b>Saxitoxinas (µg L<sup>-1</sup>)</b>	4,32
<b>Microcistinas (µg L<sup>-1</sup>)</b>	0,0
<b>pH</b>	6,5
<b>Temperatura (°C)</b>	24,3

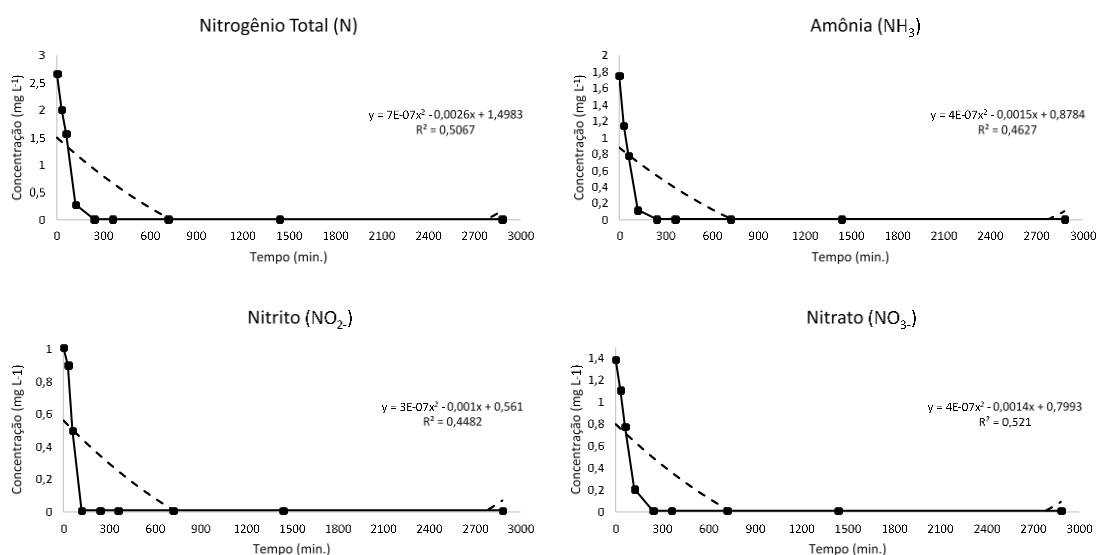
Esses resultados foram obtidos através de laudo técnico do laboratório da prestadora de serviços de saneamento básico do estado da Bahia. As concentrações identificadas através do laudo denotam as altas concentrações de poluentes no manancial Joanes, muito acima dos VMP's da resolução CONAMA 357/05 e da Portaria de Consolidação n°5, em seu anexo XX. Dentre os nutrientes, destacam-se as concentrações de Fósforo (3,4 mg L<sup>-1</sup>) e de Nitrogênio Total (2,67 mg L<sup>-1</sup>). Em adição foram coletados resultados dos metais: alumínio e ferro com concentrações de 3,8 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Também foram avaliadas as concentrações de Cianobactérias, Saxitoxinas e Microcistinas, como forma de acompanhar possíveis processo de adsorção das toxinas, bem como se o adsorvente utilizado tem a capacidade de promover lise celular ou estresse das

cianobactérias e como consequência a liberação de mais toxinas na água. Nota-se também concentrações elevadas como  $12.850 \text{ Cel mL}^{-1}$  e principalmente com relação às Saxitoxinas com níveis alarmantes de  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Após a caracterização inicial da amostra de água do manancial Joanes, foram conduzidos os testes de adsorção em triplicata, mantendo condições naturais do manancial, próximas dos ensaios com água contaminada em laboratório: pH 6,5 ( $\pm 0,3$ ), temperatura  $22^\circ\text{C}$  e agitação de 30 rpm. Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes  $R^2$  para um tempo de adsorção de 30, 60, 120, 240, 360, 720, 1440 e 2880 minutos e 10g de adsorvente seguem-se nas figuras 30, 31, 32 e 33.

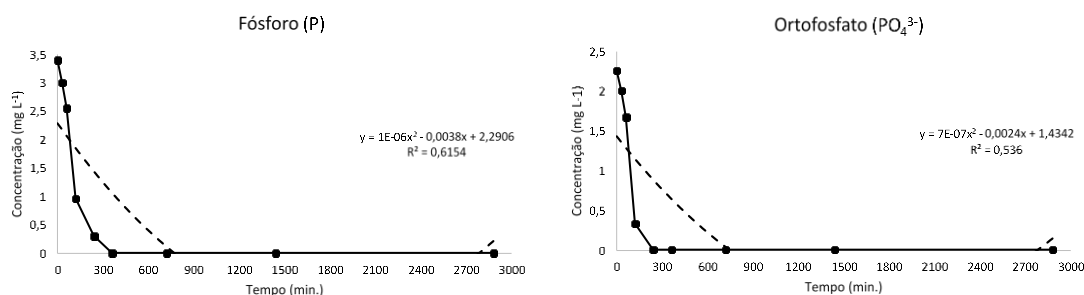
**Figura 30** - Eficiência de adsorção de Nitrogênio Total, Amônia, Nitrito e Nitrato com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.



Semelhante ao ocorrido em amostras de água contaminada em laboratório, o adsorvente apresentou altas eficiência de remoção das frações do nitrogênio: Amônia, Nitrito e Nitrato, chegando à eficiência de 99,9% para os compostos na faixa de tempo de 240 a 360 minutos, tempo esse, o de equilíbrio determinado na etapa anterior. Destaca-se que as concentrações de Nitrogênio total caíram de  $2,67 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , já a amônia saiu de  $1,78 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , também em 240 minutos. O nitrito e o nitrato saíram de  $1,01 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,39 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , ambos no tempo de 240 minutos. Vale ressaltar que mesmo em um sistema complexo, com alta competição por sítios de adsorção, o adsorvente manteve sua alta eficiência. Isso demonstra um alto potencial para controle de possíveis processos de eutrofização.

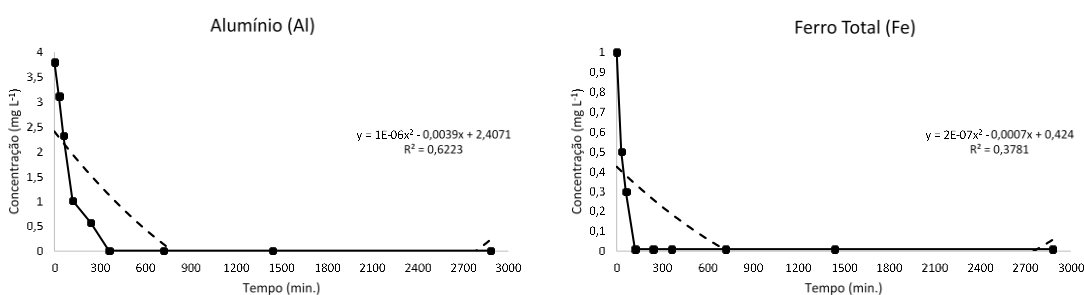


**Figura 31** - Eficiência de adsorção de Fósforo e Ortofosfato com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.



Assim como ocorrido em amostras de água contaminada em laboratório, o adsorvente apresentou altas eficiência de remoção de fósforo, bem como na sua forma de ortofosfato. A eficiência de remoção foi de 99,9% para os compostos na faixa de tempo de 360 a 240 minutos, respectivamente, tempo esse, o de equilíbrio determinado na etapa anterior. Destaca-se que as concentrações de Fósforo caíram de 3,40 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> decorridos 360 minutos do processo, já o ortofosfato saiu de 2,26 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> em 240 minutos. Destaca-se a alta competição por sítios de adsorção, onde nessa situação complexa o adsorvente manteve sua alta eficiência. Isso demonstra um alto potencial para controle de possíveis processos de eutrofização, visto que tanto Nitrogênio como Fósforo são apontados pela literatura como principais indutores desse processo.

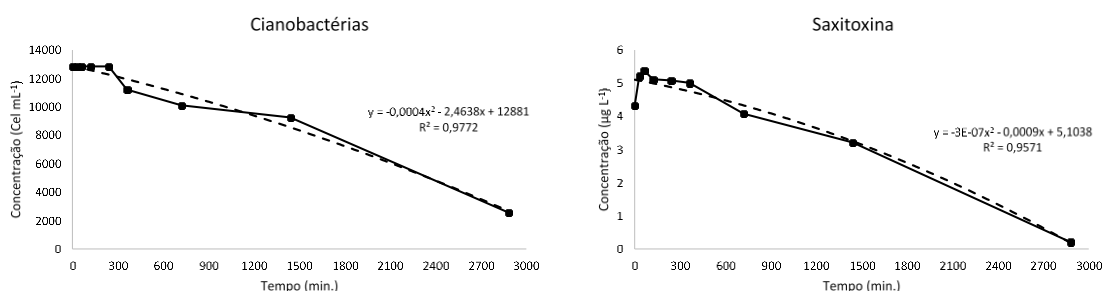
**Figura 32** - Eficiência de adsorção de Alumínio e Ferro Total com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.



O processo de adsorção com íons metálico é algo bem estudado pela literatura, e, geralmente apresentam altas afinidade para ligações químicas/físicas, sendo rapidamente removidos do sistema. Logo, o processo de adsorção foi rápido e de alta eficiência. A eficiência de remoção foi de 99,9% para os compostos na faixa de tempo de 360 a 120 minutos, respectivamente, tempo esse, o de equilíbrio determinado na etapa anterior para os

outros compostos e que se manteve para esses compostos. Destaca-se que as concentrações de alumínio caíram de  $3,80 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  decorridos 360 minutos do processo, já o ferro total saiu de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  em 120 minutos. Vale ressaltar que mesmo em um sistema complexo, com alta competição por sítios de adsorção, o adsorvente manteve sua alta eficiência. Isso demonstra um alto potencial para controle de possíveis processos de eutrofização, ainda consegue reter metais nocivos e que promovem reduções dos valores de pH, principalmente no hipolímnio do reservatório.

**Figura 33** - Eficiência de adsorção de Cianobactérias e Saxitoxinas com uso de adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome.



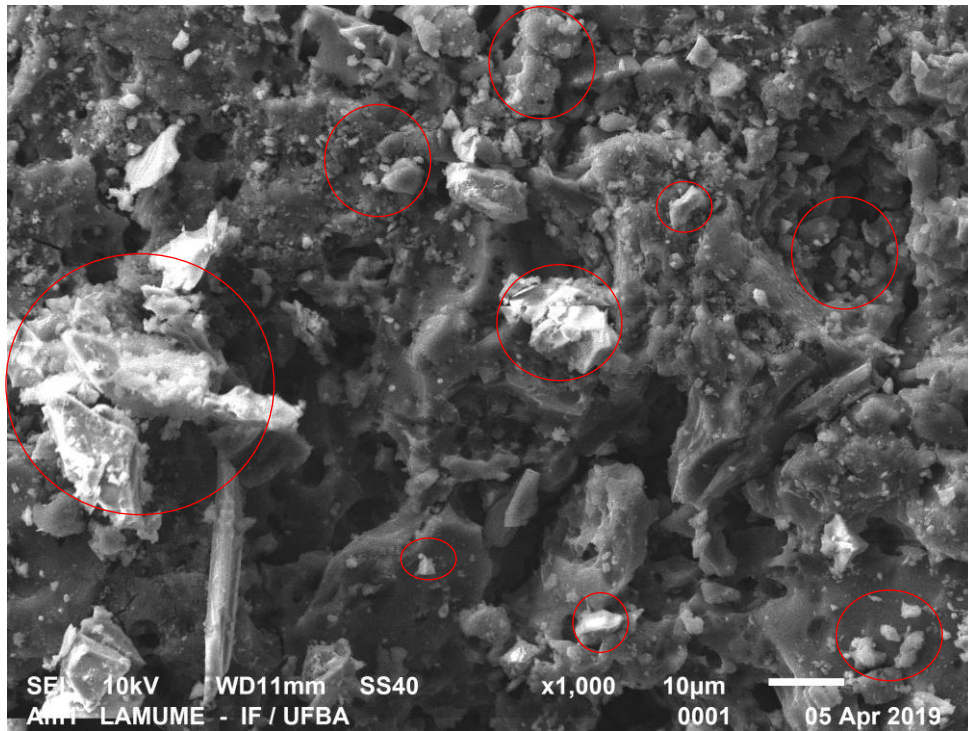
Em relação à densidade de cianobactérias na amostra do rio Joanes, o adsorvente apresentou um processo de remoção, removendo 81% da densidade inicial de cianobactérias na amostra, saindo de  $12.850 \text{ Cel mL}^{-1}$  para  $2560 \text{ Cel mL}^{-1}$  no tempo final de 2880 minutos.

