

**UNIVERSIDADE DE SANTA CRUZ DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

Mariana Maria Gassen Berlt

**DEGRADAÇÃO DE 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS.**

Santa Cruz do Sul, Fevereiro de 2018.

**DEGRADAÇÃO DE 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de
Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental – Linha
de Pesquisa: Tecnologia de Tratamento de Águas de
Abastecimento e Residuárias, Universidade de Santa Cruz
do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Lourdes Teresinha Kist

Coorientador: Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Santa Cruz do Sul, fevereiro de 2018.

Mariana Maria Gassen Berlt

**DEGRADAÇÃO DE 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS.**

Esta dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação – Mestrado em Tecnologia Ambiental, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para a obtenção do título.

Prof. Dra. Lucélia Hoehne
Examinadora – UNIVATES

Profª. Dra. Rosana de Cassia de Souza Schneider
Examinadora – UNISC

Profª. Dra. Lourdes Teresinha Kist
Professor Orientador – UNISC

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado
Professor Coorientador – UNISC

Santa Cruz do Sul, fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente por me apoiar sobre ombro de gigantes, Ingo Jair Berlt e Therezinha Maria Gassen Berlt, pai e mãe, meus primeiros mestres e apoiadores, muito obrigada por todo o amor, empenho, dedicação e incentivo, por nunca medir esforços e por me deixar o maior e mais importante legado, a busca pelo conhecimento. Agradeço a meus irmãos Mateus Jair Gassen Berlt e Fernanda Maria Gassen Berlt e demais familiares que me acompanharam e incentivaram nesta jornada. Ao meu namorado Felipe dos Santos pela paciência, companheirismo e incentivo incondicional.

Agradeço a meus orientadores Lourdes Teresinha Kist e Ênio Leandro Machado bem como a professora Rosana Schneider pela partilha de conhecimento, pelo respeito, paciência e disposição.

Aos colegas no Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental (PPGTA), Caroline Cipolatto Ferrão, Doris Sippel Dörr, Felipe Augusto Martini, Giovanni Lanzarini, Gleison de Souza Celente, Gustavo Stolzenberg Soares, Ivan Cesar Tremarin, Jéferson Dallemole, João Carlos Seibert, Letícia Weis, Luis Fernando Marion, Nubia Cristina Weber Freitas, Ricardo Luiz Boettcher, obrigado por serem a turma, obrigada pelas histórias e pela amizade.

Agradeço a Capes pelo apoio financeiro, a Universidade de Santa Cruz do Sul, e curso de Química Industrial pela utilização dos laboratórios e equipamentos, aos funcionários do PPGTA e dos laboratórios de química muito obrigada pela dedicação e comprometimento. Agradeço a Companhia Riograndense de Saneamento, muito obrigada aos colegas de trabalho pelo incentivo e amizade.

Agradeço aos amigos que com paciência me incentivaram e compreenderam os momentos distante nesta etapa de formação.

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

RESUMO

A eutrofização é um problema ambiental relacionado com o aumento de fósforo e nitrogênio em ambientes aquáticos, ocorre com maior intensidade em períodos de temperaturas elevadas e maior incidência solar. Os microrganismos envolvidos produzem diversos metabólitos, entre eles geosmina (GSM) e 2-metilisoborneol (MIB), associados a gosto e odor de terra e mofo, e que mesmo em baixíssimas concentrações podem ser perceptíveis pelos seres humanos (4 a 20 ng L⁻¹), além de não serem removidas pelos processos convencionais de tratamento de água. O presente trabalho tem por objetivo avaliar processos oxidativos, utilizando radiação UV (254 nm), O₃ e O₃/UV na degradação destes dois metabólitos em amostras sintéticas com diferentes taxas de aplicação de O₃, por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM) utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida (MEFS), os testes foram monitorados por 45 minutos com amostragens a cada 15 minutos de reação. Também realizou-se acompanhamento do Lago Dourado, o mesmo foi desenvolvido entre os meses de janeiro, fevereiro e março de 2017, e dezembro de 2017 e janeiro de 2018. Os resultados obtidos apresentaram grande variação entre as coletas realizadas, chegando a valores de 707,04 ng L⁻¹ de GSM em janeiro/2017 e 41,78 ng L⁻¹ de MIB em março/2017, a presença de ambas substâncias nos meses de dezembro/2017 e janeiro/2018 foi detectada em concentrações mais baixas, estando na maioria dos pontos de monitoramento abaixo do limite de quantificação. Os testes de degradação demonstraram que a aplicação da radiação UV isoladamente não apresentou-se eficiente para a degradação destes dois compostos. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de O₃/UV com a aplicação das maiores taxas de ozônio (15,84 mg L⁻¹) após 45 minutos de reação, no qual as concentrações finais de GSM estavam abaixo do limite de quantificação e para MIB obteve-se degradação de 95,05% da concentração inicial, quando aplicou-se a mesma taxa de ozônio sem a utilização da radiação UV obteve-se 62,99% de degradação da concentração inicial de MIB e 65,71 % para GSM. Os testes com diferentes taxas de ozônio, demonstraram ainda que a diminuição do tempo de reação em decorrência da utilização de maiores concentrações de O₃ no meio reacional estão relacionados a melhor eficiência de degradação. Porém melhor entendimento e determinação de condições reacionais para aplicação das técnicas estudadas é de fundamental importância a aplicação dos agentes oxidantes em amostra reais em episódio de florações de algas.

PALAVRAS-CHAVE: geosmina, 2-metilisoborneol, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Eutrophication is an environmental problem related to the increase of phosphorus and nitrogen in aquatic environments, occurs with greater intensity in periods of high temperatures and higher solar incidence. The microorganisms involved produce several metabolites, including geosmin (GSM) and 2-methylisoborneol (MIB), associated with taste and odor of soil and mold, and that even in very low concentrations can be perceived by humans (4 to 20 ng L⁻¹), and are not removed by conventional water treatment processes. The objective of the present work was to evaluate the oxidative processes using UV radiation (254 nm), O₃ and O₃ / UV in the degradation of these two metabolites in synthetic samples with different rates of O₃ application by Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC/MS) using the solid phase microextraction technique (SPME), the tests were monitored for 45 minutes with samplings every 15 minutes of reaction. Lake Dorado was also monitored, the same was developed between January, February and March 2017, and December 2017 and January 2018. The results obtained showed a great variation among the collected collections, arriving at the values of 707.04 ng L⁻¹ of GSM in January/2017 and 41.78 ng L⁻¹ of MIB in March/2017, the presence of both substances in the months of December/2017 and January/2018 was detected in lower concentrations, being at most of the monitoring points below the limit of quantification. The degradation tests showed that the application of UV radiation alone was not efficient for the degradation of these two compounds. The best results were obtained with the use of O₃/UV with the application of the highest ozone rates (15.84 mg L⁻¹) after 45 minutes of reaction, in which the final concentrations of GSM were below the limit of quantification and for MIB was obtained degradation of 95.05% of the initial concentration, when the same ozone rate was applied without the use of UV radiation obtained 62.99% degradation of the initial concentration of MIB and 65.71% for GSM. Tests with different ozone rates also showed that the decrease in reaction time due to the use of higher concentrations of O₃ in the reaction medium are related to better degradation efficiency. However, a better understanding and determination of reactional conditions for the application of the studied techniques is of fundamental importance the application of the oxidizing agents in real sample in algae blooms episode.

KEY WORDS: geosmin, 2-methylisoborneol, advanced oxidative processes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mapa bibliográfico dos últimos dez anos relacionados a MIB e GSM.	17
Figura 2- Mapa bibliográfico com a densidade de publicações relacionadas a degradação das substâncias MIB e GSM.	18
Figura 3- Estrutura química (A) Geosmina e (B) 2-Metisoborneol	21
Figura 4- Fluxograma da metodologia utilizada.....	35
Figura 5- Mapa político do Brasil com divisão por estado (A), Localização da cidade de Santa Cruz do Sul no mapa do Rio Grande do Sul (B), Localização do Lago Dourado no município de Santa Cruz do Sul (C) e Identificação dos pontos de coleta no Lago Dourado para análise de MIB e GSM (D).....	37
Figura 6- Representação do sistema utilizado nos testes de degradação, incluindo fluxo de ar, reator, ozonizador e agitação.	41
Figura 7- Ozonizador empregado nos testes de degradação (A). Seletor da quantidade de ozônio produzida (B).	42
Figura 8- Reator utilizado nos testes de degradação	43
Figura 9- Identificação dos picos correspondentes aos íons de MIB e GSM utilizando padrões com concentração de 300 ng L ⁻¹ em SCAN (A) e concentração 1000 ng L ⁻¹ em modo SIM (B).....	44
Figura 10- Curva analítica obtida para GSM (A) e MIB (B), utilizando MEFS com a fibra CAR/PDMS.....	45
Figura 11- Curva analítica obtida para GSM (A) e MIB (B), utilizando MEFS com a fibra PDMS/DVB.....	46
Figura 12- Cromatograma em SIM do ponto de coleta 5, realizada em março.....	47
Figura 13- Cromatograma das coletas realizadas em março no ponto 2 sem a presença de GSM (A) e ponto 4, sem a presença de MIB (B).	50
Figura 14- Ocorrência de floração de alga no Lago Dourado.	51
Figura 15- Distribuição dos Índice pluviométrico nos meses de janeiro/2017 (A), fevereiro/2017 (B), março/2017 (C) e dezembro/2017 (D).....	54
Figura 16- Percentual de degradação dos compostos (A) GSM e (B) MIB relacionados com a variação de tempo de reação para as dosagens de ozônio de 5,28 mg L ⁻¹ (20%), 10,56 mg L ⁻¹ (40%) e 15,84 mg L ⁻¹ (60%).	59
Figura 17- Percentual de degradação dos compostos GSM (A) e MIB (B) relacionados com a variação de tempo de reação para as dosagens de ozônio de 5,28 mg L ⁻¹ (20%), 10,56 mg L ⁻¹ (40%) e 15,84 mg L ⁻¹ (60%) em aplicação conjunta com radiação UV.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Coordenadas geográficas dos pontos de mitoramento no Lago Dourado.	38
Tabela 2- Identificação dos dias e horários de execução das coletas referente aos meses de monitoramento.	38
Tabela 3- Parâmetros utilizados na extração MEFS.	39
Tabela 4- Parâmetros utilizados no cromatógrafo a gás.	40
Tabela 5- Parâmetros utilizados no espectrômetro massas no modo ionização por elétrons. ..	40
Tabela 6- Resultados do monitoramento no Lago Dourado.	48
Tabela 7- Relação das médias das temperaturas máximas e mínimas nos meses de monitoramento da presença de MIB e GSM no Lago Dourado.	54
Tabela 8 - Identificação dos testes preliminares com amostras de MIB e GSM realizados, relacionando parâmetros aplicados.	56
Tabela 9- Constantes de velocidade de reação considerando modelos de cinética de primeira e segunda ordem para a degradação de MIB e GSM.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

CAR/PDMS	Carboxen/polidimetilsiloxano
CG/MS	Cromatografia a gás com espectrometria de massas
GSM	Geosmina
MEFS	Microextração em fase sólida
MIB	2-metilisoborneol
P.A.	Padrão analítico
PDMS/DVB	Polidimetilsiloxano/dimetilbenzeno
PET	Politereftalado de etileno
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo(s) oxidativo(s) avançado(s)
SIM	Seleção de íon monitorado
UV	Ultravioleta
W	Watt

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

%	Percentual
<	Menor que
±	Mais menos
eV	Elétron-volt
UV	Ultravioleta
L	Litro
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
Célula/mL	Célula por mL
G	Gramma
K ₁	Constante de velocidade primeira ordem
K ₂	Constante de velocidade segunda ordem
Ln (C ₀ /C)	Logaritmo da concentração inicial dividido pela concentração final
L ng ⁻¹ min ⁻¹	Litros por nanograma por minuto
µg	Micrograma
µg L ⁻¹	Miligrama por litro
µm	Micrometro
µg mL ⁻¹	Miligrama por mililitro
m	Metro
min	Minutos
min ⁻¹	Por minuto
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
mg	Miligrama
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
mg O ₃ h ⁻¹	Miligrama de ozônio por hora
mm	Milimetro
mol L ⁻¹	Mol por litro
m/z	Razão massa carga
m/v	Razão massa volume
ng L ⁻¹	Nanograma por litro
nm	Nanômetro

Pa	Pascal
R_1	Taxa constante primeira ordem
R_2	Taxa constante segunda ordem
rpm	Rotações por minuto
seg	Segundo
STX L ⁻¹	Saxitoxina por litro
t	Tempo
1/C	Um dividido pela concentração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO GERAL.....	16
2.1 Objetivos específicos.....	16
3 ESTADO DA ARTE.....	17
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
4.1 Impacto ambiental da eutrofização em ambientes aquáticos.....	20
4.2 Legislação Brasileira relacionada a águas de abastecimento e efluentes.....	24
4.3 Processos convencionais de tratamento de águas.....	25
4.4 Tratamento para águas contendo agentes eutrofizantes.....	27
4.4.1 Aplicação de ozônio como agente oxidante em processos de tratamento.....	29
4.4.2 Aplicação de radiação UV como agente oxidante em processos de tratamento.....	31
4.4.3 Aplicação O₃/UV como agente oxidante em processos de tratamento.....	32
4.5 Lago Dourado.....	33
4.5.1 Tratamentos utilizados no Lago Dourado para controle da eutrofização.....	33
5 METODOLOGIA.....	35
5.1 Delineamento da pesquisa.....	35
5.2 Materiais e Reagentes.....	36
5.3 Monitoramento da presença de MIB e GSM no Lago Dourado.....	36
5.4 Metodologia analítica.....	39
5.4.1 Microextração em Fase Sólida.....	39
5.4.2 Cromatografia Gasosa com detector de massas (CG/EM).....	39
5.4.2 Determinações das taxas de ozônio aplicadas nos processos de degradação ...	40
5.5 Testes de degradação com amostras sintéticas de GSM e MIB.....	41
5.5.1 Configuração do Ozonizador.....	42
5.5.2 Reator utilizado nos testes de degradação.....	42
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
6.1 Ajuste dos principais parâmetros cromatográficos de separação de GSM e MIB em água.....	43
6.1.1 Curvas analíticas para quantificação de GSM e MIB.....	44
6.2 Monitoramento de MIB e GSM nas águas do Lago Dourado.....	46
6.3 Testes de degradação de GSM e MIB utilizando amostra sintética.....	55
6.3.1 Testes preliminares de degradação de MIB e GSM.....	56
6.3.2 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando radiação UV..	57
6.3.3 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando O₃.....	58
6.3.4 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando O₃/UV.....	61

6.3.5 Comparativos entre os testes realizados com O₃ e O₃/UV em amostras sintéticas contendo MIB e GSM	63
6.3.6 Estudo da cinética de degradação de MIB e GSM utilizando O₃ e O₃/UV	65
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
8. TRABALHOS FUTUROS	70
9. BIBLIOGRAFIA	71
ANEXOS	77
Anexo A – Reportagens publicadas no Jornal Gazeta do Sul relacionadas a problemática de gosto e odor em Santa Cruz do Sul, as reportagens encontram-se disponíveis no acervo da Biblioteca da Universidade de Santa Cruz do Sul.....	77
Anexo B- Dosagem de ozônio aplicada nos tratamentos relacionando a seleção do percentual de capacidade de geração no ozonizador, com os tempos de amostragem.....	79
Anexo C- Gráficos da degradação de MIB e GSM com O ₃ e UV/O ₃	80

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos para a sobrevivência humana e desenvolvimento econômico (WU *et al.*, 2017). Calcula-se que exista na natureza um total de 45×10^{45} moléculas de água, o que corresponde a cerca de 1.360.000 milhões de m^3 , porém sabe-se que aproximadamente 0,62% apenas estão disponíveis para as diversas necessidades humanas (RICHTER, 2009), e estas vêm contribuindo significativamente para a deterioração da qualidade deste recurso (WU *et al.*, 2017). Dentre as características da água, destaca-se a alta capacidade de solubilização, sendo chamada de solvente universal, assim podem estar dissolvidas na água, diversas substâncias, apresentando-se sob a forma de materiais em suspensão, no estado coloidal ou dissolvidas, fazendo-se necessários diversos tratamentos para tornar a água potável, ou seja, atingir os padrões de qualidade exigidos para o consumo seguro deste recurso (RICHTER, 2009),

A necessidade de tratamento das águas para abastecimento público surge devido a piora da qualidade deste recurso, uma vez que as águas naturais, proveniente de rios, fontes e reservatórios podem conter substâncias e organismos prejudiciais à saúde. O objetivo do tratamento das águas é remover ou eliminar estes organismos e substâncias (BERNARDO, 1993), resultando em uma água pura e saudável, ou seja, livre de materiais suspensos visíveis, cor, gosto e odor, e principalmente livre de organismos e substâncias que possam provocar enfermidades e ou prejudicar as funções fisiológicas do organismo (RICHTER E NETTO, 1991).

O enriquecimento das águas naturais, com nutrientes, principalmente fósforo e potássio, vem causando o fenômeno da eutrofização, um dos principais problemas ambientais nas águas (WU *et al.*, 2017). A eutrofização de ambientes aquáticos tem como causa as crescentes atividades antropogênicas, como descarte de esgoto doméstico e industrial sem tratamento adequado, e poluição proveniente de regiões agricultáveis (PÁDUA, 2006), também está associado aos meses do ano com maior incidência solar e temperaturas mais elevadas (SRINIVASAN E SORIAL, 2011), caracterizando-se assim como um problema sazonal na maioria dos casos, e de acordo com Watson *et al.* (2016) podem afetar tanto águas superficiais lânticas quanto lólicas, onde a proliferação de algas libera para o meio aquático seus metabólitos.

Dentre os diversos metabólitos produzidos em ambientes aquáticos eutrofizados, tem-se a geosmina e o 2-metilisoborneol, substâncias que possuem um limiar de percepção muito baixo e estão associados a gosto e odor de terra e mofo. A presença de gosto e odor em água potável pode provocar a diminuição da confiança dos consumidores quanto a utilização de tais fontes (SRINIVASAN E SORIAL, 2011). Objetivando eliminar problemas de gosto e odor em águas

tratadas as empresas de saneamento tem optado pela utilização de carvão ativado, através de processos de adsorção de tais substâncias (SRINIVASAN E SORIAL, 2011), (PÁDUA, 2006). De acordo com Matsui *et al.* (2015) a adsorção por carvão ativado é o método mais simples e mais utilizado para a remoção de micro contaminantes da água, especialmente compostos hidrofóbicos, porém a eficiência de remoção está relacionada com características estruturais deste, como tamanho de partícula, propriedades do poro entre outras.

Apesar de ser amplamente utilizados, processos de adsorção por carvão ativado podem apresentar um custo elevado, uma vez que a quantidade de carvão necessária para a remoção das substâncias específicas pode ser muito grande, devido a não seletividade do método e a possibilidade de haver maior afinidade por outros contaminantes presentes na água e assim preferência na adsorção nos poros (SRINIVASAN E SORIAL, 2011), (PÁDUA, 2006). A associação de processos oxidativos avançados (POA) juntamente com processos convencionais de tratamento (físico-químicos) pode apresentar-se como uma solução efetiva para tal problemática, mantendo os padrões de qualidade e segurança de acordo com o exigido (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014). Os POA são tratamentos que utilizam como oxidante o radical hidroxila (JO *et al.*, 2011), e de acordo com Gao *et al.* (2017) são tecnologias efetivas para o tratamento de micro contaminantes na água.

A utilização de ozônio (O₃) em processo de tratamento de água vem sendo apontado por apresentar vantagens em diversos aspectos, por promover tanto desinfecção como oxidação de compostos. A radiação Ultravioleta (UV) assim como o ozônio promovem a desinfecção de águas removendo eficientemente diversos patógenos que podem provocar danos à saúde humana. A utilização conjunta de ozônio e UV pode trazer vantagens como a redução das taxas de ozônio aplicadas, podendo também melhorar a eficiência dos processos de tratamento, ao passo que o mecanismo de ataque aos contaminantes pode ser alterado com a incidência da radiação UV no sistema de tratamento (MEUNIER *et al.*, 2006).

2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de degradação dos compostos geosmina e 2-metilisoborneol com a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) como UV, O₃ e UV/O₃.

2.1 Objetivos específicos

- Reconhecer os teores de geosmina e 2-metilisoborneol nas águas do Lago Dourado;
- Determinar condições experimentais de extração por microextração em fase sólida (MEFS) dos compostos geosmina e 2-metilisoborneol em amostras sintéticas;
- Definir as condições de Cromatografia Gasosa acoplado com Espectrometria de Massas (CG/EM) para analisar geosmina e 2-metilisoborneol;
- Construir um reator de batelada para tratamento com POA em amostras de água contendo geosmina e 2-metilisoborneol.
- Avaliar a eficiência de degradação através de processos oxidativos avançados como UV e O₃ e UV/O₃ na degradação dos poluentes prioritários causadores de gosto e odor;
- Monitorar a atividade cinética da degradação dos poluentes.

3 ESTADO DA ARTE

Foi realizado o estado da arte deste trabalho através de um estudo bibliométrico que buscou publicações nos últimos dez anos, aproximadamente, de pesquisas que estivessem relacionadas ao tema de abordagem do presente trabalho.

O desenvolvimento de um mapa bibliográfico utilizando o softwear Vosviewer encontrou em uma busca relacionando MIB e Gesmina no site Web of Science um total de 292 artigos publicados nos últimos dez anos onde os trabalhos foram agrupados em três grupos e estão apresentados da Figura 1.

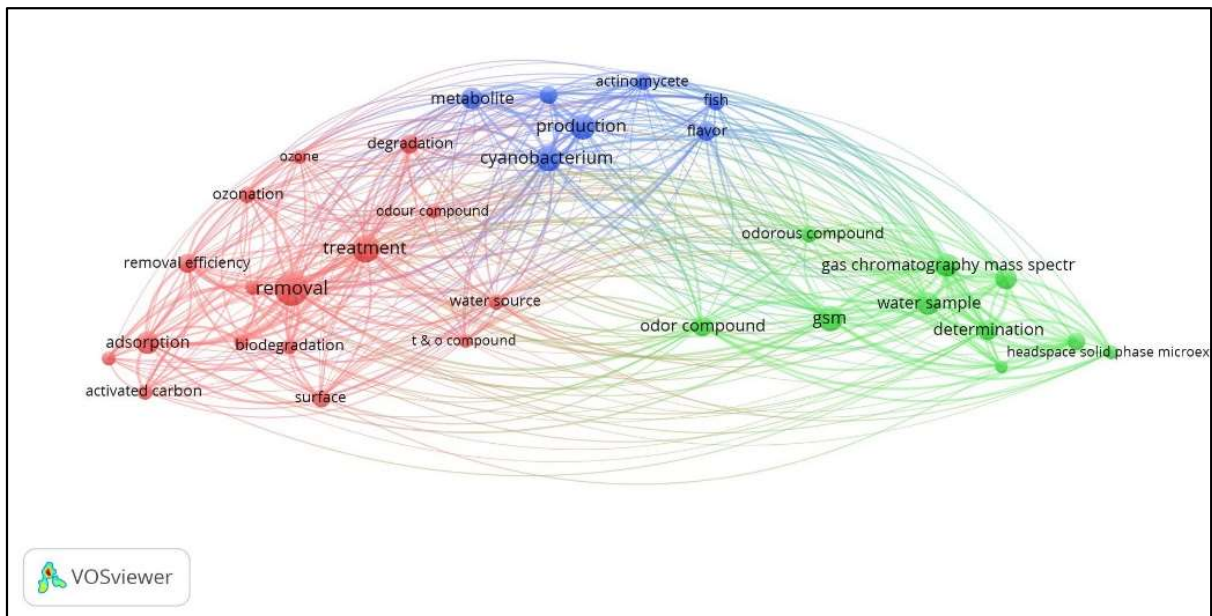


Figura 1- Mapa bibliográfico dos últimos dez anos relacionados a MIB e GSM.

Analisando o agrupando das pesquisas que vêm sendo desenvolvidas pode-se observar a produção de trabalhos relacionadas aos microrganismos produtores de MIB e GSM, entre eles actinomicetos e cianobactérias, outro grupo estaria relacionado a determinação dos compostos pela utilização de microextração em fase sólida e cromatografia gasosa com espectrometria de massas, e o terceiro grupo relacionado a tratamento e remoção destes compostos. GSM e MIB não conseguem ser removido pelos processos convencionais de tratamento de água, como coagulação, sedimentação e filtração (FOTIOU *et al.*, 2014), o que requer a necessidade de pesquisas na busca de tratamentos alternativos para a degradação destes compostos.

Na Figura 2 é demonstrada a densidade de pesquisas com relação a remoção de MIB e GSM, onde é possível observar que nos 139 artigos encontrados no site Web of Science a maior densidade de pesquisas vêm sendo desenvolvidas com relação aos processos adsorptivos por carvão ativado e algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas pela utilização de POA como ozonização e peróxido de hidrogênio.

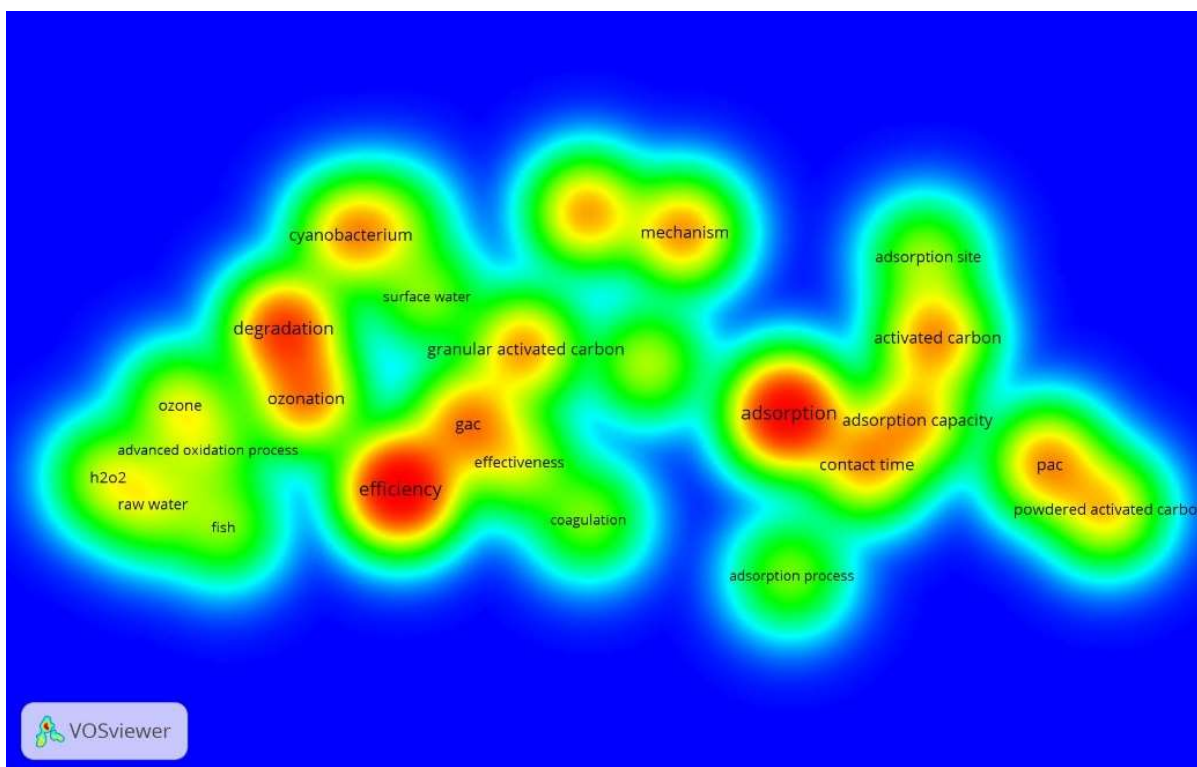


Figura 2- Mapa bibliográfico com a densidade de publicações relacionadas a degradação das substâncias MIB e GSM.

Com a busca por publicações relacionadas aos dois metabólitos alvo da pesquisa e a utilização de ozônio encontram-se 27 estudos nos últimos 10 anos, entre eles a utilização tanto de O_3 isoladamente, como associado a outros agentes oxidantes diversos. Xie *et al.* (2015) por exemplo, desenvolveram um estudo de degradação de MIB e GSM utilizando radiação UV/persulfato, e citam ainda outros estudos desenvolvidos empregando UV/ H_2O_2 , UV-vácuo, O_3/H_2O_2 e oxidação eletroquímica. Park *et al.* (2017) em seu estudo, investiram na utilização de foto-fenton para a degradação destes dois metabólitos, considerando o método efetivo na degradação, porém os melhores resultados encontrados na pesquisa foram obtidos em pH 3, muito abaixo dos limites legais para distribuição, sendo necessário etapas adicionais de ajuste.

Em um estudo de revisão sobre a degradação de compostos causadores de gosto e odor elaborado por Antonopoulou *et al.* (2014) os autores apresentam diversas pesquisas desenvolvidas com diferentes compostos, entre eles MIB e GSM, onde são listados trabalhos utilizando O₃, H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV, UV/ H₂O₂, TiO₂/UV entre outros, em diferentes amostras como água nanopura, águas naturais, pré tratadas, e diferentes condições de operação, pH, tempo de reação, doses de agentes oxidantes empregados, etc. Os resultados das pesquisas são bastante variados, e muitas vezes um tratamento que pode apresentar-se adequada para um manancial, pode não apresentar a mesma eficiência para um segundo com características semelhantes (ZANACIC *et al.*, 2016).

A cidade de Santa Cruz do Sul, localiza-se no estado do Rio Grande do Sul, Brasil vem enfrentando problemas de qualidade nas águas distribuídas, na qual reclamações com relação a gosto e odor vem sendo relatadas pelos usuários da cidade. Na busca por subsídios da problemática na região de Santa Cruz do Sul, realizou-se busca por relatos de ocorrência de gosto e odor na água, e através de reportagens publicadas no jornal Gazeta do Sul, jornal de maior circulação da região de Santa Cruz do Sul, os usuários apresenta reclamações de gosto e odor nas águas de abastecimento. Datada de 01 de março de 2016, encontra-se no Anexo A, Figura A1, reportagem na qual a manchete destaca a presença de gosto e cheiro ruim na água em Santa Cruz, relata ainda ocorrência do problema no primeiro semestre de 2015, além de citar a utilização de carvão ativado como etapa adicional no tratamento de água. Na reportagem, também são apresentadas as proliferações de cianobactérias e produção de substâncias odoríficas no Lago Dourado, manancial que abastece a cidade. Ainda no Anexo A Figura A2, encontra-se uma segunda reportagem de 28 de abril de 2016 relatando a recorrência do problema de odor na água em Santa Cruz do Sul.

Com o levantamento de dados apresentados fica evidenciado a potencialidade do desenvolvimento de estudos relacionados a alternativas de degradação de MIB e GSM. Uma vez que este é um problema ainda relatado por consumidores de águas proveniente de fontes de abastecimento pública.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Impacto ambiental da eutrofização em ambientes aquáticos

As atividades humanas interferem diretamente nos ambientes onde estão inseridas, o desenvolvimento industrial, modernização da agricultura e a urbanização promovem o aumento de nutrientes em ambientes aquáticos. O nitrogênio e o fósforo são de fundamental importância para o crescimento de plantas, porém a sua inserção em ambientes aquáticos de forma excessiva provoca o desenvolvimento de alto nível de biomassa de fitoplâncton e algas nocivas (WU *et al.*, 2017). O crescimento excessivo e acumulação de algas e outras plantas aquáticas como consequência ao aumento de insumos nutricionais é definido por Huang *et al.* (2017) como eutrofização, que além de diminuir significativamente a qualidade da água reduz a biodiversidade do ecossistema aquático. Dentre os efeitos causados por este processo Glibert (2017) descreve como primário o aumento da biomassa de algas e produção de toxinas através de seu metabolismo, e secundário a redução da penetração de luz no meio e diminuição do oxigênio dissolvido, além de perda de gramíneas submersas e possível morte de peixes, Libânio (2016) cita os mesmos efeitos secundários ao manancial.

Entre os sintomas da eutrofização Yamada-Ferraz *et al.* (2015) citam a alta disponibilidade de nutrientes oriundos da urbanização e agricultura e a acumulação excessiva de matéria orgânica. Von Sperling *et al.* (2008) considera a eutrofização de reservatórios de água como um dos problemas ambientais mais evidentes na gestão deste recurso. O autor classifica a entrada de nutrientes provenientes de fontes pontuais, como esgoto, e fontes difusas, como agricultura e outras atividades antropogênicas na bacia de drenagem

As florações de cianobactérias nas últimas duas décadas vêm aumentando, tal problemática está relacionada com o aumento de fósforo e nitrogênio na água, provenientes de fontes antropogênicas. Além de problemas estéticos aos sistemas aquáticos as florações podem representar problemas para o abastecimento de água potável, provocando incidência de gosto e odor mesmo pós tratamento, bem como bloqueio nos processos de filtração nas estações de tratamento de água (LI *et al.*, 2010). Bernardo (1995) também descreve a obstrução dos meios filtrantes, associando a este problema o aumento no consumo de água para operação do sistema em função da diminuição da carreira dos filtros (tempo de operação, entre lavagens) pela necessidade de lavagens mais frequentes.