Já em relação as Saxitoxinas, o adsorvente obteve uma eficiência de remoção de 99,8% ao final do processo, no tempo 2880 minutos. A concentração inicial saiu de  $4,32 \text{ µg L}^{-1}$  para  $0,2 \text{ µg L}^{-1}$ . Destaca-se que no início do processo houve um aumento na concentração de Saxitoxina, partindo de  $4,32 \text{ µg L}^{-1}$  para  $5,39 \text{ µg L}^{-1}$  na amostra até o tempo de 60 minutos, possivelmente por ter causado lise celular ou estresse nas cianobactérias, mas durante todo o período de tempo, onde começou a reduzir sua concentração até  $0,2 \text{ µg L}^{-1}$  no tempo de 2.880 minutos.

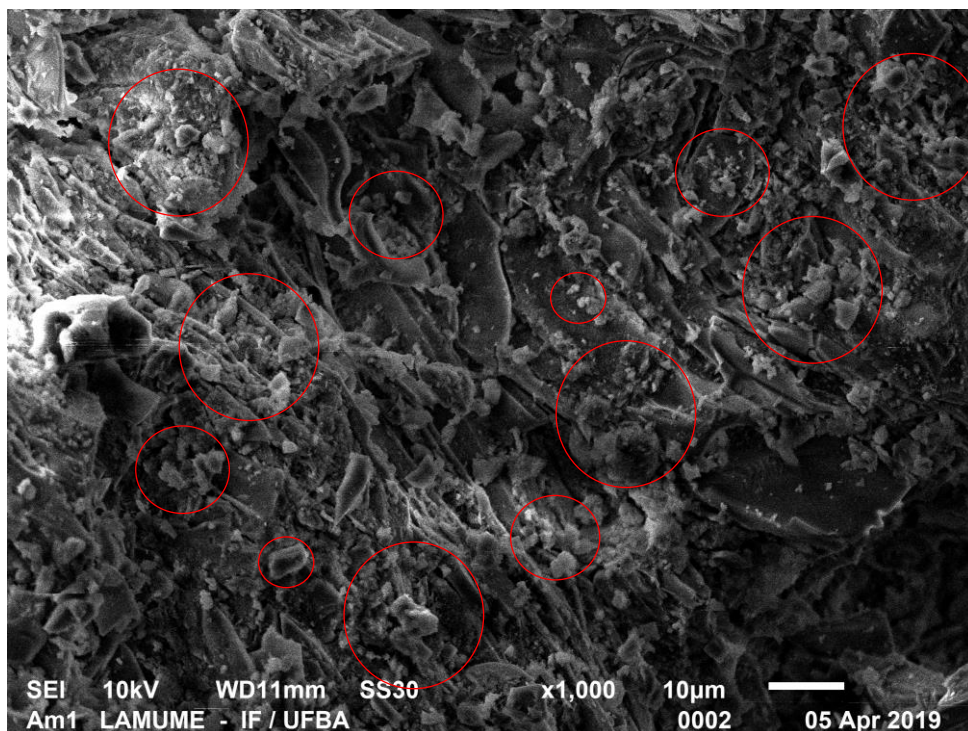
### 5.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDX)

As figuras 34 e 35 mostram as micrografias referentes a fração do carvão betuminoso e da pedra pome do adsorvente utilizado nos testes do manancial Joanes.

**Figura 34** – MEV do carvão betuminoso com ampliação de 1000x.



**Figura 35** – MEV da pedra pome com ampliação de 1000x.



Observa-se que ambas as figuras 34 e 35 apresentam morfologia altamente heterogênea com regiões contendo grãos de tamanhos grandes, médio e pequenos (destacados em vermelho). Todos com formas bastante irregulares, denotando a deposição de vários compostos sobre a área superficial dos adsorventes, o que torna esse material externamente

interessantes como adsorvente e corrobora com os resultados obtidos nos ensaios de eficiência de remoção, comprovando que realmente o adsorvente promoveu essa remoção.

No entanto, os resultados obtidos pelo EDX, visualizados nas tabelas 12 e 13 não permitem verificar a composição dos nutrientes, cianobactérias e saxitoxinas na camada dos adsorventes, isso é explicado pelo fato de estarem em baixas concentrações na solução e serem substâncias difíceis de serem capturados pela emissão de raios x, pelo fato de serem materiais orgânicos, bem como pelo fato de terem baixa energia para serem lidos pelos raios x. Apesar disso, foi capaz de identificar a remoção de alumínio e ferro.

**Tabela 12** – Caracterização do EDS do carvão betuminoso.

<b>Elemento</b>	<b>Tipo de Linha</b>	<b>Concentração Aparente</b>	<b>Fração%</b>	<b>Atômica %</b>	<b>Simbologia Padrão</b>
C	K series	0.66	81.97	87.37	C Vit
O	K series	0.12	13.29	10.63	SiO <sub>2</sub>
Na	K series	0.00	0.19	0.10	Albite
Mg	K series	0.00	0.12	0.06	MgO
Al	K series	0.01	0.54	0.25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	K series	0.02	2.12	0.97	SiO <sub>2</sub>
S	K series	0.00	0.48	0.19	FeS <sub>2</sub>
K	K series	0.00	0.23	0.08	KBr
Ca	K series	0.01	1.07	0.34	Wollastonite
Total:			100.00	100.00	

**Tabela 13** – Caracterização do EDS da pedra pome.

<b>Elemento</b>	<b>Tipo de Linha</b>	<b>Concentração Aparente</b>	<b>Fração%</b>	<b>Atômica %</b>	<b>Simbologia Padrão</b>
O	K series	0.67	50.91	64.90	SiO <sub>2</sub>
Na	K series	0.01	1.22	1.08	Albite
Mg	K series	0.01	0.73	0.61	MgO
Al	K series	0.06	7.15	5.40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Si	K series	0.29	34.95	25.38	SiO <sub>2</sub>
K	K series	0.03	4.06	2.12	KBr
Ca	K series	0.01	0.99	0.51	Wollastonite
Total:			100.00	100.00	

---

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 1

### 6.1 Qualidade da água no ponto de captação do rio Joanes I.

Os resultados de qualidade de água obtido nas estações de monitoramento situadas no reservatório da barragem Joanes I demonstram uma situação crítica em termos de qualidade de água, apresentando concentrações consideravelmente críticas para parâmetros como fósforo, cianobactérias e oxigênio dissolvido. Bem como, esses poluentes apresentam faixas de concentração fora dos padrões definidos pelas legislações do Brasil e de outros países (Tabela 3).

Corroborando com isso Sousa, (2014) e Almeida e Oliveira, (2018) abordam que na bacia do rio Joanes existem muitas variáveis que podem interferir na qualidade de uma água. Como riscos de acidentes com derramamento de produtos químicos para o solo e corpos hídricos nas proximidades do Polo Petroquímico de Camaçari; lançamento de efluentes industriais nos corpos de água nas proximidades de Simões Filho; lançamento de efluentes domésticos sem tratamento nos corpos hídricos. Destaca-se os baixos níveis de O.D. devido ao aporte excessivo de efluentes que promoveram variações de 0,28 mg L<sup>-1</sup> até 8,02 mg L<sup>-1</sup> e média de 5,18 mg L<sup>-1</sup>. Esses dados mostram que em média as concentrações de fósforo no manancial Joanes I permaneceram dentro do valor máximo permitido pelo Conama 357/05 e pela Diretiva 98/83/CE que estipula valores  $\geq 5,0$  mg L<sup>-1</sup>.

Esses resultados apontam para potenciais danos ao equilíbrio do ecossistema aquático e saúde humana. Principalmente quando se observa que os eventos de florações de cianobactérias ocorreram em praticamente todo o período de monitoramento (figuras 15, 16, 17 e 18), com florações chegando a valores alarmantes de 1.427.400 cel mL<sup>-1</sup>, valor esse quase 700 vezes maior que o VMP estabelecido pela Diretiva 98/83/CE (2.000 cel mL<sup>-1</sup>).

Ainda foi observado que em mais de 90% desses eventos, as florações continham espécies potencialmente produtoras de toxinas, a exemplo da *Microcystis aeruginosa*.

Essas florações são provenientes do nível de trofia do reservatório Joanes I, evidenciando que o grau de trofia do manancial varia nas faixas eutróficas e hipereutróficas, verificados na figura 11, indicam condições nutricionais ideais para florações.

Essas florações no reservatório de Joanes I confirmam os altos níveis tróficos, que têm variado entre as faixas eutróficas e hipereutróficas (Figura 11). Também é possível descartar a possibilidade de que o nível da barragem tenha influenciado nas florações, pois na Figura 13 observa-se que os valores das cotas da barragem se comportam de maneira análoga a constante, com pequenas variações no período analisado, confirmadas pelo coeficiente de variação de 3,13% (tabela 5), com um valor médio de 15,64 metros. Esse resultado é diferente do encontrado por Silva (2012), que apontou uma relação oposta entre a riqueza de cianobactérias e a cota do rio Tapajós (norte do Brasil), evidenciada pela correlação negativa entre eles, evidenciando a influência do nível do rio na dinâmica ecológica de espécies de cianobactérias. Observou-se que a redução do nível de Tapajós levou ao surgimento de um maior número de espécies de cianobactérias, aumentando a riqueza específica, e o contrário ocorreu com a elevação do nível. No entanto, como a cota do rio Joanes variou pouco de acordo com a curva de permanência (figura 14 e tabela 6), verificou-se que em 100% das vezes a barragem permaneceu com nível de água acima de 14,28 metros, bem como em 70% do período abaixo da cota do vertedouro (16 metros), essa correlação não pode ser confirmada neste estudo.

Os resultados obtidos nesse estudo corroboram com os achados de Coelho et al., 2015, onde seu estudo apontou densidades de cianobactérias com valores sempre acima de 100.000 cel mL<sup>-1</sup>. Seus resultados ficaram na casa de 100.000 a 300.000 cel mL<sup>-1</sup> nos três pontos de monitoramento estudados pelos autores no manancial do Joanes. Coelho et al, 2015 ainda verificou que as espécies que mais se destacaram na represa do rio Joanes I foram *Cylindrospermopsis sp.* (23,10%), *Merismopedia tenuissima* (21,42%) e *Limnotrix sp.* (21,29%). Outros gêneros também foram encontrados no presente estudo como *Merismopedia tenuissima*, *Microcystis sp.*, *Planktothrix sp.*, *Cylindrospermopsis sp.* como principais representantes.

Do ponto de vista econômico, essas intensas florações causam impactos na operação das estações de tratamento de água. Entre as principais dificuldades para o tratamento estão os problemas relacionados a gosto e odor devido aos Compostos Orgânicos Voláteis

produzidos por algumas espécies de cianobactérias, ao aumento do consumo de produtos químicos e à possibilidade de formação de trihalometanos na água tratada (HE et al., 2016). Esses autores também apontaram que a remoção eficaz das cianobactérias, bem como suas toxinas por produtos químicos, não pode ser garantida no tratamento convencional, implicando sérios riscos à saúde humana. É um caso de preocupação, especialmente para o reservatório Joanes I, que libera aproximadamente 40% da demanda de água da cidade de Salvador (BAHIA, 2015).