O aumento das florações é observado com maior frequência em áreas de clima tropical, estimuladas pelas temperaturas elevadas. As florações de algas são eventos de acumulação e

multiplicação destes organismos que podem ocorrer por período que variam de algumas horas ao longo do dia, ou em casos mais acentuados durante vários meses. Tais florações alteram a aparência da água, como a cor, agregando aparência desagradável a esta (PÁDUA, 2006). Ao morrerem, as algas também podem provocar alterações de sabor e odor, seja pela lise da célula que irá liberar compostos odorosos, ou pela biomassa morta que poderá apoiar o desenvolvimento de outros microrganismos (ORTENBERG E TELSCH, 2003).

Sun *et al.* (2013) em seu estudo, fazem referência a ocorrências regulares de episódios de gosto e odor no rio Huangpu, maior fonte de água utilizada em Shanghai na China, onde relata aromas sépticos e de mofo, frequentemente relatado na água potável que provém deste rio, relacionados a presença de 2-metilisoborneol.

A geosmina (1,10-dimetil-trans-9 decalol) possui fórmula molecular $C_{12}H_{22}O$ e o 2-metilisoborneol, também conhecido pela sigla MIB, possui fórmula molecular $C_{11}H_{20}O$, suas fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 3, são dois exemplos de substâncias produzidas pelo metabolismo e degradação de cianobactérias. Um dos grandes inconvenientes destas duas substâncias é que mesmo em baixíssimas concentrações (4 a 20 $ng\ L^{-1}$) são percebidas pelos seres humanos (SRINIVASAN E SORIAL, 2011).

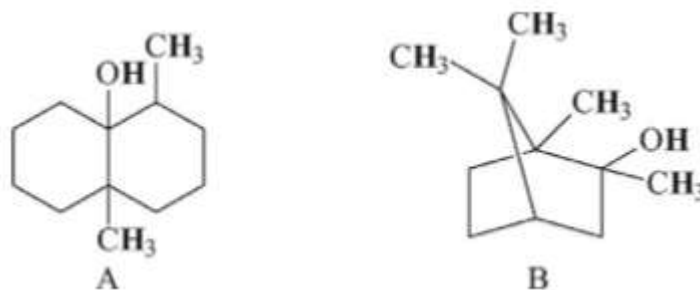


Figura 3- Estrutura química (A) Geosmina e (B) 2-Metisoborneol

Fonte: adaptado de Freitas *et al.* (2008)

Geosmina (GSM) e 2-metilisoborneol (MIB) são considerados os dois compostos produzidos por cianobactérias mais comumente encontrado em águas de abastecimento para consumo humano, relacionadas a problemas de gosto e odor em água de abastecimento, uma das principais reclamações no setor (LI *et al.*, 2012), estando associadas a gosto e odores terrosos e de mofo (WATSON *et al.*, 2016). Além de serem encontrados em água superficiais, também estão presentes em tecidos de peixes e alimentos. As concentrações destes metabólitos encontradas em peixes, não apresentaram nenhuma toxicidade para os peixes e para os seres

humanos em decorrência do consumo destes (SRINIVASAN E SORIAL, 2011; FOTIOU *et al.*, 2014) Também podem estar presentes em águas residuárias, como apresentado por Srinivasan e Sorial (2011), que citam a presença destas no tratamento secundário de fábrica de celulose e papel.

Srinivasan e Sorial (2011) relatam que a presença de MIB e GSM não estão correlacionadas com a presença de microtoxinas produzidas por cianobactérias, às quais em concentrações muito baixas podem provocar danos à saúde dos consumidores.

Segundo Watson *et al.* (2016) estas substâncias (MIB e GSM) são consideradas extremamente estáveis, resistentes tanto a degradação natural, quanto ao aquecimento. Srinivasan e Sorial (2011) em seu artigo apresentam também a alta estabilidade e resistência a degradação natural, ao aquecimento e aos processos convencionais de tratamento de água para consumo (WATSON *et al.*, 2016).

Em seu estudo no reservatório Yanghe na China, Li *et al.* (2010) realizaram o monitoramento de cianobactérias no período de floração. O acompanhamento de substâncias causadoras de odor determinou uma concentração de geosmina total em 7100 ng L^{-1} , destes 473 ng L^{-1} encontravam-se dissolvidos em água. Tais valores foram associados com o período de densidade máxima de *Anabaena spiroides*.

As concentrações de compostos causadores de gosto e odor em água potável, em geral não são reguladas na maioria dos países (PARK *et al.*, 2017). Na legislação em vigor no Brasil não existe especificação quanto aos limites de controle para MIB e GSM, por não estarem associadas a problemas de saúde (SRINIVASAN E SORIAL, 2011). Jo *et al.* (2011) relatam que na Coreia foram estabelecidos limites de controle para estes metabólitos de 10 ng L^{-1} , embora não seja realizado por efeitos de saúde, apenas por padrões estéticos, já no Japão, são considerados como padrões secundários. MIB e GSM são conhecidos como os principais metabólitos causadores de gosto e odor proveniente de cianobactérias, além destes, outros microrganismos como bactérias filamentosas e actinomicetos são apontadas como produtoras de GSM e MIB. Estes organismos produzem e liberam tais substâncias durante o seu crescimento, sendo tal processo influenciado pela etapa de desenvolvimento do organismo produtor e por fatores ambientais, sendo relatado por alguns autores que as maiores concentrações são liberadas durante a morte da célula.

A GSM e MIB são produzidas por uma variedade de cianobactérias terrestres bentônicas/planctônicas. Nas cianobactérias a GSM intracelular encontra-se parte dissolvida no citosol, e mais predominantemente ligada a membrana proteica, esta última, muito mais difícil de ser extraída, sendo necessário a utilização de um solvente polar. A produção extracelular,

varia de acordo com a espécie, o ciclo de crescimento e interações com o meio (WATSON *et al.*, 2016).

Os actinomicetos são um grupo de bactérias comumente encontrados nos solos, onde desempenham importantes funções para a sistemática e interação com as raízes das plantas. Não há consenso em relação a sua adaptação em ambientes aquáticos, apesar de serem encontrados tanto em águas doces quanto salgadas, evidências têm indicado que os actinomicetos possam estar ativos em substratos submersos. Além disso há duas hipóteses sobre a sistemática de produção de compostos orgânicos voláteis em ambientes aquáticos, acredita-se que possam ser produzidos em ambientes terrestres e carreados à água ou então, possam crescer ativamente em ambientes aquáticos onde produziriam tais substâncias (ZAITLIN E WATSON, 2006).

Os actinomicetos são um grupo de bactérias filamentosas unicelulares produtoras de esporos, formam uma rede ramificada de filamentos, conhecidos a bastante tempo por produzir substâncias geradoras de gosto e odor entre elas MIB e GSM, ocorrendo tanto em lagos, reservatórios e rios, onde a produção de GSM foi identificada na coluna de água e de MIB mais frequentemente nos sedimentos. Nem todos os gêneros de bactérias deste grupo são causadoras de gosto e odor, sendo o principal envolvido nesta problemática o *Streptomyces*. (ORTENBERG E TELSCH, 2003).

As cianobactérias estão mais comumente associadas a episódios de gosto e odor. Este grupo de microrganismos são mais propensos ao desenvolvimento em lagos, rios e reservatórios que apresentem condições adequadas para tal (ORTENBERG E TELSCH, 2003). Além da disponibilidade de nutrientes seu desenvolvimento é favorecido por altas temperaturas, intensa radiação solar, e pH elevado, possuem também uma estrutura que possibilita ajustar sua posição na coluna de água chamada de vacuolas de gás, além disso formam células dormentes para superar períodos adversos (PADEDDA *et al.*, 2017). Von Sperling *et al.* (2008) relatam a importância das vacuolas de gás, as quais evitam danos leves em ambientes de alta iluminação, como lagos tropicais, e facilitam o acesso à luz em água turva ou de baixa clareza, além disso a maioria dos microrganismos deste grupo têm taxas de crescimento máximas em temperaturas superiores a 25 ° C, sendo assim são favorecidas por temperaturas mais elevadas, incluindo aqui a tendência do aquecimento global.

O desenvolvimento de cianobactérias é favorecido pela disponibilidade de nutrientes, altas temperaturas, radiação solar intensa, pH elevado e coluna de água estável (PADEDDA *et al.*, 2017). Zaitlin e Watson (2006) citam um estudo sobre a variação da concentração da

disponibilidade de nutrientes, onde o aumento da concentração de fósforo no meio provocou aumento na produção de geosmina per capita e biomassa total.

Os gêneros de cianobactérias normalmente associados a episódios de gosto e odor em ambientes aquáticos são *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Aphanizomenon* e *Phormidium*. Porém nem todos os gêneros associados são capazes de produzir ambas substâncias, alguns podem produzir apenas uma delas, característica que pode estar relacionada com a estirpe (ORTENBERG E TELSCH, 2003). Su *et al.* (2013) relatam o gênero *Anabaena* como sendo o principal produtor de geosmina em episódios de gosto e odor em águas.

4.2 Legislação Brasileira relacionada a águas de abastecimento e efluentes

A legislação em vigo no Brasil que estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano, bem como defini seus padrões de potabilidade é a Portaria de Consolidação nº 5, que entrou em vigor em 28 de setembro de 2017, no ato a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde, datada de 12 de dezembro de 2011 foi revogada.

Nesta portaria são determinadas diretrizes para o tratamento de água para consumo humano, padrões de potabilidade exigidos para águas de abastecimento público, além das frequências de monitoramento. Na qual são abordados parâmetros de controle para apenas dois metabólitos de cianobactérias, as microcistinas com limite de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e a saxitoxinas com limite de $3,0 \mu\text{g}$ equivalente STX L^{-1} . A legislação estabelece ainda que o monitoramento de cianotoxinas seja realizado com frequência semanal em águas superficiais, quando o número de cianobactérias for superior a 20.000 células/mL (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

Com relação ao monitoramento da presença de cianobactérias no manancial a portaria estabelece para densidade menor ou igual a 10.000 células/mL monitoramento com frequência mensal, quando este monitoramento apresentar contagem superior a 10.000 células/mL, estabelece que se mantenha com frequência semanal (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

Em se tratando de efluentes a resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 13 de maio de 2011 estabelece os padrões e limites para o lançamento de efluentes e esgoto sanitário. “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)” (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

As diretrizes e padrões exigidos de lançamento para efluentes e esgoto sanitário são estabelecidos nesta resolução, porém as águas residuárias provenientes de atividades agrícolas especificamente não são contempladas por nenhuma legislação existente no país. É importante

ressaltar os parâmetros de lançamento para os nutrientes fósforo e nitrogênio, sendo estes de fundamental importância para o desenvolvimento da eutrofização. Os limites de lançamento para nitrogênio amoniacal total proveniente de qualquer fonte poluidora corresponde a 20 mg L⁻¹ N, já para efluentes proveniente de esgotamento sanitário não é exigido o controle deste parâmetro.

Quanto ao fósforo a legislação estabelece a seguinte redação:

Art. 17. O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

4.3 Processos convencionais de tratamento de águas

Água pura está relacionada a um líquido insípido, inodoro e incolor. A alteração de algum destes aspectos deve ser um sinal de alerta para consumidores e empresas de saneamento (ORTENBERG E TELSCH, 2003).

Ao se escolher uma fonte de abastecimento deve-se considerar este como um ecossistema vivo e que suas características podem variar não apenas sazonalmente, mas também durante o período de utilização (BERNARDO, 1993). A qualidade da água bruta do manancial está diretamente relacionada com as características da bacia hidrográfica, como clima, hidrologia, geologia, uso e ocupação das terras entre outros (BERNARDO, 1995). A escolha dos processos e etapas de tratamento deve ser realizada, considerando a qualidade da água bruta e suas variações sazonais (GRAY, 2005). Dentre as etapas convencionalmente utilizadas no tratamento de água tem-se a coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (ZOSCHKE *et al.*, 2012).

A coagulação e floculação são em geral as etapas iniciais de clarificação e remoção de impurezas da água, são empregadas para remoção de partículas em suspensão na forma coloidal (MA *et al.*, 2017). A coagulação consiste na adição de substâncias coagulantes como sais de metais trivalentes ou espécies polimerizadas à água bruta com o objetivo de formar partículas ou agregados com as impurezas a serem removidas (RICHTER E NETTO, 1991; WATANABE, 2017), e é convencionalmente aplicada para a remoção de turbidez, cor e partículas em suspensão. Esse fenômeno de aglomeração inclui mecanismos como neutralização de cargas, adsorção, aprisionamento e complexação com íons metálicos proveniente do sal utilizado como coagulante, formando agregados insolúveis. Na prática, esta etapa ocorre pela adição de um

coagulante (sais de ferro ou alumínio) que em solução irão se dissociar e íons metálicos trivalentes formarão complexos altamente reativos com coloides de cargas negativas (SILLANPAA *et al.*, 2018).

A eficiência da etapa de coagulação é bastante variável, uma vez que a matéria orgânica presente é variável de um manancial para outro, e até no mesmo manancial, devido a variações sazonais. Alguns parâmetros que afetam a eficiência da coagulação são: o tipo de agente coagulante e a dosagem aplicada, o pH, as condições de mistura, temperatura, o tamanho das partículas a serem removidas e sua hidrofobicidade, a presença de bicarbonatos, cloretos e sulfatos (SILLANPAA *et al.*, 2018). Na etapa seguinte de floculação ocorre colisões entre as partículas formadas que tendem a se aglomerar, através de colisões entre as partículas primárias, partículas primárias e flocos e entre flocos aumentando assim de tamanho e peso (RICHTER E NETTO, 1991; WATANABE, 2017).

A etapa de decantação é utilizada para a remoção dos aglomerados de partículas formadas nas etapas anteriores (coagulação e floculação). Utiliza-se de forças gravitacionais para a separação das partículas, que devem ter densidade superior à da água e assim sedimentar nos tanques de decantação, as partículas que tiverem densidade menor ou próxima à da água deverão ser removidas na etapa seguinte de filtração (RICHTER E NETTO, 1991; LIBÂNIO, 2016). Nesta etapa, apenas sólidos finos e materiais solúveis devem estar presentes na água (GRAY, 2005). A filtração é um processo que envolve fenômenos químicos, físicos e às vezes biológicos com o objetivo de remover impurezas da água por meio de sua percolação através de um meio poroso e inerte (RICHTER E NETTO, 1991). A principal função é a remoção de turbidez e cor, que podem vir a diminuir a eficiência da etapa de desinfecção (LIBÂNIO, 2016).

A etapa seguinte, de desinfecção tem por finalidade a destruição de microrganismos patogênicos como bactérias, protozoários, vermes e vírus, o agente de desinfecção mais utilizado na purificação da água é o cloro (RICHTER E NETTO, 1991). A desinfecção não promove a esterilização da água, mas sim a diminuição da presença de microrganismos até uma concentração em níveis aceitáveis. O cloro possui um efeito residual duradouro, tornando a desinfecção segura também durante a distribuição, evitando recontaminações, diferentemente do ozônio e radiação UV, que não possuem efeito residual (GRAY, 2005). O cloro por muitas vezes é utilizado na etapa inicial de tratamento, chamada de pré-cloração.

Ao longo dos anos, a característica das águas dos mananciais vem sofrendo alterações significativas, Zanacic *et al.* (2016) consideram que um único projeto de estação de tratamento de água não produz resultado de tratamento idêntico mesmo que em fontes de água de superfície de origem similar e avalia ainda que se as diferenças são levadas em consideração na escolha

das etapas de projeto e aplicação em estações de tratamento podem haver conquistas significativas em termos de redução de custos, redução da frustração dos operadores envolvidos no processo e da comunidade abastecida, além de diminuição na probabilidade de infrações. Srinivasan e Sorial (2011) também relatam a necessidade de investir em etapas de tratamento que se adequem a necessidade específicas determinadas em função da características águas recebidas, que sofrem variações sazonais.

4.4 Tratamento para águas contendo agentes eutrofizantes

O tratamento convencional promove a remoção de cerca de 20-30% da matéria orgânica natural presente na água, porém a quantidade de matéria orgânica dissolvida tem aumentado e, para remover esta quantidade elevada de matéria orgânica é necessária a aplicação de doses maiores de substâncias coagulantes, que podem ser sais de ferro ou alumínio, porém, ainda deve-se considerar que estes são mais eficientes na remoção de matérias orgânica com maior peso molecular, deixando na água tratada principalmente substâncias hidrofílicas (KOROTTA-GAMAGE E SATHASIVAN, 2017).

A presença de algas e cianobactérias podem promover o aumento do consumo de produtos químicos, a redução da sedimentabilidade dos flocos na etapa de decantação e interferir na carreira média dos filtros (LIBÂNIO, 2016).