Esse alto número de eventos de floração (figuras 15, 16, 17 e 18) bem como a intensa presença de espécies produtoras de toxinas, levaram as empresas de saneamento a usar remediadores químicos que geralmente são usados no estágio de coagulação/floculação das estações de tratamento de água. O principal objetivo da aplicação desses remediadores é combater o florescimento de cianobactérias através da remoção de fósforo. No reservatório de Joanes I foi utilizado um remediador químico à base de alumínio. A aplicação do remediador no reservatório de Joanes I levou a uma redução imediata da concentração de fósforo, porém após a aplicação dos remediadores químicos, as concentrações desses parâmetros voltaram a aumentar no manancial. Isso pode estar relacionado com o fato de que após adsorver esses compostos e sedimentar, a variação de pH imposta pela degradação da matéria orgânica favorece a mudança das cargas superficiais dos metais alumínio e lantânio, promovendo a dessorção do fósforo para a coluna de água. Resultados semelhantes foram relatados no estudo de Paerl & Otten, (2013).

Essa dessorção promove a liberação do fósforo adsorvido do hipolímnio do reservatório que como consequência irá promover novas florações de cianobactérias, visto que algumas espécies de cianobactérias possuem vesículas locomotivas, envolvidas por uma camada proteica, permitindo assim que as cianobactérias controlem a profundidade de flutuação de acordo com a intensidade da luz, o teor em oxigênio e a concentração de nutrientes necessárias para suas atividades metabólicas (LOPES & FONSECA, 1996).

A hipótese de que o remediador a base de alumínio não é eficiente foi confirmada pelos resultados de Resultados de Chow et al., (1999) que utilizaram a *Microcystis aeruginosa* e verificaram um aumento considerável da densidade dessa espécie após o tratamento da água com coagulantes a base de alumínio. Esses resultados também são comparáveis aos de Marques, (2009) que obteve como resultado um aumento de concentração de clorofila a mesmo sob a influência do alumínio.

Ao analisar a aplicação dos remediadores químicos com relação as toxinas, verificou-se pelas figuras 23, 24, 25 e 26 o aumento da concentração de toxinas. Esse aumento de concentração pode estar relacionada com um estresse ou lise celular na comunidade de cianobactérias. É possível observar que mesmo com as aplicações do remediador químico as concentrações de toxinas tornavam a crescer através do estresse e da lise celular provocado pelo coagulante (figuras 23, 24, 25 e 26).

Esses achados são semelhantes aos encontrados por Magalhães e Fiuza, (2016), que avaliou o manancial Joanes durante o período de aplicação do remediador químico a base de alumínio. Eles obtiveram resultados para a microcistinas, onde os resultados indicaram que nos meses de fevereiro e março de 2014 quatro amostras apresentaram microcistinas acima dos valores máximos permitido pela OMS e a portaria de consolidação nº 5, chegando a valores de  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Já em relação as saxitoxinas, os resultados indicaram que no período de 2014 a 2015 as concentrações não superaram os limites máximos permitidos, no entanto, ocorreram picos após a aplicação do remediador químico, como no período de novembro de 2014 até março de 2015, onde as concentrações variaram de  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  até  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

James e Fawell (1991) avaliaram o efeito da coagulação sobre as células de *Microcystis aeruginosa*, usando o sulfato de alumínio como coagulante, foi monitorado a concentração de microcistinas liberada para a água. O resultado indicou um aumento considerável na concentração da toxina depois da adição do coagulante, sugerindo a ocorrência de lise celular.

Marques, (2009) confirmou a hipótese de que o alumínio promove a liberação de toxinas para a solução. Ele demonstrou em escala de laboratório que o alumínio proporciona uma ação de inibição do crescimento da comunidade de cianobactérias e aumento da produção de toxinas na solução, saltando de  $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  com um aumento de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  de alumínio.

O principal perigo sanitário com relação as florações de cianobactérias é a liberação de toxinas para a água, visto que as estações de tratamento convencionais não são capazes de remover tais poluentes (HE et al., 2016). Essas toxinas produzem efeitos tóxicos, agindo sobre os neurotransmissores no sistema nervoso central e periférico, nas células hepáticas, no sistema gastrointestinal e nas membranas mucosas, ou produzindo efeitos irritantes e alérgicos (CARMICHAEL, 2000; WESTRICK et al., 2010). Um risco saúde para aproximadamente 2 milhões de habitantes da cidade de Salvador e região metropolitana que são usuários da água desse manancial.



Dentre os efeitos dessas toxinas para o ser humano, as microcistinas promovem a inibição das proteínas fosfatases 1 e 2A e como consequência causa a prostração, anorexia, vômitos, dor abdominal, diarreia, choque hipovolêmico e hemorragia intra-hepática (BORTOLI E PINTO, 2015). Já as saxitoxinas bloqueiam dos canais de sódio e causam Paralisia progressiva dos músculos, diminuição dos movimentos, exagerada respiração abdominal, cianose, convulsão, parada respiratória e morte (BORTOLI E PINTO, 2015).

Destaca-se também a implicação sanitária do alumínio que pode representar um perigo a saúde humana e ao meio ambiente, devendo observar a concentração máxima de 0,1 mg L<sup>-1</sup> em águas de abastecimento classe 2 pelo CONAMA 357/05.

Em relação a saúde humana o alumínio apresenta toxicidade para que apresentam função renal enfraquecida ou insuficiência renal crônica e bebês prematuros, que acumulam o alumínio em seu organismo, principalmente no tecido ósseo, onde ele faz "trocas" com o cálcio, causando osteodistrofia e no tecido cerebral causando encefalopatia (MACEDO et al., 2016). O consumo de grandes quantidades de alumínio pode gerar um variado leque de efeitos nocivos, como ulceração de lábios e boca, anemia microcítica, osteomalácia, intolerância à glicose devido à uremia e parada cardíaca (INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE, 2003).

## **6.2 Estudos de adsorção para amostras do rio Joanes I.**

Verificado a baixa eficiência e os problemas associados aos atuais adsorventes a base de alumínio e lantânio aplicados no manancial Joanes, buscou-se através de ensaios de adsorção novos adsorventes para serem aplicados nesse manancial.

O estudo de adsorção com nutrientes (fósforo, nitrato e amônia) utilizando adsorventes baseados em carvão de côco com zeolita, zeolita e pedra pome e composto de carvão betuminoso com pedra pome buscou identificar um possível adsorvente de alta eficiência substituto dos atuais métodos aplicados no manancial do Joanes I. Os potenciais de adsorção foram verificados através da eficiência de remoção (%), obtidos da diferença entre a concentração inicial e a final de nutrientes.

Nesse estudo foram mantidas condições de ensaio bem próximas da realidade do manancial Joanes I, visto que os processos de adsorção são afetados pelo pH, temperatura, agitação e o tempo de contato. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

Após a realização dos testes com água contaminada em laboratório, observou-se que o adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome apresentou os melhores resultados de adsorção para todos os nutrientes quando comparado com os demais, apresentando eficiências de 72% para o fósforo, 70% para o nitrato e 35% para amônia. Destaca-se que para a amônia todos os compostos obtiveram baixas eficiências, inclusive o melhor adsorvente. Resultados semelhantes para a amônia foram encontrados por Silva (2015), onde em seu estudo utilizou carvão ativado de folha, raiz e bagaço, onde apresentaram remoção de 14% na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup> de amônia com massa de 4 g L<sup>-1</sup> e 20°. Silva, (2015) ainda indica que para aumentar a eficiência de remoção é necessária aumentar a temperatura utilizada nos experimentos e aumentar o tempo de contato.

Long et al., (2008) aborda que a adsorção da amônia no carvão pode ter sido afetada pelo pouco tempo de contato que afeta o impulso da transferência da massa líquida para a superfície do carvão. Outro fator é que a difusividade da amônia aumenta com a sua concentração, logo com baixas concentrações a eficiência é reduzida.

Em relação ao fósforo, mesmo com pH próximo da neutralidade o adsorvente apresentou boa eficiência de adsorção (72%). Esses resultados contrastam com os achados de Braun, (2018) que utilizou carvão ativado impregnado com óxidos de ferro e verificou que seus resultados indicaram alta dependência da capacidade de adsorção com o pH da solução, apresentando melhor capacidade de adsorção em pH 3,0 (2,874 mg g<sup>-1</sup>) utilizando 0,3g de adsorvente em 100mL de amostra. Essa dependência entre pH e adsorção do fósforo foi confirmada por Braun (2018) ao fazer uma análise do ponto de carga zero que indicou carga positiva do CAG-Fe em pH menor que 3,5, explicando a alta afinidade do fósforo com o adsorvente em soluções ácidas (carga predominante positiva), uma vez que o fosfato possui carga negativa, favorecendo a atração através de forças eletrostáticas.

Já em relação a temperatura verificou que o processo de adsorção não foi influenciado pela temperatura, mantendo altas eficiências, tanto no ensaios com água sintéticas (>70%) quanto nos ensaios com amostras do rio Joanes I (>98%), mesmo em temperaturas amenas de 22°C. Baun (2018) confirmou isso em seus estudo, visto que a adsorção se mostrou espontânea e favorável em todas as temperaturas estudadas (25, 35 e 45°C). Baun (2018) ainda aponta que os resultados termodinâmicos sugerem dois tipos de mecanismos de adsorção na superfície de carvões, sendo que para um dos tipos de sítios ativos a energia envolvida é compatível com quimissorção indicando uma alta força de ligação.

Para o nitrato o adsorvente apresentou boa eficiência de adsorção com 70%. Destaca-se que esse alto valor de adsorção ocorre mesmo em uma solução neutra, visto que assim como o fósforo a sua adsorção é favorecida em soluções ácidas, uma vez que o íon nitrato possui carga negativa, favorecendo a atração através de forças eletrostáticas. Esses resultados mostram-se mais expressivos que os de Klein et al., (2012) que em seus experimentos utilizaram carvão ativado em condições semelhantes de pH 6,0, tempo de contato de 30 minutos concentração de sólido adsorvente 20g L<sup>-1</sup>.

Já Costa et al., (2014), avaliando o uso de aluminas modificadas para a remoção de nitratos em água, empregaram três aluminas comerciais, variando o pH, observaram uma adsorção equivalente a 50% de nitratos em alumina (pó) não havendo variação da eficiência em relação ao pH, implicando que o carvão apresenta melhores resultados.

Com a verificação de que as melhores eficiências de remoção foram obtidas pela adsorvente composto de carvão betuminoso com pedra pome tratada, ele foi o adsorvente utilizado para estudos de adsorção com amostras de água do ponto de captação do Joanes I. As condições iniciais da amostra de água, elencados nas tabelas 10 são bem comparáveis aos valores obtidos nas estações de monitoramento situadas no reservatório da barragem Joanes I: JOI REP e JOI PREM que estão resumidos na tabela 3.

Os testes de adsorção em triplicada seguram as condições de laboratório que aproximou o máximo das condições reais do Joanes I de acordo com dados de monitoramento como: pH 6,5 ( $\pm 0,3$ ), temperatura 22 °C e agitação de 30 rpm. Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes R<sup>2</sup> para uma faixa de tempo de adsorção de 30, 60, 180, 240, 480, 720, 1440 e 2880 minutos e 10g do adsorvente. Dentre os resultados elencados nas tabelas 10, destaca-se as concentrações elevadas de 12.850 Cel mL<sup>-1</sup> e principalmente com relação às Saxitoxinas com níveis alarmantes de 4,0 µg L<sup>-1</sup>.

As eficiências de remoção do adsorvente foi extremamente alta para todos os poluentes da tabela 10, inclusive com maiores eficiências quando comparados aos testes com água contaminada, isso pode ser devido ao fato de haver concentrações maiores de poluentes o que facilita a difusão da água para a superfície do adsorvente promovendo mais ligações químicas de adsorção (LONG et al., 2008).

Para a amônia, nitrito e nitrato obteve-se a eficiência de 99,9% na faixa de tempo de 240 a 360 minutos, tempo esse, o de equilíbrio determinado na etapa anterior. Destaca-se que as concentrações de nitrogênio total caíram de 2,67 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup>, já a amônia saiu de 1,78 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup>, também em 240 minutos. O nitrito e o nitrato saíram de 1,01

mg L<sup>-1</sup> e 1,39 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup>, ambos no tempo de 240 minutos. Para o fósforo e ortofosfato obteve-se a mesma eficiência de 99,9% com as concentrações caindo de 3,40 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> decorridos 360 minutos do processo, já o ortofosfato saiu de 2,26 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> em 240 minutos. Para os metais a eficiência de remoção foi de 99,9% para os compostos na faixa de tempo de 360 a 120 minutos, respectivamente, as concentrações de Alumínio caíram de 3,80 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> decorridos 360 minutos do processo, já o Ferro Total saiu de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para 0,01 mg L<sup>-1</sup> em 120 minutos.

Em relação à densidade de cianobactérias e as toxinas, o adsorvente apresentou um processo de remoção de 81% da densidade inicial de cianobactérias na amostra, saindo de 12.850 Cel mL<sup>-1</sup> para 2560 Cel mL<sup>-1</sup> no tempo final de 2880 minutos. Já em relação as Saxitoxinas, o adsorvente obteve uma eficiência de remoção de 99,8% ao final do processo, no tempo 2880 minutos. A concentração inicial saiu de 4,32 µg L<sup>-1</sup> para 0,2 µg L<sup>-1</sup>.

Destaca-se que a eficiência do processo de remoção de cianobactérias se elevou de maneira acentuada a partir do tempo de equilíbrio (360 minutos), provavelmente pela competição por sítios existentes, os quais adsorvem mais facilmente íons que orgânicos visto que os compostos iônicos e os nutrientes foram removidos em 99,9% nesse tempo.

Para a saxitoxinas acabou ocorrendo um aumento nas concentrações, partindo de 4,32 µg L<sup>-1</sup> para 5,39 µg L<sup>-1</sup> na amostra até o tempo de 60 minutos, onde começou a declinar sua concentração. Esse aumento pode ter ocorrido por um possível estresse a comunidade de cianobactérias ou lise celular, no entanto, sua redução que após os 60 minutos se dava de maneira pouco eficiente, saindo de 5,39 µg L<sup>-1</sup> para 5,01 µg L<sup>-1</sup> no tempo de equilíbrio (360 minutos), após essa sua concentração foi removida em 99,8%, provavelmente pela competição por sítios existentes, os quais adsorvem mais facilmente íons que orgânicos, visto que os compostos iônicos e os nutrientes foram removidos em 99,9% nesse tempo de 360 minutos.

Com relação a adsorção dos íons, o processo de adsorção é facilitado por apresentarem cargas iônicas bem definidas como dos nutrientes estudados que apresentam cargas catiônicas e aniônicas, apresentando altas afinidade para ligações químicas/físicas com o adsorvente a base de carvão e pedra pome, sendo rapidamente removidos do sistema. Logo, o processo de adsorção foi rápido e de alta eficiência. O carvão tem especial influência nesse processo, principalmente pela distribuição de tamanhos de poros e as atividades químicas superficiais de diversos tipos, podendo interagir com ânions e cátions que foi potencializado no processo de pirólise e oxidação que consistem em realizar a modificação química do material e

aumentar o número de poros, respectivamente (COONEY, 1999). Associado ao carvão, a pedra pome que possui alta porosidade, com poros de formas bastante irregulares, possibilitando a deposição de vários compostos sobre a área superficial dos adsorventes, o que torna esse material externamente interessantes promoveram uma alta eficiência de adsorção mesmo em um sistema complexo, com competição por sítios de adsorção.

No caso de compostos orgânicos (cianobactérias e toxinas), a presença de sais inorgânicos como o nitrato e nitrito podem aumentar a adsorção dos orgânicos no carvão (NASCIMENTO. 2014). O que indica as boas eficiências apresentadas pelo adsorvente que obteve alto desempenho após o tempo de equilíbrio de 360 minutos, indicando uma afinidade primária pelos íons inorgânicos e na sequência os orgânicos.

As análises de Microscopia eletrônica de varredura confirmaram a adsorção de vários elementos da amostra de água utilizadas, visto a alta heterogeneidade da camada superficial, tanto em tamanho quanto em forma, todos indicado por círculos vermelhos nas figuras 33 e 34 comprovando que realmente houve adsorção.

Junto ao MEV foi utilizado o EDX, no entanto os resultados visualizados nas tabelas 12 e 13 não permitem verificar a composição completa da camada superficial do adsorvente, não acusando os nutrientes, as cianobactérias e as saxitoxinas na camada dos adsorventes, isso é explicado pelo fato de estarem em baixas concentrações na solução e serem substâncias de difícil captura por emissão de raios x, pelo fato de serem materiais orgânicos, bem como por terem baixa energia para serem lidos. No entanto o EDX apontou a presença de alumínio e ferro na camada do adsorvente que ratifica novamente a adsorção.

## **CAPÍTULO 2**

**Estudos de biossorção com cascas de *Quercus suber* e  
*Quercus cerris*.**

## 7. METODOLOGIA DO CAPÍTULO 2

### 7.1 Estudos de bioadsorção com cascas de *Quercus suber* e *Quercus cerris*

Para realização dos testes de adsorção foram utilizados os seguintes materiais adsorventes, sintetizados na tabela 14.

**Tabela 14** – Descrição dos adsorventes que foram utilizados nos estudos de adsorção.

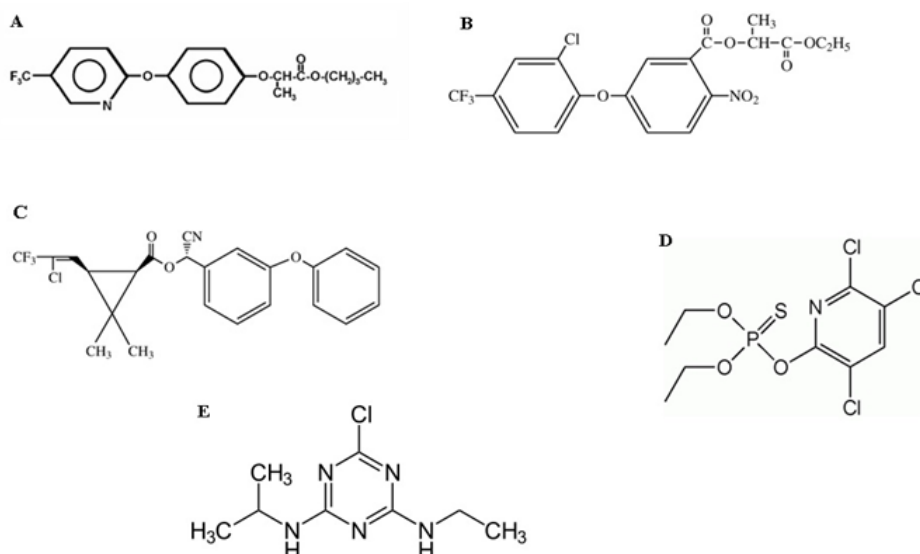
Material	Adsorvente	Diâmetro Médio	Massa utilizada
1	Cascas de <i>Quercus suber</i>	250-420 $\mu\text{m}$	10 g
2	Cascas de <i>Quercus cerris</i>	250-420 $\mu\text{m}$	10 g

#### 7.1.1 Características dos pesticidas estudados

Para o presente estudo de bioadsorção foram selecionados os seguintes pesticidas: Atrazina, Fluazifop-p-butyl, Lactofen, Lambda-cialotrina e Clorpirifos, com pureza de 99% obtida da Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). Os pesticidas foram escolhidos por serem os mais utilizados no mundo no plantio de milho e soja.

A estrutura química dos pesticidas estudados é apresentada na figura 36, e a tabela 15 resume as propriedades físico-químicas dos compostos estudados.

**Figura 36** – Estrutura química dos pesticidas estudados Fluazifop-P-Butyl (A), Lactofen (B), Lambda-Cyhalothrin (C), Clorpirifós (D) e Atrazina (E).



Fonte: Adaptado de Bortolozo, 2015.

**Tabela 15** – Propriedades físicas e químicas dos pesticidas estudados.  $S_w$  - Solubilidade em água a 20 ° C;  $K_{ow}$  - coeficiente de partição octanol-água;  $K_{oc}$  - coeficiente de adsorção na matéria orgânica do solo;  $DT_{50}$  - meia-vida de degradação do solo (hidrólise aquosa a 20 ° C e pH 7); GUS - Potencial de lixiviação (Índice de onipresença das águas subterrâneas).

Parâmetros	Classe	Fórmula	$S_w$ mg L <sup>-1</sup>	Log $K_{ow}$	$K_{oc}$ mL g <sup>-1</sup>	$DT_{50}$ água Dias	Gus
Atrazina	Herb.	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> C <sub>1</sub> N <sub>5</sub>	33	2.5	100	80	3.30
Fluazifop- <i>p</i> -butyl	Herb.	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1	4.5	5.700	<7	-
Lactofen	Herb.	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>7</sub>	0.5	5	10.000	5-10	-
Lambdacialotrina	Inset.	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	0.005	6.9	157.000	7	-1.67
Chlorpirifos	Inset.	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	1.05	4.7	8.151	50 (pH7)	-0.82

Fonte: Aguiar et al., 2015.

Uma informação detalhada sobre as composições químicas desses materiais pode ser encontrada nos estudos de Sen et al., (2010).

### 7.1.2 Preparação dos testes com variação de pH e tempo

Para os ensaios foram utilizadas padrões dos pesticidas Atrazina, Fluazifop-*p*-butyl, Lactofen, Lambda-cyhalotrina e Cloripirifos na concentração de 10µg L<sup>-1</sup>, os padrões foram adicionados em 126 shakers contendo em cada 1 litro de água purificada em um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA). Para avaliar eficiência de remoção em diferentes valores de pH, o mesmo foi ajustado para 3, 7 e 9, sendo posteriormente adicionado 4g de cascas, em seguida os shakers foram cobertos com papel alumínio para evitar foto degradação dos pesticidas, posteriormente os shakers foram colocados em mesa de agitação de 30 rpm por 30, 60, 120, 240, 360, 720, 1440 min, sendo no final de cada tempo as amostras foram analisadas de imediato em cromatógrafo de gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

### 7.1.3 Preparação de testes com variação de temperatura

Para os ensaios de temperatura foram utilizados os pesticidas Atrazina, Fluazifop-*p*-butyl, Lactofen, Lambda-cyhalotrina e Cloripirifos, tendo em vista o item anterior que determinou o pH 3 e o tempo de 360 min como os melhores para a adsorção, foi mantido o mesmo pH e



tempo variando somente a temperatura, a variação da temperatura foi de 10, 20, 30 e 40 °C, a água nos 24 shakers foi aquecida em uma incubadora com agitação, o erro do equipamento é de  $\pm 0,5$  °C.

#### 7.1.4 Cinética de adsorção

Para avaliar a taxa de adsorção dos pesticidas nas cascas, foram utilizados os valores de adsorção previamente determinados em diferentes intervalos de tempo. Uma vez que os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são frequentemente aplicados para análises cinéticas de compostos orgânicos, esses modelos foram selecionados no presente estudo para explicar a cinética de adsorção das cascas.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem são definidos da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = k_1 \cdot t \quad \text{Eq. 1}$$

onde X e x são capacidades de adsorção (mg/g),  $k_1$  é a constante de taxa de primeira ordem para o modelo de pseudo-primeira ordem e t é o tempo (HO, 2006).

Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem são definidos pela seguinte equação:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Eq. 2}$$

onde qt e  $q_e$  são a quantidade de material adsorvido (mg / g),  $k_2$  é a constante da taxa de segunda ordem e t é o tempo (HO, 2006).