As etapas convencionais de tratamento de água apesar de muito eficientes na clarificação e remoção de muitas impurezas não conseguem garantir a eliminação de substâncias causadoras de gosto e odor (ZOSCHKE *et al.*, 2012), o que é relatado por Zamyadi *et al.* (2015), que descreve a remoção de GSM e MIB extracelular inferior a 20%. De acordo com Sun *et al.* (2013), gosto e odores indesejáveis são os maiores problemas de qualidade referente à água tratada. Zaitlin e Watson (2006) relatam que reclamações relacionadas a gosto e odor de terra e mofo são a segunda causa mais frequente entre os consumidores de serviços de abastecimento de água pública. O sabor e o odor estão intimamente ligados. Substâncias inorgânicas podem produzir gosto sem alterar o odor, enquanto as substâncias orgânicas podem promover a alteração de ambos, este segundo são os mais reconhecidos (RICHTER E NETTO, 1991).

Os efeitos da eutrofização no manancial irão refletir diretamente na estação de tratamento, Libânio (2016) considera que o aumento dos compostos orgânicos dissolvido e de particulados acarretará na formação de flocos com menor taxa de sedimentação, necessitando

a aplicação de doses maiores de coagulantes e dificuldade de definição do pH nesta etapa. Já o aumento na amplitude de variação do pH provoca a diminuição da carreira média dos filtros, necessitando de lavagens mais frequentes e maior consumo de água no processo de tratamento. A diminuição do oxigênio dissolvido irá favorecer a mineralização anaeróbia/anóxica da matéria orgânica na interface água/sedimento, promovendo a liberação de H_2S , CH_4 , NH_4^+ , CO_2 além de formas solúveis de P, Fe e Mn, afetando a demanda de cloro e a possibilidade de formação de biofilmes além do aumento da deposição de ferro e manganês na rede de distribuição,

Com o intuito de resolver tal problemática as empresas de saneamento têm investido em processos de adsorção de tais substâncias, através da aplicação de carvão ativado, que possui estrutura altamente porosa, na qual os contaminantes podem ser aderidos. Porém a quantidade de carvão necessária para realizar a adsorção de uma substância específica pode ser muito maior em tratamento de água, pois junto com a molécula de interesse estão presentes outras que também serão adsorvidas, e ainda se possuírem maior afinidade com o adsorvente serão preferencialmente adsorvidas. A matéria orgânica presente na água é um destes interferentes, pois diminui a capacidade de adsorção de micro contaminantes, como MIB e GSM, assim como o pH está relacionado a eficiência deste método (SRINIVASAN E SORIAL, 2011), (PÁDUA, 2006). Sengul *et al.* (2018) citam que a quantidade de carvão ativado necessário para remoção eficiente de toxinas pode ser elevada, e considera ainda o tempo de reação como sendo um fator determinante. De acordo com Korotta-Gamage e Sathasivan (2017), o processo de adsorção do carvão ativado está relacionado principalmente com a estrutura dos poros, a área superficial e a química da superfície, podendo ser utilizado sob a forma de carvão ativado granular e carvão ativado em pó.

O carvão ativado granular é considerado uma das melhores tecnologias para remoção de matéria orgânica natural e outros poluentes aquáticos (BHATNAGAR E SILLANPAA, 2017). De acordo com Uyak *et al.* (2007) o carvão ativado é utilizado tanto para a remoção de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, como para substâncias causadoras de gosto e odor em água bruta, além de um eficiente adsorvente de subprodutos de desinfecção, e consideram ainda que sua utilização durante a coagulação pode auxiliar na remoção destes últimos. Em um estudo desenvolvido por Tomaszewska *et al.* (2004) foi avaliado a utilização de carvão ativado associado com a etapa de coagulação, no qual os autores concluíram que a adição de carvão ativado melhora a remoção de substâncias presentes na água, e quando a adição é precedida a etapa de coagulação obtêm-se melhores resultados.

A matéria orgânica natural presente na água em concentrações de 3-10 mg L⁻¹ reduz de forma significativa a capacidade de adsorção de MIB e GSM pela adsorção por carvão ativado. A concentração de matéria orgânica natural em águas naturais são muito superiores a de MIB e GSM (geralmente concentrações em escala de mg L⁻¹ para a matéria orgânica enquanto MIB e GSM encontram-se em escala de ng L⁻¹), assim grande parte do carvão ativado aplicado no processo de tratamento não é utilizado para a remoção destes metabólitos (SRINIVASAN E SORIAL, 2011).

A eficiência na remoção de contaminantes emergentes com a utilização de carvão ativado é citada por Rodriguez-Narvaez *et al.* (2017), onde relata a eficiência de remoção de até 90% para algumas substâncias, mas alerta quanto à seletividade, pois algumas substâncias atingem este percentual de remoção logo ao início do reação, enquanto outras necessitam de tempo mais elevado para atingirem valores percentuais tão consideráveis. A matéria prima utilizada para a fabricação do carvão irá influenciar na capacidade de remoção das substâncias, pois as propriedades superficiais e sítios ativos terão diferentes características. A remoção de GSM e MIB é considerada como pouco eficiente pela aplicação de carvão ativado de acordo com Yao *et al.* (2017), o que segundo os autores, requer a aplicação de doses muito elevadas, muitas vezes acima da capacidade de suporte das estações de tratamento.

Quando se trata de carvão ativado em meios filtrantes, a principal limitação relacionada ao carvão ativado é o tempo, isso porque com o passar do tempo a capacidade de adsorção do carvão ativado diminui, pois tende a ocorrer competição aos locais de adsorção entre os compostos orgânicos dissolvidos e os poluentes, além disso os poluentes podem formar complexos com o carvão ativado, alterando suas propriedades físicas, químicas e de transporte, podendo diminuir a eficiência de 50% para 10% após 100 dias de operação (KOROTTA-GAMAGE E SATHASIVAN, 2017).

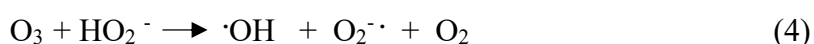
4.4.1 Aplicação de ozônio como agente oxidante em processos de tratamento

O ozônio é um gás, produzido quando moléculas de oxigênio se dissociam, formando oxigênios atômicos que reagem com moléculas de oxigênio formando O₃. Este tem a capacidade de oxidar diversas substâncias e contaminantes em baixas concentrações. Pode ser gerado por meio de eletrólise, reações fotoquímicas ou radioquímicas produzidas por descargas elétricas. Na natureza o ozônio é produzido pela radiação ultravioleta na estratosfera ou descargas elétricas durante tempestades. Em temperatura ambiente apresenta coloração azul e odor característico (METCALF E EDDY, 2016).

Dentre as características deste gás é importante ressaltar a instabilidade, aproximadamente 3 segundos, de acordo com Almeida et al. (2004), o que faz necessário sua produção *in situ*. A geração do ozônio por descargas elétricas é o método mais utilizado em ozonizadores comerciais e ocorre pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos que sofrem uma elevada diferença de potencial, conforme Equações 1 e 2.



O ozônio pode atuar na degradação de compostos por mecanismo direto ou indireto. Quando a molécula de ozônio reagir diretamente por ataque eletrolítico a átomos com densidade de carga negativa ou a instaurações tem-se o chamado mecanismo direto, predominantemente em meio ácido, já a produção dos radicais hidroxila podem ocorrerem em meio alcalino ou por irradiação do ozônio, classificado neste caso como indireto, sendo assim o processo não é seletivo (ALMEIDA *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2009), como pode ser observado nas Equações 3 e 4, que demonstra o mecanismo de formação dos radicais hidroxila com o aumento do pH do meio. A reação direta tende a ser lenta e seletiva e geralmente ligada a condições ácidas (YUAN *et al.*, 2013).



Na ozonólise, mecanismo direto, o ozônio ataca preferencialmente duplas ligações, um exemplo de aplicação deste processo é a destruição dos grupos cromóforos (duplas ligações entre N) de moléculas de corante presentes em efluentes têxteis, promovendo a descoloração deste (DEWIL *et al.*, 2017).

O ozônio pode reagir com diversas substâncias presentes na água, pois apresenta elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ eV}$), em condições específicas o ozônio promove a formação dos radicais hidroxila (OH^\cdot) que são considerados oxidantes altamente poderoso e não seletivos (YAO *et al.*, 2017), este radical apresenta potencial padrão de oxidação ($E^0 = 3,06 \text{ eV}$) superior aos demais oxidantes convencionais (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A oxidação pelo ozônio é influenciada por diversos fatores, entra eles o pH, isso porque os átomos de oxigênio do ozônio possuem grande afinidade por elétrons e prótons, o que explica

também seu alto poder de oxidação, com o aumento do pH a taxa de decomposição do ozônio também aumenta, resultando em maior reatividade, sendo assim a taxa de absorção de ozônio em meio alcalino é melhor que em meio ácido (YUAN *et al.*, 2013).

O ozônio pode ser aplicado em tratamento de água tanto como oxidante como para promover a desinfecção, neste segundo ocorreria diretamente pela molécula O₃, sem a ação do radical hidroxila (MEUNIER *et al.*, 2006). Como desinfetante consegue promover a destruição de resistentes patógenos (JASIME SATHTHASIVAM, 2017). A eficiência do radical hidroxila pode ser melhorada quando em combinação com radiação ultravioleta (UV), por exemplo, chamado então de processos oxidativos avançados (POA) (MELO *et al.*, 2009).

Miao e Tao (2009) descrevem algumas vantagens da utilização do ozônio em tratamento de água entre eles o fato deste ser um processo destrutivo que em comparação com o cloro promove geração menos prejudicial de subprodutos, a possibilidade de oxidar contaminantes em curto espaço de tempo quando comparado com outros oxidantes.

4.4.2 Aplicação de radiação UV como agente oxidante em processos de tratamento

A radiação ultravioleta (UV) corresponde ao comprimento de onda entre 1-380 nm, dividindo-se em UV-A, entre 380 e 315 nm, UV-B, entre 315- 280 nm, UV-C, entre 280 e 200 nm, vácuo-UV (VUV), entre 200 e 100 nm e UV extremo, de 100 a 1 nm. Lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (1 Pa) são as fontes de radiação mais comumente utilizadas, com eficiência de 25-45% na faixa de comprimento emitida (ZOSCHKE *et al.*, 2014).

A utilização de radiação UV baseia-se na fotólise para promover a degradação, consiste na quebra da molécula alvo pela exposição e absorção de fótons provenientes de uma fonte luminosa. A reação ocorre pela absorção de fótons que promovem a instabilidade dos elétrons das órbitas externas (METCALF E EDDY, 2016).

A luz UV, assim como o ozônio também apresenta propriedades desinfetantes, tem a capacidade de inativar muitos agentes patogênicos humanos, além disso, há relatos que mesmo aplicando doses necessárias para desinfecção, a radiação UV, pode induzir uma transformação de substâncias presentes na água, como matéria orgânica e micropoluentes (MEUNIER *et al.*, 2006). De acordo com Jo *et al.* (2011) a radiação UV de baixa intensidade pode ser utilizada para a desinfecção em sistemas de tratamento de água, e as de alta intensidade pode ser utilizada simultaneamente para desinfecção e oxidação de substâncias odorantes. A lâmpada germicida emite radiação no comprimento de onda de 254 nm, sendo considerada como a mais importante e apresenta intensidade de emissão de 100% (ZOSCHKE *et al.*, 2014).

A água, por exemplo, absorve fortemente em comprimento de onda inferiores a 190 nm, assim a irradiação é absorvida em uma camada superficial ao redor da lâmpada (KUTSCHERA *et al.*, 2009). Já a maioria dos contaminantes orgânicos absorve energia na faixa do UV-C (HERINGA *et al.*, 2011), assim a utilização de fontes de radiação com comprimentos de onda diferentes de 190 nm para a remoção de contaminantes orgânicos, não seria influenciada pela água.

A fotólise direta é um processo dependente da capacidade dos compostos absorverem a luz emitida. A fotólise sozinha pode apresentar a capacidade de alterar as propriedades químicas e biológicas da matéria orgânica natural, porém para isso pode ser necessário doses muito elevadas. A utilização de radiação UV (254 nm) juntamente com H₂O₂, por exemplo, promove a formação do radical hidroxila. Esse método apresentou potencial elevado para a degradação de matéria orgânica natural, quando comparado com luz UV unicamente (MATILAINEN E SILLANPAA, 2010).

4.4.3 Aplicação O₃/UV como agente oxidante em processos de tratamento

Os POA apresentam um grande potencial para o tratamento de diferentes fontes de água para abastecimento e águas residuárias, e tem por objetivo oxidar total ou parcialmente os contaminantes orgânicos, a oxidação de um contaminante específico, ou a remoção de patógenos (AUDENAERT *et al.*, 2010). Os POA que envolvem O₃ e radiação UV são também denominados de fotólise do ozônio e a utilização em conjunto destes leva a formação de diversas espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila (ZOSCHKE *et al.*, 2012).

Os POA provaram ter alta eficiência, Ltaïef *et al.* (2017) apresentaram como vantagens a versatilidade, eficiência energética, a facilidade de automação, e a segurança, por operar em condições suaves com uso limitado de produtos químicos. Já Dewil *et al.* (2017) propõem que os POA não devem ser considerados como métodos de tratamento exclusivos, devendo ser forçados a se tornarem seletivos, ou seja, serem utilizados para degradação de substâncias específicas, ou micronutrientes, em etapas específicas do tratamento, diminuindo assim o desperdício.

4.5 Lago Dourado

O Lago Dourado localiza-se na cidade de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, consiste em uma barragem de acumulação de água abrangendo uma superfície de 119 hectares com capacidade prevista de armazenamento de 3,7 milhões de metros cúbicos, construído com o objetivo de sanar as dificuldades hídricas enfrentadas em períodos de escassez (WENZEL, 2012), sendo a principal solução adotada para gerenciar a escassez de água. Da mesma forma que aconteceu em Santa Cruz do Sul com a construção do Lago Dourado, Padedda *et al.* (2017) relatam o aumento no número de reservatórios no último século, principalmente em regiões áridas, e considera a eutrofização como sendo a questão ambiental mais importante em relação a reservatórios e outros ecossistemas aquáticos. O lago recebeu este nome, pois seu entorno apresenta a forma do peixe dourado (PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTA CRUZ DO SUL)

A captação de água para acumulação no lago é realizada no rio Pardinho através de uma barragem construída, no qual a tomada de água no barramento é constituída por um gradeamento para materiais grosseiros de 10 cm seguido de uma grade de 2,5 cm de espaçamento entre barras objetivando impedir a passagem de matérias finos. No dique do lago foi idealizado um vertedouro de segurança para evitar transbordo e danos ao dique (WENZEL, 2012).

4.5.1 Tratamentos utilizados no Lago Dourado para controle da eutrofização

De acordo com Wenzel (2012), no ano de 2005, a região sofreu com longo período de estiagem, foi quando o lago começou a apresentar problemas com relação a proliferação de plantas aquáticas e algas, na época, as plantas aquáticas foram removidas pela concessionária de saneamento da cidade.

No ano de 2015 a empresa responsável pelo saneamento na cidade de Santa Cruz do Sul investiu na aplicação de um produto comercialmente denominado Phoslock[®], como uma alternativa de controle ao processo de eutrofização no Lago Dourado. O Phoslock[®] trata-se de uma argila de bentonite modificada com lantânio que atua através da remoção do fósforo presente na coluna de água, promovendo sua deposição no sedimento, interferindo também na interface água/sedimento para evitar a liberação anóxica do fósforo (MOOS *et al.*, 2014). De acordo com Spears *et al.* (2013) o produto pode aumentar a capacidade de retenção de fósforo no fundo do lago em uma forma de partícula inorgânica não disponível para o fitoplancton, sendo estável em condições redutoras e pH 5-9, condições estas comumente relatadas em lagos

eutróficos. A realização de tal tratamento no Lago Dourado é citada na reportagem apresentada no Anexo A, Figura A1, porém, maiores informações não são descritas na reportagem, na qual é relatado o excesso de chuvas e altas temperaturas como agentes ambientais que atrapalharam a eficiência do tratamento no Lago Dourado.

Ainda com relação a remoção de fósforo pela aplicação de Phoslock[®], Yamada-Ferraz *et al.* (2015) descrevem que após estabelecer sobre a superfície do sedimento, a argila modificada formará uma fina camada, em função de suas propriedades absorptivas, na qual poderá ligar-se continuamente com fósforo que será introduzido no manancial após a aplicação.