#### 7.1.5 Análise de pesticidas

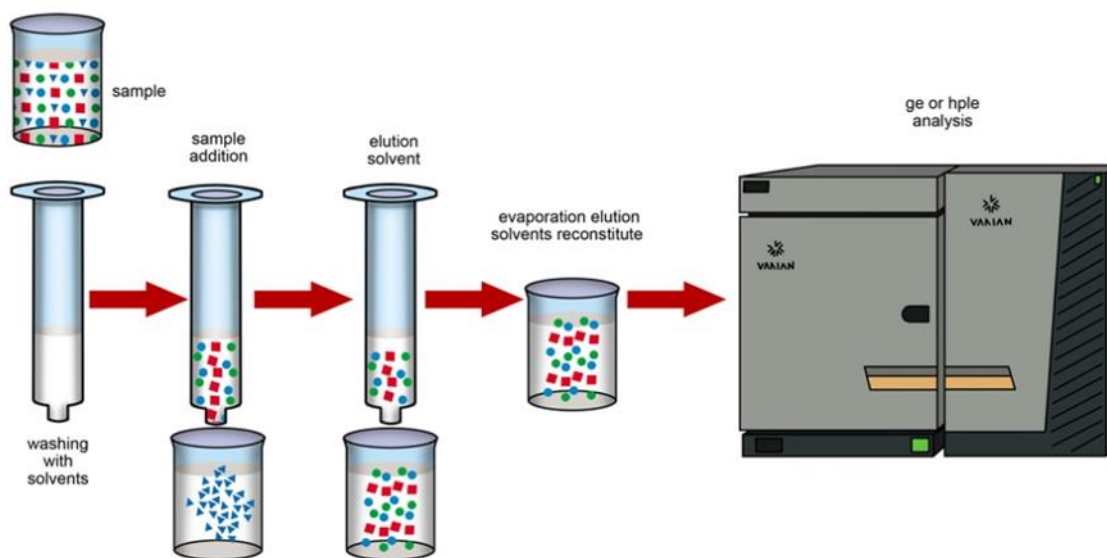
Para as análises foram utilizados os padrões dos pesticidas Atrazina, Fluazifop-p-butyl, Lactofen, Lambda-cyhalotrina e Clorpirifos com grau de pureza de 99% obtidos a partir Sigma-Aldrich (Missouri, USA). A Tabela 1 resume os compostos estudados e as propriedades físico-químicas. As soluções ( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e as diluições (0,001, 0,01, 0,1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 40 e 50  $\mu\text{l}$ ) foram preparadas em acetato de etila para realizar a curva de calibração. Os Padrões e as soluções foram mantidos em -4 °C. Solventes acetato de etila, metanol e água foram de grau de cromatografia da Merck (Darmstadt, Alemanha). Atrazina-D5 com grau de pureza de 99% da Supelco (Bellefonte, PA EUA) foi utilizado como um padrão substituto.

### 7.1.6 Determinação de pesticidas em água

O protocolo de extração foi elaborado de acordo com a SANCO/10232/2006 UE (Comissão Europeia, 2006b), para extração dos pesticidas foi utilizado cartuchos C18. Antes da extração foi adicionada 0,1 µl de Atrazina-D5 a amostra de um litro como um padrão de substituição, as amostras foram filtradas utilizando membrana de celulose com porosidade de 0,45 µm e 47mm de diâmetro da Merck Millipore (Darmstadt, Alemanha).

O volume de um litro de amostra de água foi extraído usando cartucho C18 de extração em fase sólida SPE (Milford, MA, EUA). Os cartuchos foram primeiramente descontaminados com 6 mL de acetato de etila, 6 ml de metanol e 6 mL de água purificada com um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA), e as amostras foram, em seguida, percolada através de um sistema de vácuo a partir de J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, EUA), a uma taxa de fluxo de 6mL min<sup>-1</sup> (Figura 37).

**Figura 37** – Metodologia de extração de pesticidas utilizando a técnica SPE.



Fonte: Aguiar et al, 2019.

Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover a água e, em seguida, foi realizada a extração com 6 mL de acetato de etila e mais 6 ml de metanol. O volume de 12 ml foi sendo transferido para um vial (Agilente Technologies, USA) e evaporados em um Dry Block (Marconi, SP, BRA) a 40C, com uma corrente suave de nitrogênio da White Martins (Praxair Technology Inc., USA) para quase secura e reconstituída a 100 µL de acetato de etila, em seguida foi passado no vortex e transferida para insert em vial.

Em seguida foi injetado 1µl em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

A análise GC-MS foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás Varian 431-GC acoplado ao espectrômetro de massas com anionstro Varian 220 MS equipado com uma coluna capilar VF 5 ms (30 m × 0,25 mm, espessura de filme de 25 µm. 90 ° C, reter 0,5 min, a 160 ° C (manter 4 min) a 15 ° C min<sup>-1</sup>, e depois a 280 ° C (manter 10 min) a 20 ° C min<sup>-1</sup>. A interface GC e as fontes de íons foram 280 e 200 ° C, respectivamente. O espectrômetro de massas ionicas trap foi operado em ionização por impacto com energia de ionização de 70 eV e corrente de emissão de 300 mA e hélio em fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup> como gás de arraste. O volume de injeção foi de 1 µL em modo sem divisão (1 min) com temperatura do injetor a 250 ° C. A partir da dissociação induzida por colisão (MS / MS) três íons de fragmento de massa foram selecionados para cada composto, atrazina (m / z 122 \*, 132 e 200), clorpirifos (m / z 258 \*, 286 e 314), fluazifop-p-butyl (m / z 254, 238 \* e 282), lambda-cialotrina (m / z 152 \*, 154 e 181) e lactofen (m / z 223 \*, 300 e 344), sendo os principais íons do fragmento de massa utilizados como precursor. Os íons de fragmentos de massa marcados foram usados para análise de quantificação, e os outros dois foram usados para confirmação estrutural.

As soluções de estoque foram preparadas para todos os pesticidas (99% de pureza, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) a 10 mg mL<sup>-1</sup> em acetato de etila e mantidas em -4 ° C. A atrazina-D5 foi verificada usando os seguintes íons m / z 127 \*, 139 e 205. Uma curva de calibração com padrões diluídos foi realizada em 0,01-30 µg L<sup>-1</sup>. As curvas de calibração resultaram em coeficientes de correlação de 0,99 e desvio padrão relativo inferior a 9% (n = 4) para todos os compostos. O ponto de quantificação mais baixo foi de 0,01 µg L<sup>-1</sup>, no qual todos os compostos apresentaram sinais significativos.

Os métodos de análise estão em conformidade com a SANCO / 10232/2006 UE da Comissão Europeia (2006). A identificação e confirmação dos compostos alvo foram realizadas de acordo com os critérios: (I) desvio do tempo de retenção contra um padrão menor que 2s, (II) três m / z característica por composto (exceto o padrão de substituição que teve 2 m / z) e (iii) a intensidade da característica m / z com respeito ao m / z do padrão: não mais do que 15% de variação (Tabela 16).

**Tabela 16** - Parâmetros de qualidade obtidos para GC-MS e íons usados para quantificação (m/z1) e identificação.

Parâmetros	Faixa (µg mL <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Recuperação (%)	m/z1 m/z2 m/z3	LQ*
------------	------------------------------	----------------	-----------------	----------------	-----

Atrazina	0,01-50	0,9904	97	200-132-122	0,01
Chlorpirifos	0,01-50	0,9983	98	314-286-258	0,01
Fluazifop- <i>p</i> -butyl	0,01-50	0,9908	97	282-254-238	0,01
Lactofen	0,01-50	0,9956	89	344-300-223	0,01
Lambda-cialotrina	0,01-50	0,9958	90	181-154-152	0,01

\* Limite de quantificação ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

## 7.2 Análise estatística dos dados.

Para os ensaios de bioadsorção com pesticidas, a significância das diferentes amostras foi testada por análise de variância (ANOVA). Quanto à significância, a probabilidade foi detectada ( $p < 0,05$ ), as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, foram realizados testes de correlação para determinar qual tempo de equilíbrio, pH e temperatura são ideais para o *Quercus suber* e o *Quercus cerris*. Eles foram determinados no nível de 5%. O software utilizado foi o software R versão 3.5.2.

Para calcular a porcentagem de remoção, foram utilizados vários valores de tempo, pH e temperatura, considerando as medidas de cada vez, conforme demonstrado nas subseções acima. A porcentagem de remoção foi calculada pela diferença entre os valores final e inicial.

Nos gráficos de eficiência de remoção foram inseridas análises de desvio padrão por meio da ferramenta “barra de erro”. Para avaliar o distanciamento dos dados em relação à média e verificar se há diferença estatística entre os valores obtidos para as diferentes variáveis (pH, tempo e temperatura) para as duas cascas estudadas.

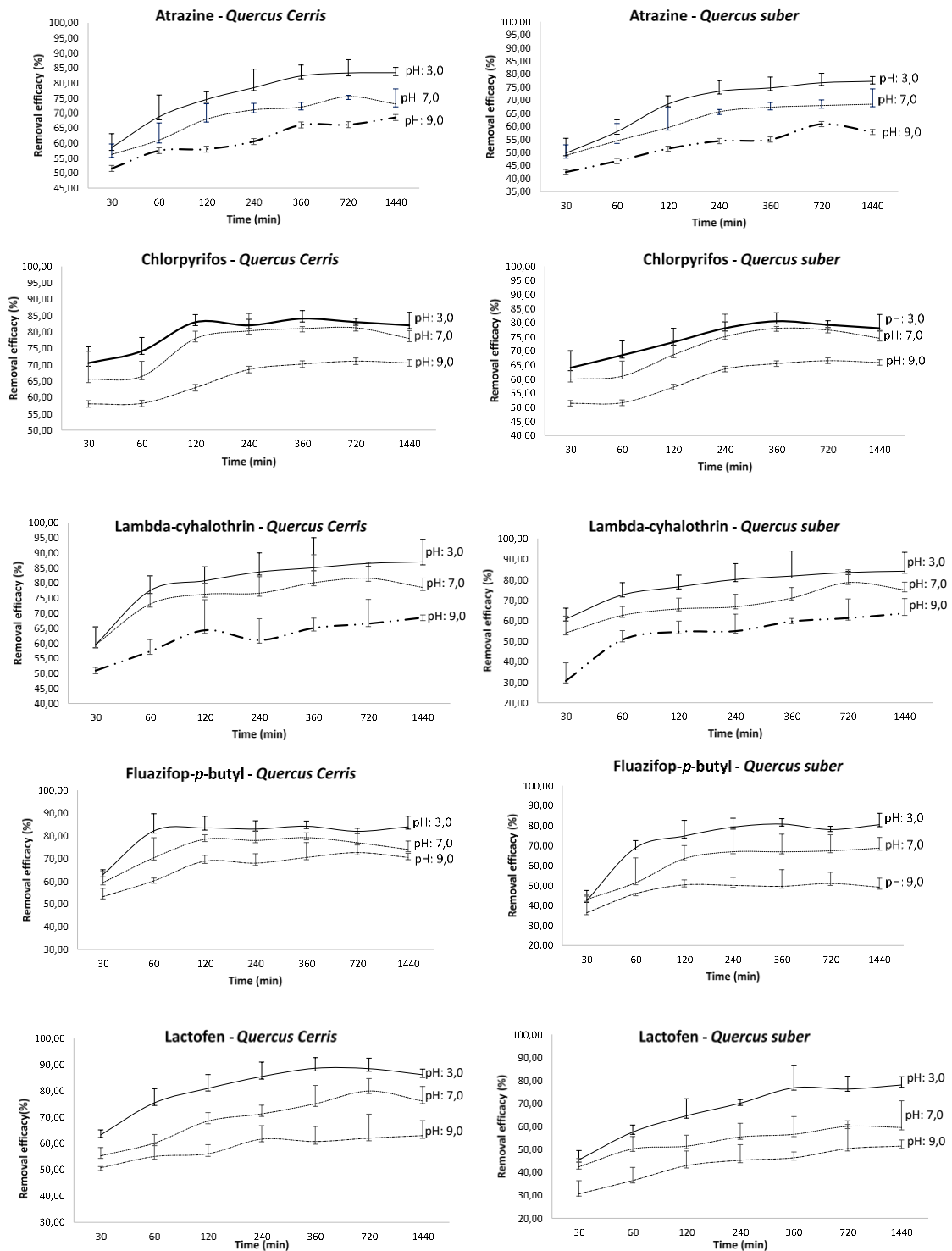
## 8. RESULTADOS DO CAPÍTULO 2

### 8.1 Testes com variação de pH e tempo

O potencial de hidrogeniônico (pH), temperatura e o tempo de contato são os parâmetros mais importantes do sistema de adsorção (ŞEN et al., 2012). Neste instituto, foram realizados

testes com a variação do pH da amostra entre os valores ácido, básico e neutro (3, 7 e 8), utilizando tempo de equilíbrio de 360 minutos. Os resultados do processo de adsorção com variação de pH são mostrados na figura 38.

**Figura 38** - Eficácia de remoção de pesticidas (atrazina, fluazifop-p-butila, lactofen, lambda-cialotrina e clorpirifós) pelas cascas de *Q. cerris* e *Q. suber*, em diferentes faixas de pH da amostra.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

Após a realização dos testes de variação do tempo de contato e do pH das amostras para cada pesticida, foi possível identificar que o pH, bem como o tempo de contato, realmente afetaram a eficiência de remoção dos pesticidas. Os melhores resultados foram obtidos na faixa de pH ácido (3), e com tempo de contato de 360 minutos.

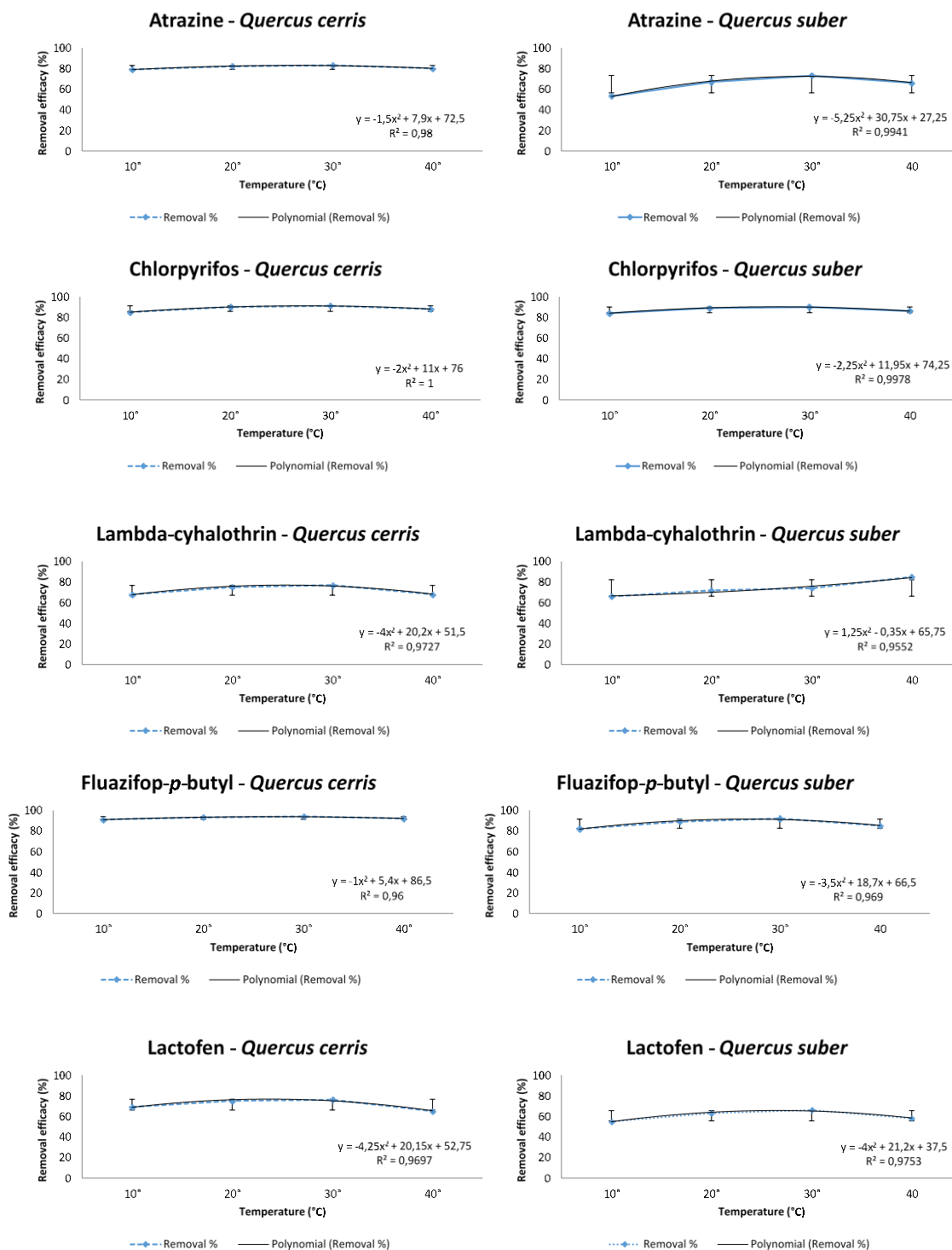
Na análise dos parâmetros de pH e tempo, diferenças significativas foram encontradas entre os diferentes valores de pH das amostras ( $p < 0,05$ ). Demonstrando que o pH 3 é ideal para esses biossorbentes. No entanto, não houve diferença estatística ( $p > 0,05$ ) entre os dois tipos de casca, demonstrando que ambos se comportaram da mesma maneira em diferentes faixas de pH.

Para o tempo de 360 minutos e pH 3, a atrazina apresentou percentual de adsorção de 82,35% para *Quercus cerris* e 74,64% para *Quercus suber*. Para o clorpirifós obteve-se 84,05% de adsorção para o *Quercus cerris* e 80,54% para o *Quercus suber*. Para lambda-cialotrina, a porcentagem de adsorção foi de 85,05% para *Quercus cerris* e 81,76% para *Quercus suber*. O fluazifop-p-butil com o uso de *Quercus cerris* atingiu 84,25% e 80,79% com o uso da casca de *Quercus suber*. Finalmente o Lactofen atingiu 88,65% de remoção em soluções com *Quercus cerris* e 76,82% para soluções com *Quercus suber* (Figura 38).

## 8.2 Testes com variação de temperatura

O presente estudo verificou a influência da temperatura no processo de adsorção de pesticidas através das cascas de *Q. cerris* e *Q. suber*. Os resultados das análises são mostrados na figura 39.

**Figura 39** –Eficácia de remoção de pesticidas (atrazina, fluazifop-p-butila, lactofen, lambda-cialotrina e clorpirifós), pelas cascas *Q. cerris* e *Q. suber*, em função da variação de temperatura da amostra.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018

Os testes de temperatura foram realizados como o melhor tempo de contato e melhor faixa de pH (360 minutos e pH 3), obtidos através dos estudos observados na figura 39.

Nos testes com a variação de temperatura verificou-se que, à medida que a temperatura foi elevada na solução, a eficiência de adsorção também aumentou, atingindo uma temperatura ideal de 30 ° C para todos os testes. Após essa faixa de temperatura, as eficiências de remoção

começaram a cair, notadamente pelo aumento do potencial químico das partículas, reduzindo a densidade da água, favorecendo uma alta dessorção dos pesticidas.

Do ponto de vista estatístico, não houve diferença significativa entre as temperaturas testadas e a eficiência ( $p > 0,05$ ). Entretanto, os resultados demonstraram um sutil aumento na eficiência com temperaturas na casa dos 30°C. Corroborando com Mezzari (2002), que verificou a temperatura ótima de operação para pesticidas entre 20 e 80°C.

A 30°C as eficiências de remoção de atrazina foram de 83% para cascas de *Q. cerris* e 73% para *Q. suber*. Os clorpirifos já obtiveram 91% de adsorção para a rolha de *Q. cerris* e 90% para a casca de *Q. suber*. Para a lambda-cialotrina, a porcentagem de adsorção foi de 77% para o *Q. cerris* e 74% para o *Q. suber*. O fluazifop-*p*-butil com o uso de *Q. cerris* alcançou 94% e 92% de remoção com o uso de *Q. suber*. Por fim, o Lactofen atingiu 76% de remoção em soluções com *Q. cerris* e 66% para soluções com cascas de *Q. suber* (Figura 39).

### 8.3 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem se ajustaram bem com os dados de adsorção da casca de *Quercus suber*. Os valores constantes da taxa de reação variaram de 0,55 a 1,42, enquanto os coeficientes de correlação foram da ordem de 0,90 (Tabela 16). Esses resultados estão de acordo com os estudos anteriores de adsorção de pesticidas por diferentes adsorventes de Ho, 2006 & Villaescusa et al., 2011. Outro resultado interessante foi a cinética de adsorção da atrazina, que se ajustou melhor à cinética de pseudo-segunda ordem (Tabela 17). Essa diferença pode dever-se à maior mobilidade da atrazina em relação aos demais pesticidas estudados.

**Tabela 17** – Variação de K1 e coeficientes de regressão para o modelo de pseudo-primeira ordem para a casca de *Quercus suber*.

Parâmetros	K1	R <sup>2</sup>
Atrazina	0,72	0,92
Chlorpyrifos	0,87	0,89
Fluazifop- <i>p</i> -butyl	1,42	0,98
Lactofen	1,20	0,88
Lambdacialotrina	0,55	0,86

**Tabela 18** – Variação de K1 e coeficientes de regressão para o modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de atrazina para a casca de *Quercus cerris* e *Quercus suber*.



Adsorventes	K2	R <sup>2</sup>
<i>Quercus cerris</i>	0,23	0,99
<i>Quercus suber</i>	0,55	0,98

## 9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 2

### 9.1 Estudos de biossorção com cascas de *Quercus cerris* e *Quercus suber*.

As cascas de *Quercus cerris* e *Quercus suber* quando utilizadas como biossorventes para os pesticidas Atrazina, Clorpirifós, Lambdacialotrina, Fluazifop-p-butyl, Lactofen, em ambientes aquosos, apresentaram eficiências de remoção média de 80% e 70%, respectivamente.

É importante também salientar a influência do pH e temperatura nas eficiências de remoção. Comprovou-se que as cascas de *Q. cerris* e *Q. suber*, possuem maior eficiências condições ácidas de pH, em torno de 3 e temperatura na faixa de 30°C.

Segundo Nascimento et al., (2014) é bem reconhecido que os processos de adsorção são afetados pelo pH e tempo de contato. O tempo de contato é um parâmetro importante, pois esse fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente a uma determinada concentração inicial de adsorvente. Em relação ao pH, na medida em que o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade deste efeito pode ser maior ou menor dependendo do adsorvente, uma vez que as cargas superficiais adsorventes dependem de sua composição e características de superfície.

Os resultados obtidos nesse estudo demonstraram que o pH ácido (3) foi o ideal para a adsorção, valores semelhantes foram encontrados por Sampaio et al., (2016) para o pesticida Atrazina. Ele estudou adsorção em sementes de Noni, que ocorreram melhor em pH ácido (2), o que pode resultar em um aumento na adsorção da Atrazina pela superfície do adsorvente. Coldebella et al., (2014) também observou que o pH ácido favoreceu seus ensaios de adsorção com pesticidas.

Destaca-se que em valores ácidos de pH, a forma aniônica prevalece favorecendo a adsorção. Essa informação foi comprovada pelo estudo de Negrisoli et al., (2011), onde descobriu que as chances de qualquer pesticida ser adsorvido pelos solos são maiores quando a forma aniônica prevalece. Portanto, é possível que a forma aniônica tenha prevalecido em alguns dos pesticidas em estudo.