5 METODOLOGIA

5.1 Delineamento da pesquisa

O presente estudo foi desenvolvido em duas etapas. A primeira consiste na identificação e acompanhamento da presença das substâncias poluentes prioritários causadores de gosto e odor do estudo no Lago Dourado, manancial que abastece a cidade de Santa Cruz do Sul, RS, Brasil. E a segunda etapa na realização dos testes de degradação das amostras sintéticas para avaliar a eficiência quanto a utilizando dos agentes oxidantes UV, O₃ e O₃/UV, bem como cálculo da cinética de degradação dos compostos com os oxidantes empregados. O fluxograma na Figura 4 apresenta esquematicamente a metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho.

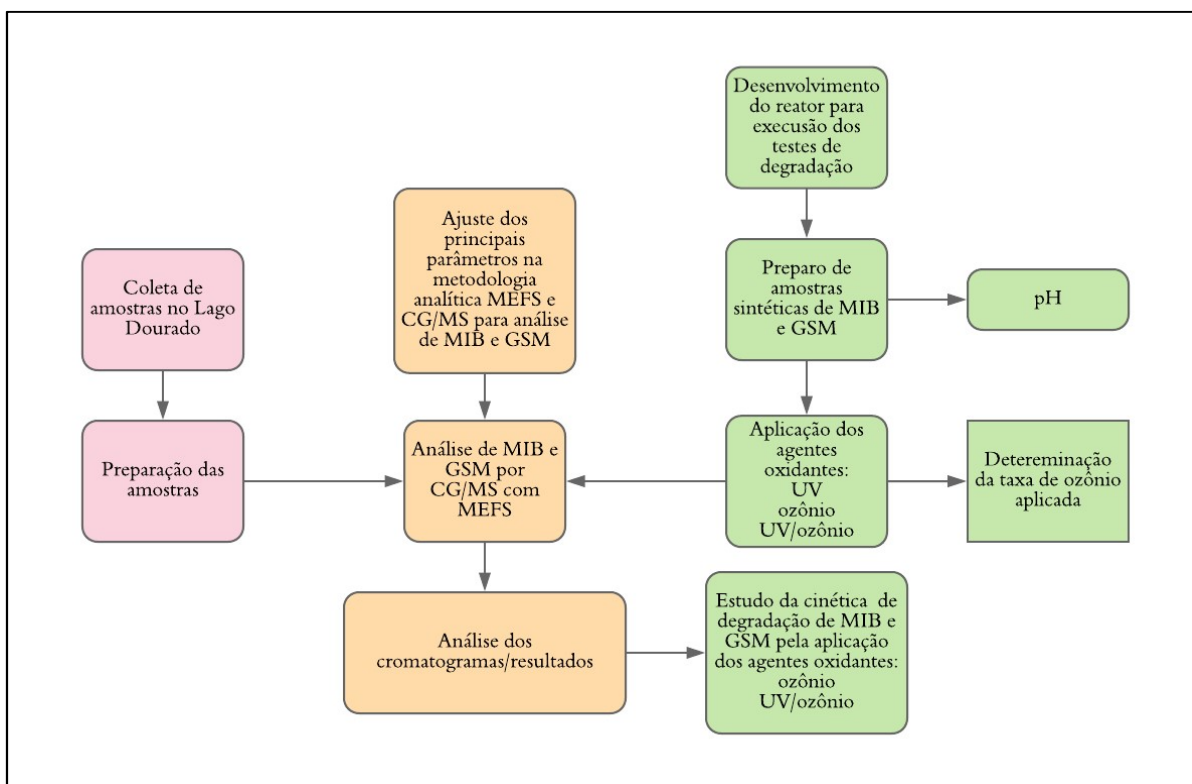


Figura 4- Fluxograma da metodologia utilizada

5.2 Materiais e Reagentes

Os padrões de 2-metilisoborneol e geosmina foram adquiridos de Sygma-Aldrich, com concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol, pureza $\geq 98,0\%$ e $\geq 97\%$ respectivamente, as soluções estoques preparadas com metanol adquirido de Merck com pureza $\geq 99,9\%$.

Para a extração dos analitos de interesse foram utilizadas as fibras de microextração em fase sólida (MEFS), estas consistem em uma fibra de sílica fundida revestida exteriormente com uma fase estacionária, sendo elas carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) e polidimetilsiloxano/dimetilbenzeno (PDMS/DVB) adquiridas de Sulpeco.

Para os estudos de tratamento de água foi utilizado lâmpada germicida UV-C Osram 254 nm, 11W, como fonte de radiação ultravioleta para os testes de degradação.

Para as extrações em MEFS utilizou-se cloreto de sódio P.A adquirido de Vetec.

Para os testes de degradação utilizando O_3 e O_3/UV utilizou-se tiosulfato de sódio pentahidratado P.A. adquirido de Vetec. Para a determinação da taxa de ozônio aplicada utilizou-se iodo, ácido sulfúrico P.A. adquirido de Nuclear, amido P.A. adquirido de Nuclear, carbonato de sódio P.A. adquirido de Synth, clorofórmio P.A. adquirido de Synth, iodeto de potássio P.A. adquirido de Vetec e iodato de potássio P.A. adquirido de Nuclear.

5.3 Monitoramento da presença de MIB e GSM no Lago Dourado

As coletas no Lago Dourado foram realizadas em seis diferentes pontos de amostragem distribuídos ao longo do perímetro do lago, conforme apresentado na Figura 5, foram realizadas na superfície próximo a margem, em embalagens de politereftalato de etileno (PET) de 500 mL, os frascos foram enxaguados no local e a primeira água era descartada. As amostras foram coletadas no início da manhã, entre 8 e 9 horas, ou final de tarde entre 18 e 19 horas, e preferencialmente analisadas imediatamente após a coleta, não sendo possível eram armazenadas sob refrigeração até a realização das análises o mais breve possível.

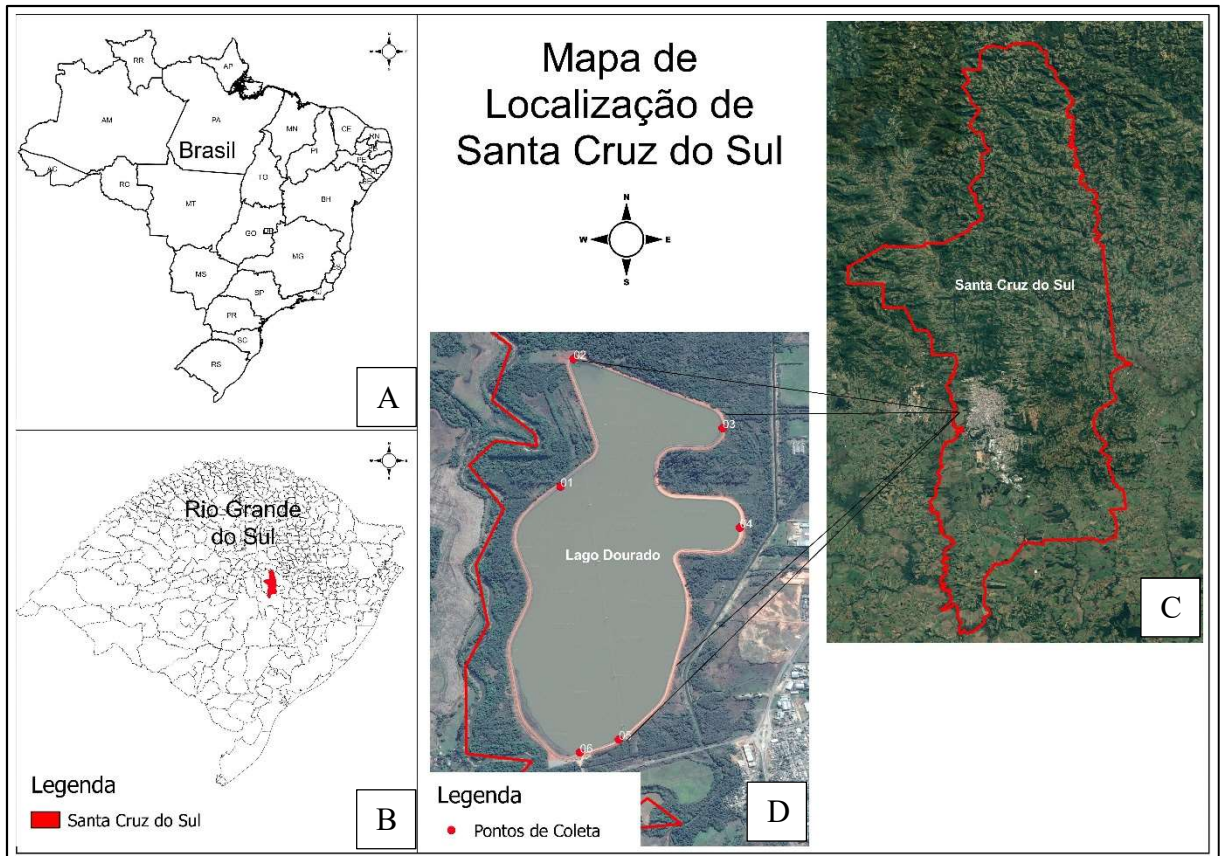


Figura 5- Mapa político do Brasil com divisão por estado (A), Localização da cidade de Santa Cruz do Sul no mapa do Rio Grande do Sul (B), Localização do Lago Dourado no município de Santa Cruz do Sul (C) e Identificação dos pontos de coleta no Lago Dourado para análise de MIB e GSM (D)

Os pontos de coleta foram escolhidos aleatoriamente, uma vez que o lago foi idealizado e construído no formato de um peixe Dourado, o que propicia locais onde a água encontra-se com menor fluxo (pontos 3 e 4), destacando ainda o ponto 2 onde tem-se a entrada de água proveniente do rio Pardinho, o ponto 5, onde é realizada a captação de água para o abastecimento da cidade, e o ponto 6, no qual em episódios de florações de algas observou-se maior acúmulo de biomassa, ainda o ponto 1 de coleta localiza-se no vertedor de segurança, as coordenadas geográficas dos pontos de coletas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Coordenadas geográficas dos pontos de monitoramento no Lago Dourado.

Ponto	Latitude	Longitude
1	-29,7180	-52,4616
2	-29,7121	-52,4610
3	-29,7153	-52,4541
4	-29,7199	-52,4533
5	-29,7297	-52,4589
6	-29,7303	-52,4607

As coletas foram realizadas em dias aleatórios e encontram-se na Tabela 2 com a identificação correspondente a cada mês de monitoramento, bem como o horário em que foram realizadas.

Tabela 2- Identificação dos dias e horários de execução das coletas referente aos meses de monitoramento.

	Mês/ano de coleta	Dia	Horário
	Janeiro/2017	10	8-9 h
Primeira etapa	Fevereiro/2017	21	8-9 h
	Março/2017	23	18-19 h
	Dezembro/2017	14	8 – 9 h
Segunda etapa	Janeiro/2018	10	18 – 19 h

5.4 Metodologia analítica

5.4.1 Microextração em Fase Sólida

Geosmina e 2-metilisobornol foram analisados pelo método de microextração em fase sólida (MEFS) no headspace e as condições de extração estão apresentadas na Tabela 3 e foram adaptados Saito *et al.* (2008), utilizou-se 10 mL de amostra, 3 g de cloreto de sódio.

Tabela 3- Parâmetros utilizados na extração MEFS

Parâmetro	
Temperatura de extração	70 °C
Agitação na extração	500 rpm
Tempo de extração	5 min
Exposição da fibra	10 min (10 seg sob agitação com intervalos de 5 seg)
Fibras	CAR/PDMS PDMS/DVB

5.4.2 Cromatografia Gasosa com detector de massas (CG/EM)

As análises de GSM e MIB foram realizadas em um cromatógrafo à gás com detector de massas (CG/EM) da marca Shimadzu e modelo QP 2010 Plus. A coluna capilar empregada nas análises cromatográficas de polidimetilsiloxano com 5% de fenila (ZB-5ms de 30m x 0,25 mm x 0,25µm). As condições de operação do cromatógrafo forma conforme a Tabela 4 e foram adaptadas de Saito *et al.* (2008) realizadas em modo varredura (SCAN) e monitoramento de íons selecionados (SIM) e os parâmetros empregado no detector de massas e fonte de ionização por elétrons estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4- Parâmetros utilizados no cromatógrafo a gás.

Parâmetro	
Temperatura injeção	260 °C
Injeção	Splitless
Temperatura coluna	70 °C por 1 min, aumentando 25 °C/min, até 260 °C e permanecendo por 3 min.
Fluxo de gás Hélio	1 mL/min

Tabela 5- Parâmetros utilizados no espectrômetro massas no modo ionização por elétrons.

Parâmetro	
Temperatura da fonte de íons	260 °C
Voltagem de ionização	70 eV
SCAN	35-500 m/z
Massa íon MIB (SIM)	95 m/z
Massa íon GSM (SIM)	112 m/z

5.4.2 Determinações das taxas de ozônio aplicadas nos processos de degradação

A determinação das taxas de ozônio empregadas foi realizada por espectrometria na região do visível após oxidação I_2/I^- . As solução de iodo (I_2) 0,1 mol L⁻¹ e iodeto de potássio (KI) 5% (m/v) foram padronizado de acordo com Morita e Assumpção (2007), e empregadas para preparação da curva padrão com concentrações 0, 10, 20 ,30 ,40 e 50 mg L⁻¹. O ozônio gerado no ozonizador foi então borbulhado por 20 segundos em um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de uma solução de KI 5% (m/v) e ácido bórico (H_3BO_3) 0,1 mol L⁻¹ e a leitura

da absorvância e quantificação por curva padrão foi realizada em Espectrofotômetro PRÓ-ANÁLISE V1100 em 420 nm. Na Equação 4 está apresentada a reação envolvida na quantificação do ozônio.



5.5 Testes de degradação com amostras sintéticas de GSM e MIB

Inicialmente os testes foram realizados aplicando-se radiação UV, O_3 e UV/ O_3 em triplicata, com tempo de reação de 45 minutos, sendo realizada coleta de uma alíquota de 10 mL de amostra a cada 15 minutos, sob agitação constante, foram avaliadas a aplicação de três diferentes taxas de ozônio ($5,28 \text{ mg L}^{-1}$; $10,54 \text{ mg L}^{-1}$ e $15,82 \text{ mg L}^{-1}$).

A reação de ozonização é encerrada, após o tempo de reação desejado pela aplicação de 0,242 g de tiosulfato de sódio pentahidratado obtendo concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 6 é apresentado um esquema representativo do sistema de ozonização e radiação UV empregados nos testes.

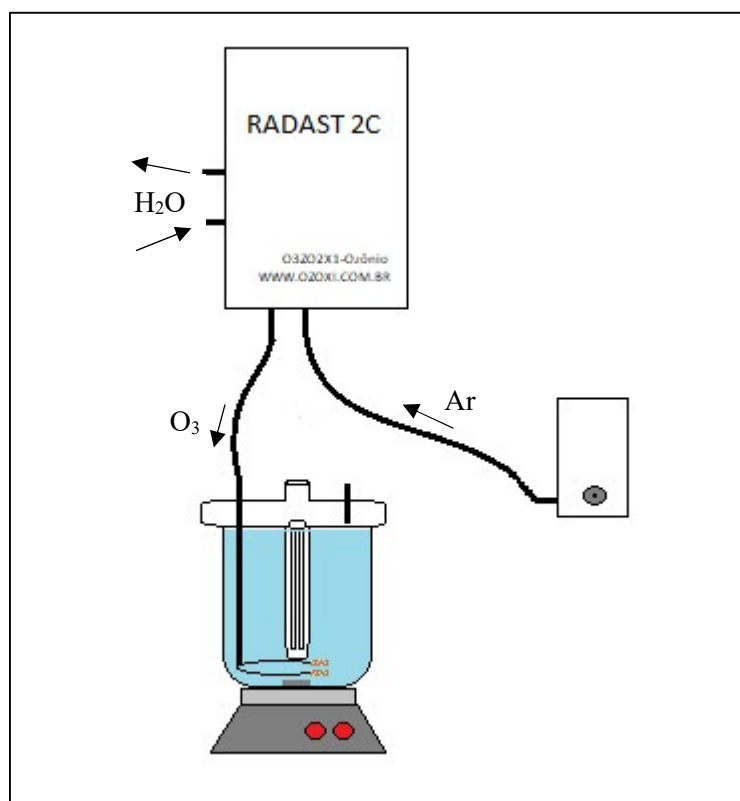


Figura 6- Representação do sistema utilizado nos testes de degradação, incluindo fluxo de ar, reator, ozonizador e agitação.

5.5.1 Configuração do Ozonizador

O ozonizador consiste em uma fonte de ozônio a ser utilizada durante o tratamento das amostras. Ele possui configurações que determinam a quantidade de O_3 , utilizado principalmente durante os testes de otimização do melhor método de tratamento, variando suas quantidades em 20, 40, 60, 80 e 100%.