Em adição pode ter ocorrido um aumento na protonação de moléculas de agrotóxicos, fazendo com que a maioria delas se encontrasse na forma neutra e, conseqüentemente, aumentasse sua matéria orgânica de sorção (ÁGUIAR et al., 2018). Com o pH baixo da solução, a carga superficial dos adsorventes da casca torna-se positiva, onde os sítios ativos promovem a adsorção dos prótons da solução com agrotóxicos, aumentando a capacidade de acomodar as

espécies neutras de agrotóxicos estudadas na fase sólida (ÁGUIAR et al., 2018). Bem como promove a remoção dos íons  $\text{OH}^-$  dos agrotóxicos

A temperatura nos ensaios de adsorção não apresentou grande influência no processo de adsorção, apesar de se observar que a adsorção obteve uma leve melhora em  $30^\circ\text{C}$ . Estudos indicam que a temperatura é um fator determinante no sistema aquoso, afetando principalmente a taxa de adsorção. Estudos de Jimenez et al., (2004); Şen et al., (2012); Nascimento et al., (2014) indicam que um aumento na temperatura pode causar um aumento na energia cinética e na mobilidade das espécies adsorventes, e causar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.

A justificativa para o aumento da eficiência da remoção é explicada nas considerações de Şen et al., (2012) e Nascimento et al., (2014). Eles consideram que o aumento da temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, leva a uma mudança na capacidade de adsorção, promovendo um aumento na temperatura que aumenta a taxa de difusão das moléculas de adsorvato em todas as camadas externas e internas nos poros da partícula adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução.

Além disso, segundo Dogan et al., (2006) a variação de temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção, assim como pode produzir um desbloqueio de poros dentro da estrutura adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato, aumentando a eficiência de remoção do adsorvente.

## 10. CONCLUSÃO GERAL

- O manancial Joanes I apresentou concentrações de parâmetros essenciais fora dos VMP's exigidos por legislações de diversos países durante a análise histórica de 2013-2018, a exemplo dos valores de médios de  $0,89 \text{ mg L}^{-1}$  de fósforo (acima dos  $0,030 \text{ mg L}^{-1}$  do CONAMA 357/05) e a picos de  $1.4570.000 \text{ cel mL}^{-1}$  ultrapassando o nível de alerta 3, ( $>100.000 \text{ cel mL}^{-1}$ ), concentrações de microcistina atingindo  $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e concentrações de saxitoxina elevadas e atingidas  $4,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , representando um risco para a população da cidade de Salvador e RMS. Vale ressaltar também que a cota na barragem de Joanes I não foi um fator preponderante nas concentrações de cianobactérias indicadas pela análise da variação de elevação e curva de permanência.
- As concentrações de oxigênio dissolvido foram afetadas pelas aplicações dos remediadores químicos, inclusive ficando abaixo do que determina o CONAMA 357/05 para águas classe 2.
- Esses dados provam as baixas eficiências dos remediadores a base de alumínio e de lantânio que se mostraram eficazes de maneira temporária (2013-2018) na remediação de cianobactérias e fósforo. O que se observou foi o aumento na densidade de cianobactérias bem como das concentrações de toxinas nos meses subsequentes aplicação. Também houve presença significativa de alumínio na água e no sedimento, que se tornou um novo contaminante para o ecossistema, além de aumento nas concentrações de saxitoxina e microcistinas logo após a aplicação do adsorvente.
- Como solução, esse estudo comprovou que a aplicação de adsorvente à base de carvão betuminoso e pedra-pome proporcionou altas eficiências, uma vez que o uso em amostras artificiais com eficiência acima de 70% para fósforo, nitrato e amônia. E mesmo nas amostras do rio Joanes, o adsorvente mostrou eficiências ainda mais altas para mais poluentes em um sistema complexo, com eficiências de remoção de 81% para cianobactérias ( $12.850 \text{ Cel mL}^{-1}$  a  $2.560 \text{ Cel mL}^{-1}$ ) e acima de 98% para outros poluentes : fósforo ( $3,40 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), ortofosfato ( $2,26 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrogênio total ( $2,67 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), amônia ( $1,78 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrito e nitrato foram  $1,01 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,39 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , alumínio ( $3,80 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), ferro total ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ) e saxitoxinas ( $4,32 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  a  $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ).
- As cascas *Q. cerris* e *Q. suber* podem ser utilizadas como biossorventes para atrazina, clorpirifós, lambdacialotrina, fluazifop-p-butyl, lactofen em ambientes aquosos

apresentaram eficiências médias de remoção de 80% e 70%, respectivamente. O pH e da temperatura afetam as eficiências de remoção das cascas de *Q. cerris* e *Q. suber*. Verificou-se que os cascos de *Q. cerris* e *Q. suber*, apresentam maior eficiência de pH ácido, em torno de 3 e temperatura no fax de 30 ° C. Todos os pesticidas foram adsorvidos na cortiça após cinética de pseudo-primeira ordem para a casca de *Quercus suber* e a atrazina se ajustou bem as duas cascas na cinética de pseudo-segunda ordem.

## 11. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Geane Silva de & OLIVEIRA, Iara Bransão de. **Application of the index WQI-CCME with data aggregation per monitoring campaign and per section of the river: case study—Joanes River, Brazil.** Environmental and Monitoring Assessment. v. 3, n. 190, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Abastecimento urbano de água: panorama nacional/ Agência Nacional de Águas; Engecorps/Cobrape.** Volume I. Brasília: ANA, Engecorps/Cobrape. 2010. 72 p.

AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello; BORTOLOZO, Fernando Rodrigo; PARRON, Lucilia Maria. **Organic matter content in riparian areas of soil composed of woody vegetation and grass and its effects on pesticide adsorption.** International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture. v. 8, n. 67, p. 67-72. 2019.

AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello; GUIMARÃES NETO, José Osmar Aandrade; ŞEN, Ali Umut, & PEREIRA, Helena. **Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water.** Heliyon. v. 5, n. 1. 2019.

AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello. **Zonas-tampão ripárias no planejamento e gestão de ecossistemas fluviais em paisagens agrícolas.** Tese de Doutorado. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa – Portugal. 2015. 162 p.

AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello; RASERA, Katia; PARRON, L. M.; BRITO, A. G.; FERREIRA Maria Teresa. **Nutrient removal effectiveness by riparian buffer zones in rural temperate watersheds: The impact of no-till crops practices.** AGR Water Manage. v. 149, p. 74-80. 2014.

AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello; BORTOLOZO, Fernando Rodrigo; HANSEL, Fabrício Augusto; RASERA, Katia; FERREIRA, Maria Teresa. **Riparian buffer zones as pesticide filters of no-till crops.** Environmental Science and Pollution Research. v. 22, n. 22, p. 10618–10626. 2015.

BACAOUI, A.; DAHI, A.; YAACOUBI, A.; BENNOUNA, C.; MALDONADO, F. H.; RIVERA, J. U.; CARRASCO-MARIN, F.; MORENO, C. C. **Experimental design to optimize preparation of activated carbon for use in water treatment.** Environ. Sci. Technol. v.36, p. 3844–3849. 2002.

BAHIA (Estado). Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia (SEI). **Análise dos atributos climáticos do Estado da Bahia.** Salvador: Série Estudos e Pesquisas. 1998. 85 p.

BHATNAGAR, Amit; VILAR, Vitor J. P.; BOTELHO, Cidália M. S.; BOAVENTURA, Rui A. R. **Coconut-based biosorbents for water treatment: A review of the recent literature.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 160, p. 1–15. 2010.

BORTOLI, Sella & PINTO, Ernane. **Cianotoxinas: características gerais, histórico, legislação e métodos de análises.** In: Pompêo et al. (Orgs.) **Ecologia de reservatórios e interfaces.** São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015. 19p.

BORTOLOZO, Fernando Rodrigo. **Hydrophilic altitude fields as natural tools to attenuate impacts caused by pesticides**. thesis (Doctorate degree) – Federal University of Paraná, Curitiba/Brazil. 2015.

BOUDESOCQUE, Stéphanie; et al. **Use of a low-cost biosorbent to remove pesticides from wastewater**. Journal Environmental Quality. v. 37, p. 631–638. 2008.

BRADY Nyle C. & Weil Raymond R. **The Nature and Properties of Soils**. 14th Edition, Prentice Hall. 2007. 980p.

BRAGA, Benedito, et al. **Introdução à Engenharia Ambiental – 2ª. ed.** São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 150p.

BRASIL (País). Agência Nacional de Águas. **RESOLUÇÃO Nº 053, de 19 de junho de 2009. Aprova o Enquadramento Transitório dos corpos d'água da RPGA do Recôncavo Norte e Inhambupe (Bacia do Rio Joanes)**.

BRASIL (País). Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. **Cianobactérias/cianotoxinas: procedimentos de coleta, preservação e análise / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador**. – Brasília: Ministério da Saúde, 2015. 106 p.: il.

BRASIL (País). **Portaria de Consolidação Nº05 de 28/09/2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. Brasília/DF, Ministério da Saúde. 2017.

BRASIL (Ministério da Saúde do Brasil). **Portaria de Consolidação N.º 5 de 28 de setembro de 2017, Anexo XX - Padrão de Potabilidade da Água**. Diário Oficial Nº 053, Brasília. 2018.

BRASIL (País). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília/DF, Ministério do Meio Ambiente. 2005.

BRAUN, Julia Catiane Arenhart Braun. **Adsorção de fósforo em carvão ativado impregnado com óxidos de ferro**. Universidade Federal da Fronteira Sul. Brasília/DF. 2018. 91p.

BRIGATTI, Maria Fraca; LUGLI. C.; POPPI. L. **Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite**. Applied Clay Science. v.16, p. 45-57. 2000.

CAI, J.; LIU, G.; GAO, Z.; NAVROTSKY, A.; SUIB, S. L. **Chemical Mater**. v. 13. 2001.

CALLERY, Oisin; HEALY, Mark Gerard; ROGNARD, F. **Evaluation the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments**. Water Research. v.101, p 429–440. 2016.

CARMICHAEL, Wayne. **Cyanobacterial secondary metabolites - the cyanotoxins**. Journal of Applied Bacteriology. v. 72, p 445-459. 1992.

CARMICHAEL, Wayne. **Assessment of blue-green algal toxins in raw and finished drinking water**. AWWA Research Foundation, 2001.

CEROVIC, L. S. et al. **Point of zero charge of different carbides**. Colloids and Surfaces, v. 27, p. 1-6, 5. 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB) . **Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo**. São Paulo/SP. 2006. 303p.

CHORUS, Ingrid; BARTRAM, Jamie. **Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring, and Management**. Publish by E & FN Spon on behalf of the World Health Organization, London, United Kindom, 1999. 416p.

CHOW, Christopher W. K.; DRIKAS, Mary; HOUSE, Jenny; BURCH, Michael. D. & VELZEBOER, Renate M. A. **The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium Microcystis Aeruginosa**. Water Research, v. 33, n. 15, p. 3253-3262. 1999.

CHUBAR, Natália; CARVALHO, Jorge R.; CORREIA, M. Joana Neiva. **Heavy metals biosorption on cork biomass: Effect of pre-treatment**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 238, p 51-58. 2004.

COELHO, Hérica D'assunção; TOPAZIO, Eduardo Farias; OLIVEIRA, Greice Ximena Santos; SANTOS, Juliana Jesus. **Monitoramento da água da barragem do Joanes I antes da aplicação de CMH ID 80**. 2º Congresso Internacional da RESAG. Auditório da Universidade UNIT, Aracaju – SE, 2015.

COLDEBELLA, Priscila Ferri; VALVERDE, Karina, et al. **Evaluation of the Moringa Oleifera LAM seed adsorption capacity for the removal of atrazine herbicide in aqueous samples**. In: anais do XX Brazilian Congress of Chemical Engineering, Santa Catarina/Brazil. v. 1, p 01-08. 2014.

COONEY, David O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1 edition. 1999. 208p.

COSTA,V.A. et al. **Adsorção de nitratos em águas empregando aluminas modificadas**. In: anais do X encontro brasileiro de adsorção. Guarujá-SP. v. 1, p 01-15. 2014.

CREMONESE, Cleber; FREIRE, Carmem; MEYER, Armando; KOIFMAN, Sergio. **Exposição a agrotóxicos e eventos adversos na gravides no Sul do Brasil, 1996-2000**. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro. v. 28, n. 7, p. 1263–1272, 2012.

Crossman, Jill Helen & WHITEHEAD, Paul. (2016). **Bridging gaps across macronutrient cycles**. Science and Total Environment. v. 572, p 1447-1448. 2016.

CRUZ-GUZMAN, Marta; CELIS, Rafael; M., Carmen Hermosin; Kokinen, William; Cornejo, Juan. **Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites**. J. Agric. Food Chem. v. 53, p.7502–7511. 2005.

CURKOVIC. L.; CERJAN-STEFANOVIC. S; FILIPAN. T. **Metal ion exchange by natural and modified zeolites**. Water Rescarch. v. 31, n. 6, p.1379-1382. 1997.



DING, Bangjing; LI, Zhengkui; QIN, Yunbin. **Nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron(III) reduction in a riparian zone.** Environmental Pollution. v. 231, n. 1, p. 379-386. 2017.

DOGAN, Mehmet; ALKAN, Mahir; DEMIRBAS, Özkan, et al. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite.** Chemical Engineering Journal, v. 124, p. 89-101. 2006.

DUPAS, Rémi; MUSOLFF, Andreas; JAWITZ, JamesW.; RAO, P.Suresh.C.; JÄGER, Christoph G.; FLECKENSTEIN, Jan H., et al. **Carbon and nutrient export regimes from headwater catchments to downstream reaches.** Biogeosciencis. v. 14, p. 4391–4407. 2017.

EMBASA. **Projeto Básico: Aplicação de Remediador Químico Represa Joanes I em Caráter Emergencial.** Salvador, 2014.

EMBASA. **Proposta de reabilitação florestal de APPs do rio Joanes e rio Jacuípe. Região Metropolitana de Salvador-Ba,** Edital nº01.2015 – FNMA. Salvador, 2015.

EUROPEAN COMMISSION, SANCO/10232. **Quality control procedures for pesticide residues analysis.** European Union. 2006. 30p.

FERREIRA, David Manuel Lelinho Da Motta & MARQUESS, Tiago Finkler. **Aplicação de Phoslock® para Remoção de Fósforo e Controle de Cianobactérias Tóxicas.** RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos. v. 14, n.2, p. 73-82. 2009.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano.** Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003. 59p.

GADD, G. **Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment.** Journal of Chemical Technology and, v. 84, p. 13–28. 2009.

GOOGERDCHIAN, F, MOHEB, A, EMADI, R. . **Optimization of Pb (II) ions adsorption on nanohydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method.** Journal of Hazardous Materials. v. 349, p. 186–194. 2018.

HANSON. A. **Natural zeolites. Many merits. meagre markets.** Industrial Minerals. p.40-53. 1995.

HE, X.; Liu, Y.L., CONKLIN, A., WESTRICK, J., WEAVERS, L.K., et al. **Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detention, and treatment.** Harmful Algae, v. 54, p. 174-193. 2016.

HIDROS. **Monitoramento da Biota Aquática Associado à Área de Influência da Aplicação do Remediador Químico CMH na Barragem Joanes I.** Salvador. 2015.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y. & MCKAY, G. **Kinetics of Pollutant Sorption By Biosorbents: Review.** Separation Purification Reviews, v. 29, p. 189–232. 2000.

HO, Y.S. **Review of second-order models for adsorption systems.** J. Hazard Mater. v. 136, n. 3. 2006.

IBAÑEZ, Humberto C., et al. **Spatial trends in congenital malformations and stream water chemistry in Southern Brazil**. Science of The Total Environment. v. 650, p. 1278-1291. 2019.

INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE. **Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition da la population française à l'aluminium**. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. 2003. 192p.

JAMES, H. & FAWELL, J. **Detection and removal of cyanobacterial toxins from freshwaters**. FR O211, Foundation for Water Research, Marlow, 1991.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A.; QUEIROZ, S. C. DO N. DE. **Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs**. Química Nova, v. 32, n. 4, p. 996–1012. 2009.

JIMENEZ, R. S., BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. **Removal of heavy metals from aqueous effluents by natural zeolite - influence of temperature and pH on adsorption in monoelement systems**. New chemistry, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738. 2004.

JUHASZ, A., SMITH, E., SMITH, J., NAIDU, R. **Biosorption of organochlorine pesticides using fungal biomass**. Journal of Industrial Microbiology. v. 29, p. 163–169. 2002.

KLEIN, Élen; FERIS, Liliana Amaral; TESSARO, Isabel Cristina; ZANELLA, Odivan. **Investigação da capacidade de adsorção de nitrato e sulfato, em solução aquosa, utilizando carvão ativado modificado**. Anais do XVIII salão de iniciação científica e tecnológica. 2012.

LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. São Paulo: USP/ Departamento de Ecologia. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2004. 235p.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 3ª edição. 2010. 498p.

LING W.; Xu J.; GAO Y. **Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil**. Biol Fertil Soils. v. 42, p. 418–425. 2006.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; Bellis, V. M. **Adsorption of cadmium and lead in highly weathered tropical soils**. Brazilian Agricultural Research, v. 44, n. 3, p. 291-299. 2009.

LONG, X. **Adsorption of ammonia on activated carbon from aqueous solutions**. Wiley Inter Science. v. 27, n. 2, p. 225-233. 2008.

LOPES, A. M., & FONSECA, Á. **Biologia Microbiana**. Lisboa: Universidade Aberta, 1996.

MACEDO, A. M.; ALVES, C. B.; SILVA, V. M.; OLIVEIRA, A. C. de. **Impacto do alumínio no meio ambiente e na saúde**. Faculdade Alfredo Nasser. 5º Seminário Pesquisar. 2016.

MAGALHÃES, A. A. D. J., FIÚZA, J. M. F. S. **Cianobactérias como um problema emergente na qualidade da água de mananciais: um estudo do lago da barragem Joanes I**. IV Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cruz das Almas/Bahia, 2016.

- MARQUES, A. E. O. **Avaliação da influência do ferro e alumínio sobre o crescimento e produção de toxinas por cianobactérias em cultura mista.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade Nova de Lisboa. Liboas/Portugal, 2009. 72p.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial. 2001.
- MENEZES, L. A. **Caracterização Geoambiental da Bacia do Rio Joanes – Bahia.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-SE. 2006. 171p.
- MEZZARI, I. A. **Use of adsorbent coals for the treatment of effluents containing pesticides. Graduate program in chemical engineering.** Federal University of Santa Catarina. Santa Catarina/Brazil. 2002.
- NASCIMENTO, R. F. Do., et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- NEGRISOLI, E. & PERIM, L. **Residual effect of herbicides on soil ("Carryover") 1 Residual.** Brazilian Journal of Herbicides, v. 10, n. 2, p. 151–164. 2011.
- PAERL, H.W.; OTTEN, T.G. **Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences, and controls.** *Microb. Ecol.* v. 65, p. 995-1010, 2013.
- PLASTER E. J. **Soil Science and Management 6th Edition.** Delmar Publishers Inc., Albany, NY. 2013. 544 p.
- PROSAB. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Francisco Suetônio Bastos Mota e Marcos von Sperling (coordenadores). Rio de Janeiro: ABES, 2009. 430p.
- RANZINI, M. & ARCOVA, F. **Importância da vegetação na produção de água. Sistema Ambiental Paulista.** 2015. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/pesquisas-comprovam-a-importancia-da-vegetacao-na-producao-de-agua-com-qualidade/>. Acesso em: 20 Mai. 2018.
- RASÕES, M. A. A. **Estudo sobre a Precipitação Química de Fósforo como forma de Remediação do Estado Trófico da Lagoa das Furnas, S. Miguel – Açores.** Dissertação - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 2008. 50p.
- REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B. e TUNDISI, J. G. (orgs.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.** 3.ed. Escrituras Editora. São Paulo, 2006.748p.
- RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. **A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149–158. 2009.
- ROSS, G.; HAGHSERESHT, F.; CLOETE, F. E. **The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock1, a phosphorus binding clay.** Harmful Algae. v. 7, p. 545–550. 2008.

SALATI, E.; de LEMOS, H. M.; SALATI, E. **Água e o desenvolvimento sustentável**. In: REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B. e TUNDISI, J. G. (orgs.) *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 3.ed. Escrituras Editora. São Paulo, 2006.748p.

SAMPAIO, C. G., SANTOS, E. M. A., SALGADO, B. S. B., MATOS NETO, F. B. **Removal of pesticide atrazine by adsorption using noni (*morinda citrifolia* L.) seed**. XX Brazilian Congress of Chemical Engineering. Fortaleza/CE. 2016.

ŞENL, Ali Umut; et al. **Removal of chromium (vi) in aqueous environments using cork and heat-treated cork samples from quercus cerris and quercus suber**. “Chromium sorption by cork,” *BioResources*. v. 7, n. 4, p 4843-4857. 2012.

ŞENL, Ali Umut; PEREIRA, Helena; OLIVELLA, M. A.; VILLAESCUSA, I. **Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent**. *International Journal of Environmental Science and Technology*. v. 12, n. 1, p 391–404. 2015.

SILVA, F. O. de A. **Adição de policloreto de alumínio e remoção de peixes bentívoros como técnicas de restauração de lagos rasos do semiárido brasileiro**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2015. 88p.

SILVA, G. C. D. V. **Avaliação Crítica da Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Joanes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia. Salvador/Bahia, 2009. 172p.

SILVA, N. P. **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. 2018. 148p.

SOUSA, G. B. **Conselho gestor da APA Joanes-Ipitanga e suas contribuições para o fortalecimento da gestão ambiental de municípios da região metropolitana de salvador**. Monografia de especialização. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014. 86p.

TUNDISI, J. G. et al. **Limnologia de águas interiores: impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos**. In: REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B. e TUNDISI, J. G. (orgs.) *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 3.ed. Escrituras Editora. São Paulo. 2006.748p.

TUNDISI, J. G. e TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo, Oficina de Textos, 2008. 632p.

United States Geological Survey (USGS). **NAWQA Pesticide National Synthesis Project; National assessment of pesticides in the streams, rivers, and ground water of the United States**, 2007.

USEPA. **United States-Environmental Protection American**. 2014. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/>.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**. Dissertação - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. 116p.

VILLAESCUSA, I., FIOL. N., MARTÍNEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J., SERAROLS, J. **Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes**. *Water Res*. v. 38, p. 992-1002. 2004.

VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; POCH, J.; BIANCHI, A.; BAZZICALUPI, C.. **Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of pep interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect** *Desalination*. v. 270, p. 1-3). 2011.

WESTRICK, J.A. et al. **A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment**. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 397, p. 1705–1714, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). (2017). **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum**. Geneva: World Health Organization 2017. 631p.

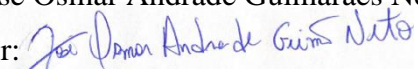
XIAO GUANG YOU, Jingling Liu; ZHANG, Lulu. **Ecological modeling of riparian vegetation under disturbances: A review**. *Ecological Modelling*. pg 293–300. 2015.

ZHANG, Y, KOU, X, LU, H. **The feasibility of adopting zeolite in phosphorus removal from aqueous solutions**. *Desalination and Water Treatment*. v. 52, p. 4298–4304. 2014.

## AUTORIZAÇÃO

**Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial da presente obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.**

Nome do autor: José Osmar Andrade Guimarães Neto

Assinatura do autor: 

Instituição: Universidade Federal da Bahia

Local: Salvador – Bahia

Endereço: Rua Aristides Novis, 02, 4º andar, Federação, Salvador, Bahia

e-mail: netoago@hotmail.com