O gerador de ozônio empregado (RADAST 2C) funciona com descarga elétrica, possuindo capacidade de geração de até $2000 \text{ mg } O_3 \text{ h}^{-1}$, alimentado com corrente de ar. Na Figura 7 é apresentado ozonizador utilizado nos testes de degradação.

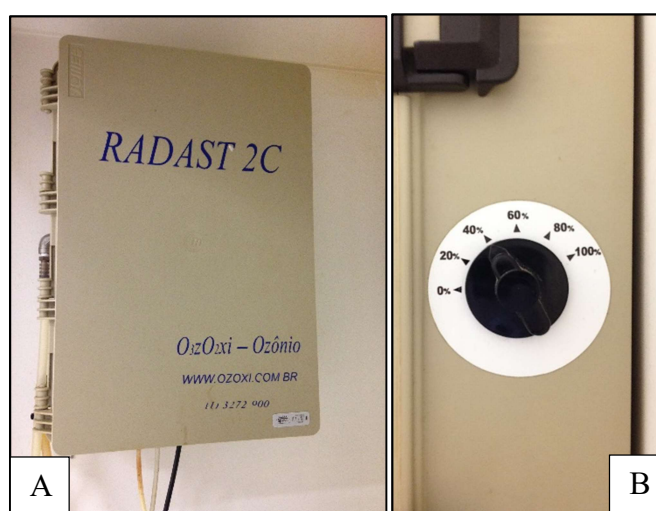


Figura 7- Ozonizador empregado nos testes de degradação (A). Seletor da quantidade de ozônio produzida (B).

5.5.2 Reator utilizado nos testes de degradação

O reator utilizado nos testes de degradação opera em batelada com capacidade de 5 litros. Foi projetado com um tubo de quartzo central removível para acoplar a lâmpada UV, já a distribuição de ozônio no reator ocorre por meio de um tubo de vibro que se divide em dois no fundo do reator, onde podem ser acopladas pedras porosas objetivando diminuir o tamanho das bolhas de ozônio. Na Figura 8, está apresentado o reator utilizado.

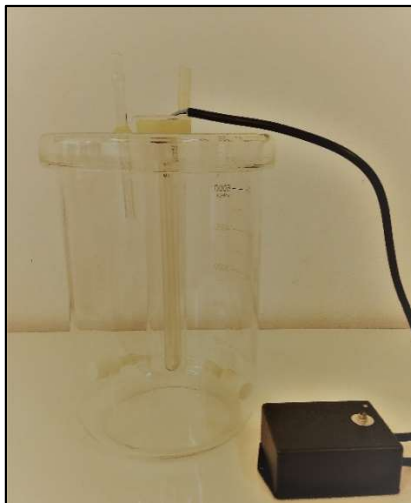
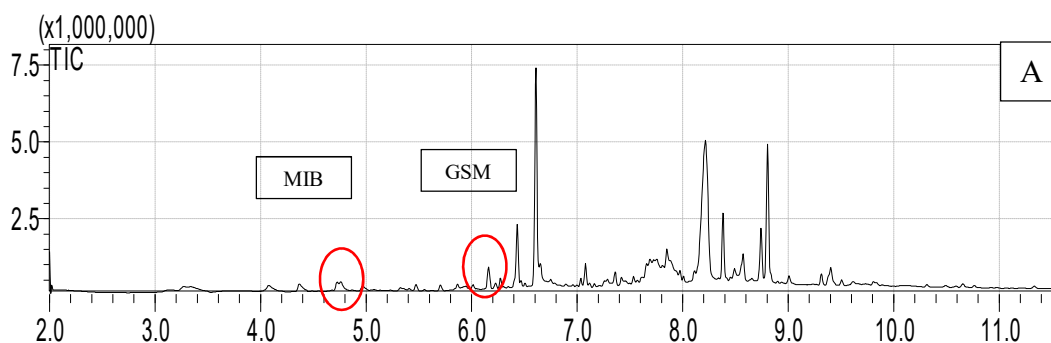


Figura 8- Reator utilizado nos testes de degradação

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Ajuste dos principais parâmetros cromatográficos de separação de GSM e MIB em água

Para quantificação de MIB e GSM, bem como acompanhamento da degradação e monitoramento do Lago Dourado foram determinados parâmetros analíticos de separação que garantem a determinação em CG/EM com as fibras CAR/PDMS e PDMS/DVB, na Figura 9 está apresentado os espectros dos padrões com concentração de 300 ng L^{-1} em modo SCAN e 1000 ng L^{-1} em modo SIM. Os picos foram identificados com tempo de aproximadamente 4,7 minutos para a formação do íon 95 (m/z) utilizado para determinação de MIB e aproximadamente 6,1 minutos para a formação do íon 112 (m/z) utilizado para determinação de GSM, os íons foram escolhidos com base no estudo de Saito *et al.* (2008).



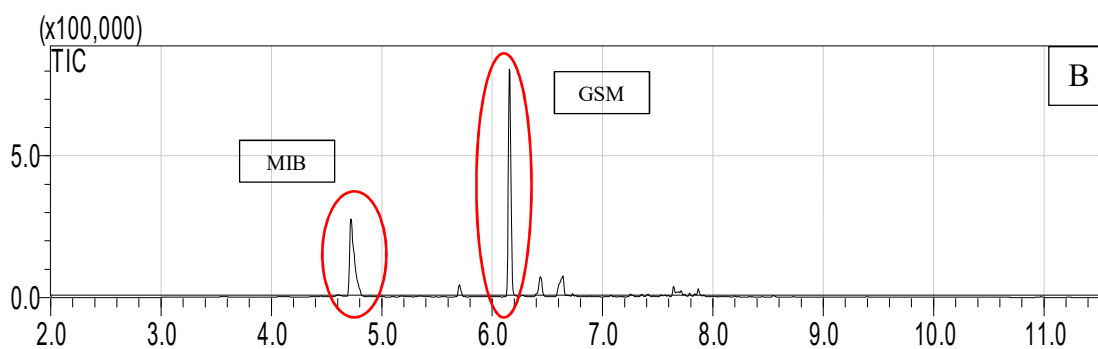
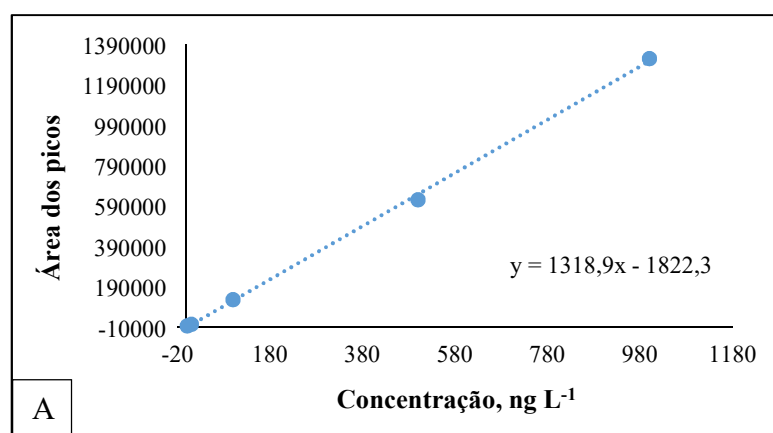


Figura 9- Identificação dos picos correspondentes aos íons de MIB e GSM utilizando padrões com concentração de 300 ng L^{-1} em SCAN (A) e concentração 1000 ng L^{-1} em modo SIM (B).

6.1.1 Curvas analíticas para quantificação de GSM e MIB

As curvas de quantificação preparadas com a fibra CAR/PDMS abrange 5 pontos com concentrações variáveis entre 1 e 1000 ng L^{-1} para a curva de GSM e de 0,1 e 500 ng L^{-1} para a curva de MIB, apresentando fator de correlação de 0,9993 para GSM com limite de quantificação de 1 ng L^{-1} e 0,9999 para MIB com limite de quantificação $0,1 \text{ ng L}^{-1}$, as curvas estão apresentadas na Figura 10. O limite de detecção encontrado para estes analitos nestas condições de análise foi de $0,01 \text{ ng L}^{-1}$.



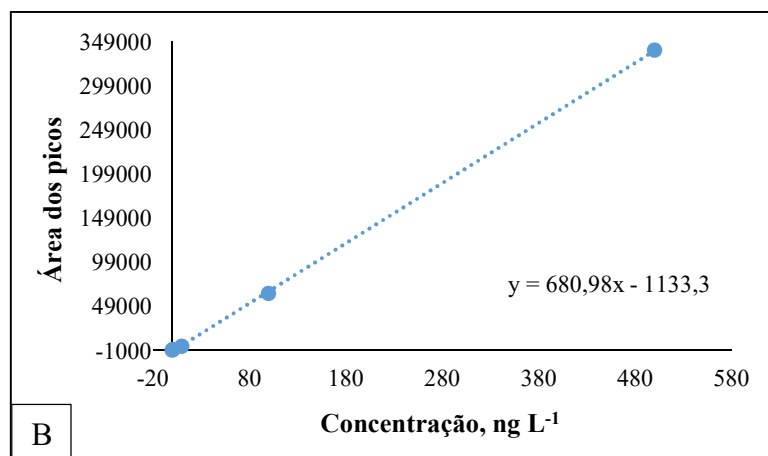
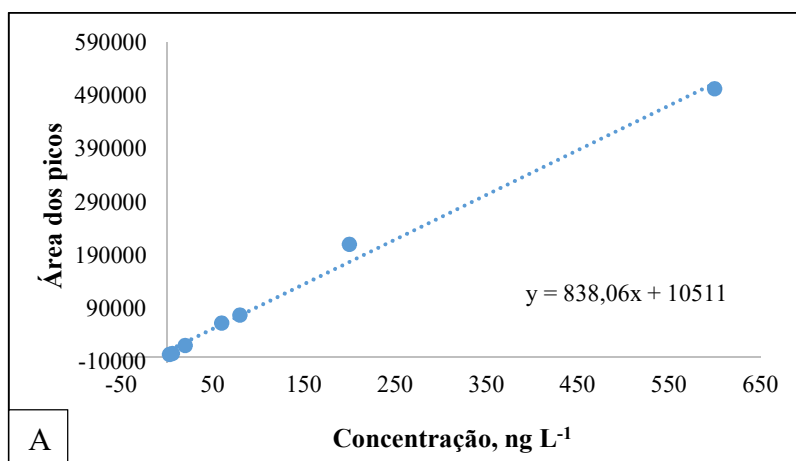


Figura 10- Curva analítica obtida para GSM (A) e MIB (B), utilizando MEFS com a fibra CAR/PDMS

As curvas de quantificação preparadas com a fibra PDMS/DVB abrangem 7 pontos com concentrações variáveis entre 3 e 600 ng L^{-1} apresentando fator de correlação de 0,9928 para GSM e 0,9993 para MIB, para ambos o limite de quantificação é de 3 ng L^{-1} , as curvas estão apresentadas nas Figura 11. O limite de detecção encontrado para estes analitos nestas condições de análise foi de 0,01 ng L^{-1} .



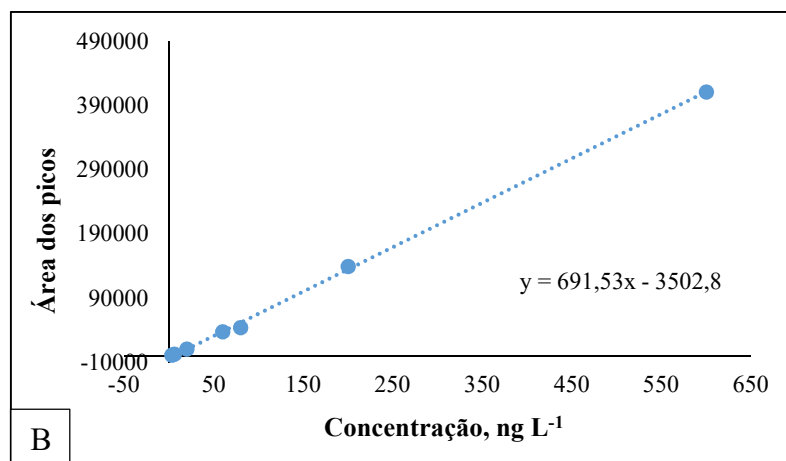


Figura 11- Curva analítica obtida para GSM (A) e MIB (B), utilizando MEFS com a fibra PDMS/DVB.

Muitos autores relatam o limiar de percepção como sendo um de seus grandes inconvenientes, determinando valores entre 4 a 20 ng L⁻¹ de acordo com Srinivasan e Sorial (2011) e 4 a 10 ng L⁻¹ de acordo com Watson *et al.* (2016). É importante ressaltar que na preparação das curva analíticas tomou-se o cuidado de abranger a menor concentração perceptível, sendo os pontos da curva com menores concentrações foram de 0,1 ng L⁻¹ para MIB e 1 ng L⁻¹ para GSM na curva preparada com a fibra CAR/PDMS utilizada para a quantificação das amostras na primeira etapa de monitoramento do Lago Dourado (janeiro, fevereiro e março/2017) e 3 ng L⁻¹ para MIB e GSM na curva preparada com a fibra PDMS/DVB utilizada para a quantificação das amostras coletadas na segunda etapa de monitoramento (dezembro/2017 e janeiro/2018), valores estes abaixo do limiar de percepção, sendo assim os pontos de monitoramento que apresentassem valores inferiores a este, para as substâncias em estudo, não seriam perceptíveis ao paladar e olfato.

A determinação do limite de detecção dos compostos MIB e GSM para a extração com as duas fibras utilizadas no trabalho obtiveram o mesmo limite, tal resultado nos indica que as duas fibras podem ser utilizadas para a extração destes compostos pois apresentam eficiência muito semelhante. Saito *et al.* (2008) relata que a fibra PDMS/DVB apresentou em seu estudo eficiência de extração superior, e avalia a fibra como sendo adequada para a extração de compostos com baixa polaridade.

6.2 Monitoramento de MIB e GSM nas águas do Lago Dourado

O monitoramento no lago foi realizado nos meses de verão, onde a incidência solar ocorre por maior tempo na região, e as temperaturas são mais elevadas, sendo o período identificado com alta incidência de algas, responsáveis pela produção de MIB e GSM. Diversos autores relatam os meses de verão como o período mais crítico para as ocorrências de problemas associados à eutrofização em mananciais hídricos, entre eles Padedda *et al.* (2017), Srinivasan e Sorial (2011), Von Sperling *et al.* (2008) e Kutschera *et al.* (2009). Watson *et al.* (2016) relatam que diversos fatores podem influenciar na gravidade e no momento em que os episódios de GSM e MIB podem ocorrer, entre eles a codificação intracelular, temperatura, luz, nutrientes e interações alimentares.

As análises de monitoramento de MIB e GSM no Lago Dourado foram realizadas em duas etapas, a primeira nos meses de janeiro, fevereiro e março do ano de 2017 e a segunda nos meses de dezembro de 2017 e janeiro de 2018.

Na Figura 12 é apresentado o cromatograma do ponto de coleta 5 com a identificação dos picos dos íons de MIB e GSM no mês de março, no qual os picos correspondentes aos íons selecionados para identificação dos compostos estão destacados.

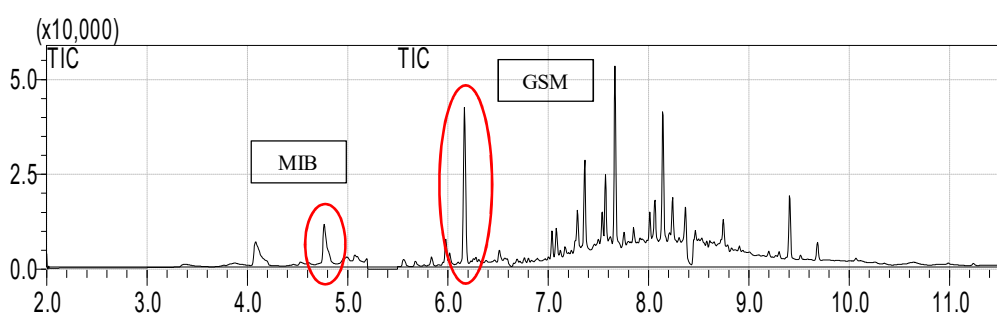


Figura 12- Cromatograma em SIM do ponto de coleta 5, realizada em março.

Padedda *et al.* (2017) realizou um estudo de monitoramento e avaliação das condições de eutrofização no Lago Cedrinho, localizado na Itália, onde relatou o verão como sendo o período do ano mais crítico, pois o fluxo de água é reduzido, a coluna de água é termicamente estratificada e a ocorrência de altas temperaturas e incidência solar potencializam e fornecem as condições necessárias ao desenvolvimento de algas e conseqüentemente produção de seus metabólitos, e relatou ainda que as cianobactérias foram os organismos predominantes no período do verão.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de monitoramento de MIB e GSM no Lago Dourado, na qual pode-se perceber que as concentrações dos metabólitos apresentaram

variações em todas as coletas realizadas nos meses de monitoramento, tanto nos diferentes pontos em uma mesma coleta, como também variaram nas diferentes coletas. Ainda com relação aos pontos de coleta, é importante destacar o ponto 5, por ser o ponto onde é realizada a captação de água para abastecimento da cidade e o ponto 2, que corresponde a entrada de água no Lago Dourado.

Tabela 6- Resultados do monitoramento no Lago Dourado.

Mês/Ano de coleta	Ponto de coleta	MIB (ng L⁻¹)	GSM (ng L⁻¹)
Janeiro/2017	P1	3,77	18,89
	P2	5,10	6,22
	P3	4,40	15,84
	P4	3,07	26,18
	P5	3,98	452,36
	P6	3,28	707,04
Fevereiro/2017	P1	27,90	14,84
	P2	4,01	<1
	P3	2,51	14,32
	P4	2,76	44,49
	P5	<0,1	38,90
	P6	<0,1	29,97

Março/2017	P1	9,17	24,78
	P2	21,79	-
	P3	35,35	16,37
	P4	-	15,14
	P5	41,78	48,75
	P6	32,17	13,57
Dezembro/2017	P1	< 3	< 3
	P2	7,05	< 3
	P3	< 3	< 3
	P4	< 3	-
	P5	< 3	< 3
	P6	< 3	-
Janeiro /2018	P1	< 3	< 3
	P2	10,82	< 3
	P3	6,81	< 3
	P4	7,57	< 3
	P5	7,56	7,39
	P6	< 3	< 3

A presença de MIB e GSM foi observada nas três coletas realizadas na primeira etapa de monitoramento (janeiro, fevereiro e março/2017) e em praticamente todos os pontos de amostragem, conforme pode-se observar na Tabela 6, porém em fevereiro, no ponto 2 a

concentração de GSM ($< 1 \text{ ng L}^{-1}$) e nos pontos 5 e 6 a concentração de MIB ($< 0,1 \text{ ng L}^{-1}$) esteve abaixo do limite de quantificação enquanto no mês de março no ponto 2 a concentração de GSM e no ponto 4 a concentração de MIB estiveram abaixo do limite de detecção. Na Figura 13, são apresentados os cromatogramas dos pontos de coleta 2 e 4 do mês de março.

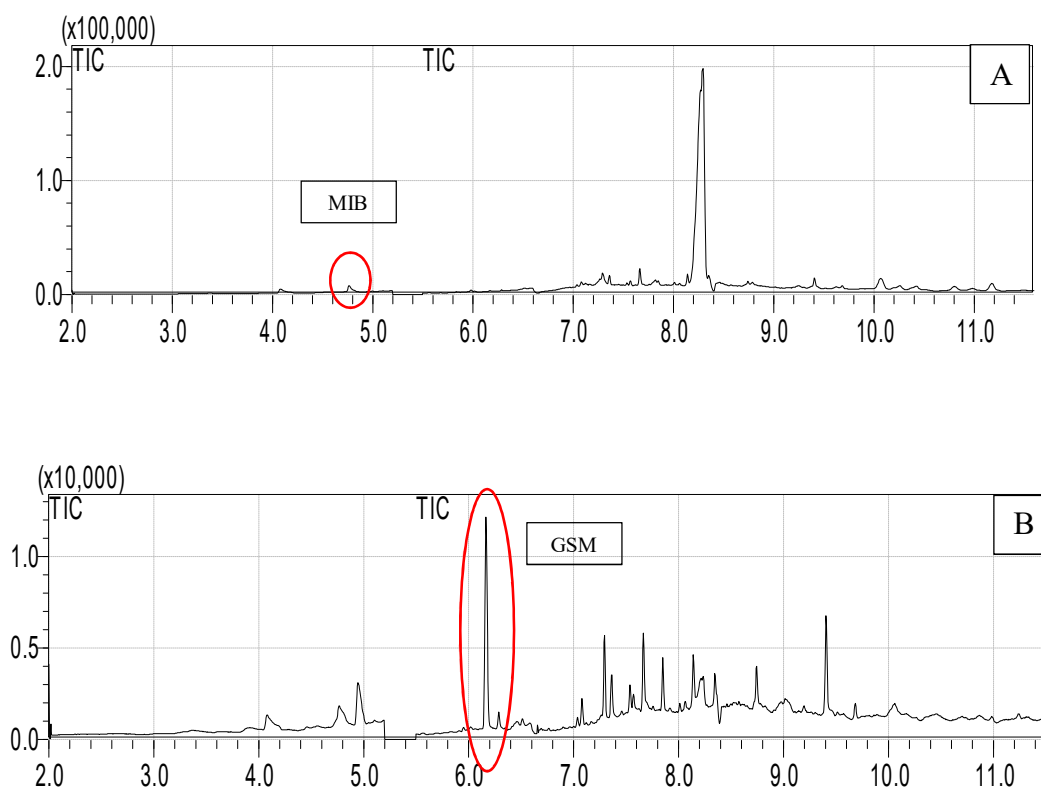


Figura 13- Cromatograma das coletas realizadas em março no ponto 2 sem a presença de GSM (A) e ponto 4, sem a presença de MIB (B).

Nas coletas realizadas na segunda etapa de monitoramento, nos meses de dezembro/2017 e janeiro/2018 as áreas dos picos correspondentes ficaram abaixo do menor limite de quantificação das curvas analíticas para MIB e GSM na maioria dos pontos, os quais foram identificados na Tabela 6 como $< 3 \text{ ng L}^{-1}$, estando portando abaixo do limiar de percepção, ainda na coleta de dezembro/2017 nos pontos 4 e 6 a concentração de GSM esteve abaixo do limite de detecção.

Os valores quantificados demonstraram que o processo de floração dos microrganismos produtores de GSM e MIB, nos mês de dezembro/2017 e janeiro/2018, foram baixos, estando abaixo do limiar de percepção, com exceção do ponto 2 que apresentou valor de MIB de $7,05 \text{ ng L}^{-1}$, os demais estavam abaixo do limiar de quantificação em dezembro/2017, já em

janeiro/2018, pode-se observar aumento na concentração de MIB estando presente em todos os pontos de monitoramento, com concentração mais elevada, 10,82 ng L⁻¹ no ponto 3, já nos pontos 1 e 6 a concentração esteve abaixo do limite de quantificação (< 3 ng L⁻¹), da mesma forma GSM esteve presente em todos os pontos de monitoramento desta coleta com concentração maior de 7,36 ng L⁻¹ no ponto 5 e nos demais abaixo do limite de quantificação (< 3 ng L⁻¹).

Ainda analisando os dados da Tabela 6, pode-se observar que a presença de GSM ocorreu em concentrações mais elevadas que de MIB na primeira etapa de monitoramento, chegando a valores de 707,04 ng L⁻¹, na coleta de janeiro/2017 para a primeira, enquanto a presença da segunda não foi superior a 42 ng L⁻¹. Já na segunda etapa de monitoramento a presença de MIB foi quantificada em concentrações mais elevadas que de GSM. A diferença entre as concentrações de MIB e GSM pode ser explicada pelo fato de haver uma flora muito variada em ambientes aquáticos e nem todas os microrganismos são capazes de produzir as duas substância simultaneamente de acordo com Ortenberg e Telsch (2003), que citam também que a produção de GSM ocorre na coluna de água e a de MIB nos sedimentos, considerando que as coletas foram realizadas na margem do lago especificamente na coluna de água a concentração de GSM justifica-se como maior comparado a MIB.

Em comparação, Yao *et al.* (2017) relatam que nas últimas duas décadas concentrações entre 164 e 1200 ng L⁻¹ de MIB e 697 e 7100 ng L⁻¹ de GSM são encontradas em lagos de vários países.

Na Figura 14 é apresentado uma foto do Lago Dourado em episódio de floração de algas no qual é possível perceber a alteração na coloração da água pela presença de “algas” na superfície do lago. Foto próxima ao ponto de coleta 5, em período anterior ao início de estudo.



Figura 14- Ocorrência de floração de alga no Lago Dourado.

Nos anos de 2010 e 2012 foi realizado no sul da Austrália um estudo de monitoramento das concentrações de GSM e MIB, no qual os maiores valores encontrados para GSM total foi de 114 ng L⁻¹ e 40 ng L⁻¹ para MIB, deste monitoramento obteve-se GSM e MIB extracelulares predominante em 59% e 83% nas amostras de água bruta respectivamente (ZAMYADI *et al.*, 2015). Com este estudo, podemos perceber, que mesmo que as células sejam removidas intactas nas estações de tratamento de água, o problema de gosto e odor gerado pelas substâncias estudadas ainda permanece.

No ano de 2007, na Alemanha, foram relatadas concentrações 46 e 58 ng L⁻¹ de MIB e GSM, respectivamente, em reservatórios de água potável, sendo que se atingiu este pico no início do verão. Kutschera *et al.* (2009) relatam ainda que concentrações relativamente altas em água bruta não conseguem ser totalmente removidas nas plantas de tratamento de água convencionais, chegando às torneiras em concentrações que poderiam ainda ser perceptíveis.

Com base nos valores de monitoramento de MIB e GSM encontrados em dezembro/2017 e janeiro/2018 no Lago Dourado, o problema de eutrofização evidenciado pela produção de metabólitos foi menos intenso, a eficiência do tratamento realizado no ano de 2015 pela aplicação do Phoslock[®] está relacionado a características do manancial conforme demonstrado no acompanhamento dos lagos do Canadá e Austrália, uma vez não realizado o acompanhamento antes e após a aplicação não é possível relacionar a redução da eutrofização na segunda etapa de monitoramento com tal tratamento, assim como não foi encontrado relatos bibliográficos de acompanhamento de longo prazo de mananciais tratados com Phoslock[®], que pudessem dar subsídio a tal afirmação, visto ainda que no primeiro período de monitoramento os metabólitos foram identificados em maiores concentrações no manancial.

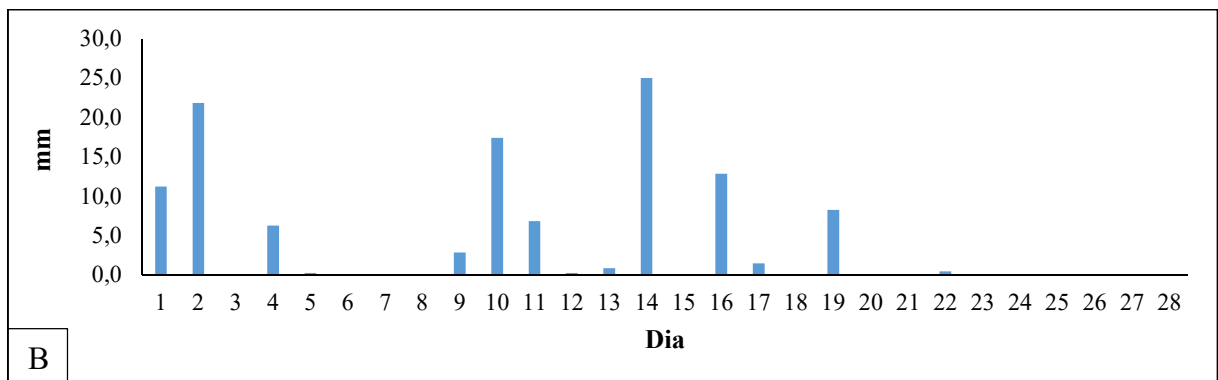
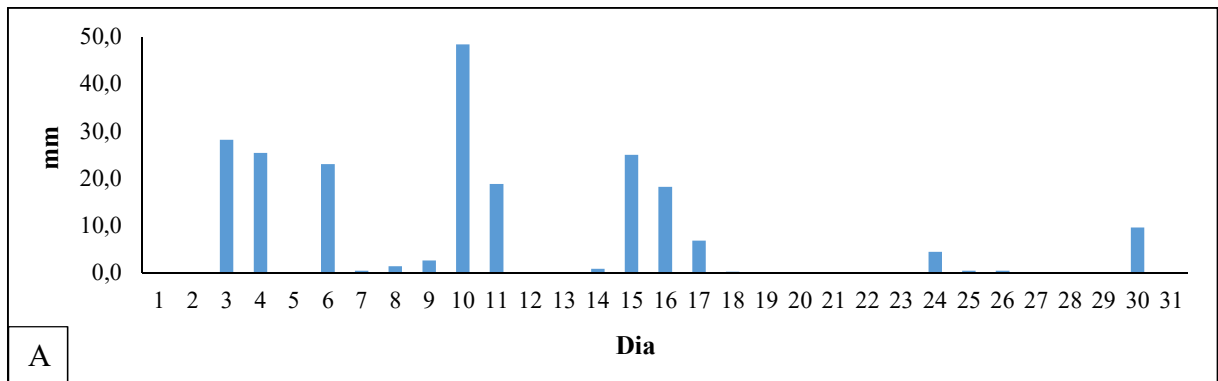
Moos *et al.* (2014) desenvolveram um estudo para avaliar a eficiência do Phoslock[®] no controle da eutrofização, em diferentes ecossistemas. Os autores realizaram avaliações da presença de diatomáceas nos sedimentos de lagos que haviam recebido o produto no Canada e na Austrália, relacionando diferentes alturas de sedimentos com intervalos de tempo. Os lagos localizados no Canada apresentaram uma resposta muito rápida após a aplicação, mas também retornaram muito rapidamente as condições de pré-aplicação, tal comportamento estaria relacionado com a baixa retenção (poucos dias a uma semana) da água nestes lagos, o que provocaria novas entradas de nutrientes. Já os lagos da Austrália não apresentaram alterações antes e após a aplicação, os autores relatam o clima subtropical da Austrália como uma das possíveis causas, no qual ocorrem chuvas significativas no verão. A presença de diatomáceas

no sedimento dos lagos da Austrália eram cíclicos, mantendo o mesmo comportamento antes e após a aplicação do Phoslock®.

No estudo desenvolvido por Moos *et al.* (2014), os autores relacionaram a ocorrência de chuvas significativas nos meses de verão como uma das causas da não eficiência do produto evidenciada pela ocorrência cíclica de diatomáceas nos sedimentos dos lagos estudados na Austrália, sendo assim, este seria um fator ambiental importante que influenciaria episódios de floração de algas.

Libânio (2016) relaciona a incidência de chuvas com a ocorrência de florações de algas, onde descreve que chuvas intensas podem promover o carreamento de nutrientes para os corpos d'água e quando seguido de longos períodos de estiagens as florações seriam mais significativas.

Na Figura 15 e na Tabela 7 são apresentadas as medições de alguns fatores ambientais que podem influenciar as florações, são eles os índices pluviométricos e a média das temperaturas máximas e mínimas em Santa Cruz do Sul, nos meses de monitoramento da presença de MIB e GSM no Lago Dourado. Os dados foram obtidos da estação meteorológica da Universidade de Santa Cruz do Sul, que encontra-se instalada no campus da própria Universidade.



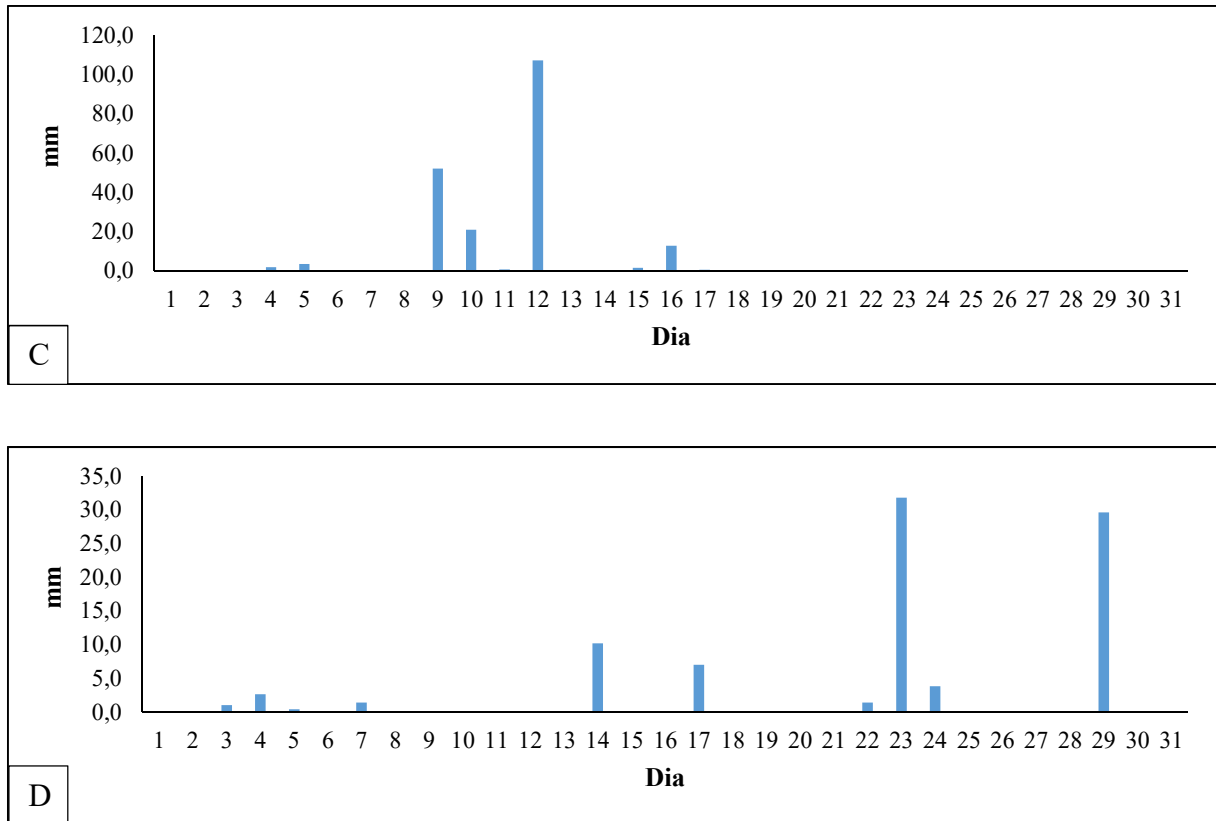


Figura 15- Distribuição dos Índice pluviométrico nos meses de janeiro/2017 (A), fevereiro/2017 (B), março/2017 (C) e dezembro/2017 (D).

Fonte: Estação meteorológica Universidade de Santa Cruz do Sul.

Tabela 7- Relação das médias das temperaturas máximas e mínimas nos meses de monitoramento da presença de MIB e GSM no Lago Dourado.

Coleta	Temperatura	
	Média	Média
	mínimas (°C)	máximas (°C)
Janeiro/2017	21,0	30,5
Fevereiro/2017	21,3	31,3
Março/2017	18,8	28,6
Dezembro/2017	19,5	30,7

Relacionando-se as datas das coletas com as informações meteorológicas disponíveis temo que em janeiro/2017, mês com maiores concentrações de GSM, a incidência de chuva mais significativas nos dias que antecederam a coletas foram 28,2 mm, 25,4 mm e 23mm, e as temperaturas forma próximas as temperaturas de fevereiro/2017 na qual as concentrações de GSM e MIB reduziram consideravelmente para a maioria dos pontos analisados e a ocorrência de chuvas em menores volumes (25 mm, 12,8 mm e 8,2 mm) nos dias que antecederam as coletas quando comparadas com janeiro/2017. Em março/2017 pode-se perceber a redução das temperaturas máximas e mínimas porém ocorreram volume de chuva bastante elevado na semana anterior a coleta (107,2 mm) além de outras ocorrências de chuva com 52,2 mm, 21 mm e 12,8 mm, neste mês foram encontradas as maiores concentrações de MIB na maioria dos pontos enquanto a presença de GSM manteve-se com valores próximos aos de fevereiro/2017. Em dezembro/2017 relatado com a menor incidência total de chuva nos dias anteriores a coleta (2,6 mm e 1,4 mm) as temperaturas mensais mínimas estavam acima das de março/2017 mas abaixo das demais e a média das máximas bastante próximas as de janeiro/2017 como elucidado da Tabela 7, nesta coleta obteve-se as menores concentrações de MIB e GSM durante o monitoramento. As informações meteorológicas de janeiro/2018 não estavam disponíveis até o momento da escrita deste trabalho.

Com as informações apresentadas acima podemos considerar que baixos índices de chuva podem estar relacionados a baixas concentrações de metabólitos, como encontrados em dezembro/2017 e fevereiro/2017, apesar da ocorrência de chuvas mais intensas em março/2017 a concentração de MIB e GSM apresentou-se baixa, o que pode estar relacionada a redução das temperaturas, e no mês de janeiro/2017 apesar da ocorrência de baixos índices de chuvas as temperaturas mais elevadas podem ter contribuído para as ocorrências de altas concentrações dos metabólitos.

6.3 Testes de degradação de GSM e MIB utilizando amostra sintética

Os testes de degradação com amostras sintéticas foram preparados com água deionizada, as amostras após a preparação apresentavam pH 7,6. Optou-se por não realizar variações no pH da amostra para que o mínimo de substâncias e reativos fossem inseridos no meio, e uma vez que a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde estabelece valores de pH para água tratada entre 6,0 e 9,5, alterações no pH poderiam acarretar em necessidade de

ajustes deste para esta etapa e um segundo ajuste para as seguintes etapas do tratamento convencional.

6.3.1 Testes preliminares de degradação de MIB e GSM

Inicialmente, foram realizados alguns testes preliminares para familiarização com a aplicação dos métodos analíticos e manipulação dos equipamentos, além de ajustes de parâmetros como concentração dos compostos de trabalho MIB e GSM e tempos de reação, os testes realizados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Identificação dos testes preliminares com amostras de MIB e GSM realizados, relacionando parâmetros aplicados.

Agente oxidante	Tempo reação (minutos)	Amostragem (minutos)
UV	20	5/5
UV	30	10/10
UV	60	30/30
UV	45	15/15
O ₃	45	15/15

Nos testes preliminares apresentados na Tabela 8, foram realizadas variações no tempo de reação e amostragem, os testes com 20 e 30 minutos de reação com UV não demonstraram variação apreciável das concentrações inicial e final, determinadas pela área dos picos nos cromatogramas gerados por CG/MS. O teste preliminar com O₃ foi realizado em concentração com tempo de reação de 45 minutos, o gerador de ozônio operou com seleção de 20 % e amostragem a cada 15 minutos.

Optou-se então pela utilização de 45 minutos de tempo de tratamento com amostragem de 15 em 15 minutos. Os testes de degradação foram realizados sob agitação constantes para as três propostas de tratamento estudadas (UV, O₃ e UV/O₃) e ainda nos testes que utilizavam O₃ o tratamento ocorria sob aeração, uma vez que utilizava-se bombeamento de ar para o gerador de ozônio. Afim de avaliar a influência da agitação e aeração realizaram-se testes em triplicata

com amostra sintética de MIB e GSM, utilizando aeração e agitação, sem a aplicação no meio reacional dos agentes oxidantes estudados, e após 45 minutos obteve-se redução na concentração inicial de MIB de $11,64\% \pm 3,57$ e de GSM $13,82\% \pm 2,78$. Diversos autores ao apresentar os metabólitos MIB e GSM identificam-nos como dois compostos orgânicos semivoláteis, entre eles Yuan *et al.* (2013), Srinivasan e Sorial (2011), Jiang *et al.* (2016), Jo *et al.* (2014) e Antonopoulou *et al.* (2014), o que possibilitou a redução da concentração destes compostos pela aeração.

De acordo com Von Gunten (2003) tanto MIB como GSM são difíceis de oxidar devido o anel saturado presente em sua estrutura, porém possuem constantes de alta taxa de oxidação pelo radical hidroxila, como ocorre em POA, e relata ainda que uma degradação parcial deste composto já seria suficiente para promover a eliminação da problemática de gosto e odor.

6.3.2 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando radiação UV

Nos testes de degradação utilizando radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm, realizou-se o acompanhamento das áreas dos picos para determinar a eficiência da degradação, o tempo de reação do agente oxidante foi de 45 minutos, sendo realizadas coletas a cada 15 minutos. Com os resultados dos testes pode-se determinar que não ocorreu degradação apreciável de MIB e GSM após tempo final de reação. Assim como os resultados encontrados no presente estudo, Xie *et al.* (2015) relatam baixos percentuais de degradação, 3% para MIB e 6% para GSM com a utilização de radiação UV com comprimento de onda de 254 nm.

Kutschera *et al.* (2009) realizaram um estudo de fotodegradação de GSM e MIB utilizando radiação nos comprimentos de onda 254 nm e 185 nm, no qual relataram que a intensidade de absorvância destas duas substâncias é baixa para o comprimento de onda de 254 nm, porém tendem a aumentar com a diminuição do comprimento de onda, sendo assim a degradação direta destes compostos por radiação UV com intensidade de 254 nm seria ineficiente.

Há estudos que relatam a fotólise destes compostos odorosos com rendimentos mais elevados como Jo *et al.* (2011) que citam aproximadamente 20% de rendimento no processo de degradação com radiação UV com comprimento de onda de 253,7 nm.

A fotossensibilidade dos compostos GSM e MIB a radiação UV no comprimento de onda de 254 nm é citado também por Kim *et al.* (2016) que relatam a baixa absorção devido a grupos cromóforos fracos nas moléculas, a baixa eficiência é relacionada a irradiação a médias

e baixas pressões, porém relataram estudos nos quais a degradação dos compostos MIB e GSM apresentaram percentuais de degradação de até 92%, porém para tanto foi necessário a utilização de energia considerável. No estudo os autores ainda aconselham a utilização de aditivos como cloro e H_2O_2 para melhorara a eficiência da degradação a baixas pressões, possibilitando a redução de energia aplicada.

Wang *et al.* (2015) realizaram um estudo da degradação de GSM e MIB com a utilização de radiação ultravioleta, UV/cloro e UV/ H_2O_2 , quando a fotólise direta foi avaliada, as taxas de degradação foram de aproximadamente de 10 e 20% para GSM e MIB respectivamente. A variação de pH não apresentou melhora nas taxas de degradação por fotólise. Neste trabalho os valores de pH testados foram de 6,5; 7,5 e 8,5. Melhores resultados de degradação foram atingidos apenas quando da utilização de processos oxidativos avançados através do radical hidroxila.

A aplicação da radiação UV no tratamento de água traria a vantagem adicional de promover a desinfecção inicial de patógenos presentes nas águas naturais, porém Zoschke *et al.* (2012) consideram que a aplicação de radiação UV em tratamento de águas é limitado a estações de tratamento de pequena escala.

Assim como demonstrado nos testes apresentados e nos estudos citados os resultados da degradação dos compostos odoríferos estudados por fotólise direta não demonstraram rendimentos apreciáveis após o tempo final de reação. Com isso pode-se considerar que a fotólise direta utilizando lâmpada com emissão de 254 nm não mostrou ser tratamento efetivo para a degradação destes compostos.

6.3.3 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando O_3

O resultado dos testes de degradação utilizando ozônio são apresentados nas Figuras 16, onde realizou-se o acompanhamento das áreas dos picos para determinar o percentual de degradação, o tempo de reação com o agente oxidante foi de 45 minutos, sendo realizadas coletas a cada 15 minutos. Foram realizados três testes com diferentes dosagens de ozônio, onde a seleção 20% de geração de ozônio no ozonizador apresentou $5,28 \text{ mg L}^{-1}$ em 45 minutos de reação, com 40% de geração de ozônio $10,56 \text{ mg L}^{-1}$ em 45 minutos de reação e 60% de geração de ozônio $15,84 \text{ mg L}^{-1}$ em 45 minutos de reação.

A taxa de ozônio aplicada é um importante fator para determinar a eficiência de sua utilização. Os dados de taxa de ozônio foram determinados a partir de uma curva analítica ($y=0,01119x + 0,0054$) com coeficiente de correlação 0,9996. No Anexo B, é apresentado a

Tabela com os valores das taxas de ozônio relacionadas aos percentuais de geração selecionados no ozonizador e utilizados no trabalho e os diferentes tempos de amostragem.

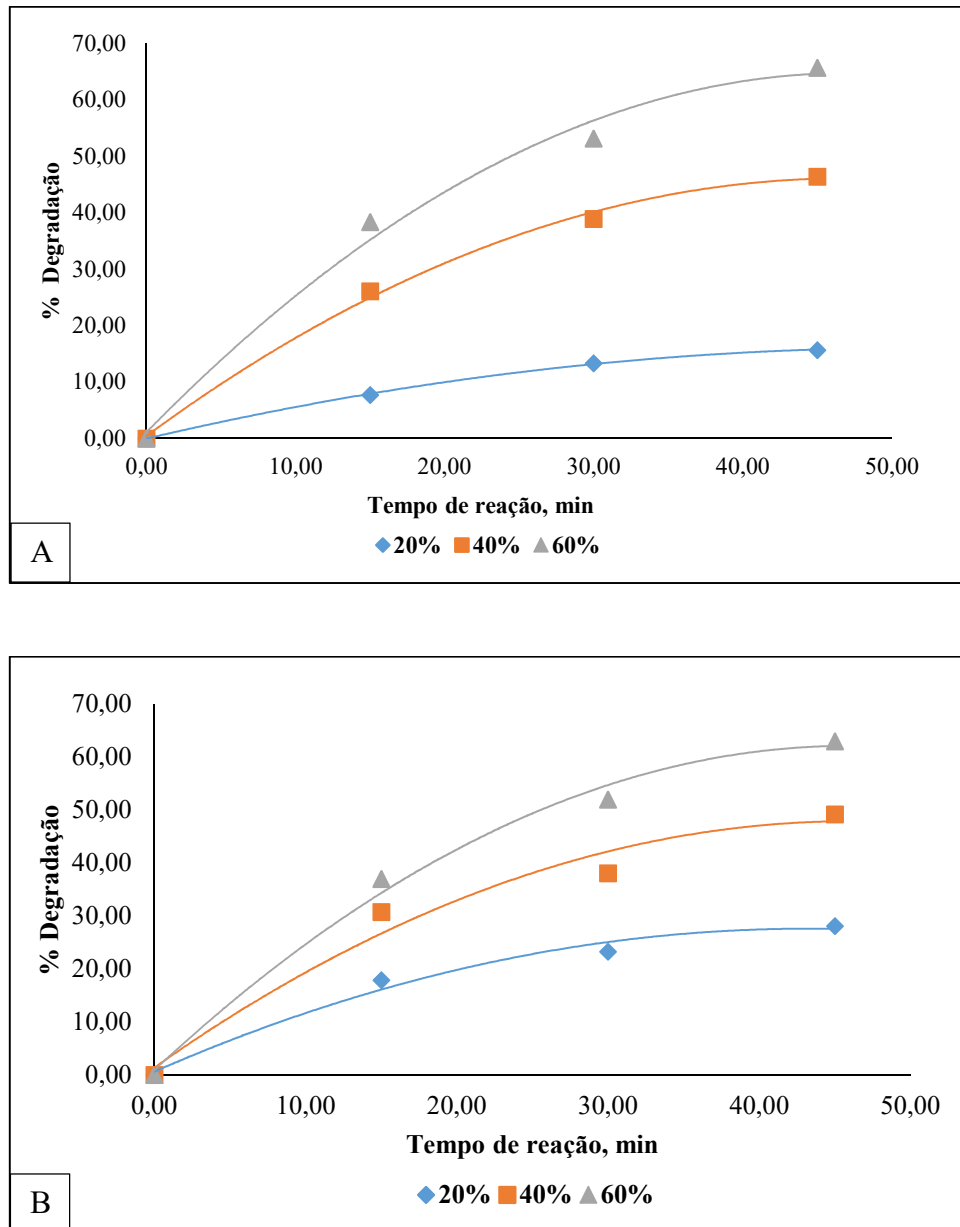


Figura 16- Percentual de degradação dos compostos (A) GSM e (B) MIB relacionados com a variação de tempo de reação para as dosagens de ozônio de $5,28 \text{ mg L}^{-1}$ (20%), $10,56 \text{ mg L}^{-1}$ (40%) e $15,84 \text{ mg L}^{-1}$ (60%).

De acordo com os resultados analíticos as melhores taxas de degradação foram encontradas com a utilização de maiores doses de ozônio. Após o tempo final de reação, com a aplicação de $5,28 \text{ mg L}^{-1}$ obteve-se degradação de $28,13\% \pm 1,25$ para MIB e $15,67\% \pm 6,58$ para GSM, com a aplicação de $10,56 \text{ mg L}^{-1}$ obteve-se degradação de $49,22\% \pm 9,90$ para MIB e

46,42%±3,10 para GSM e com a aplicação de 15,84 mg L⁻¹ degradação de 62,99%±9,99 para MIB e 65,71%±12,64 para GSM. Com os resultados obtidos pela variação na concentração de ozônio, pode-se observar que a eficiência de degradação tem dependência com a taxa de ozônio aplicada, Miao e Tao (2009) relatam a dependência das doses de ozônio na eficiência de remoção de algas e seus metabólitos.

Segundo Antonopoulou *et al.* (2014) em seu estudo de revisão apresentou GSM como o composto mais rapidamente degradado em comparação a MIB. Além disso, considera que a degradação dos compostos estudados por ozonização em águas nanopuras ocorre predominantemente pelo radical hidroxila. Porém no presente estudo o maior percentual de degradação de GSM em relação a MIB só foi percebido com a maior taxa de ozônio aplicada.

Yao *et al.* (2017) relatam que para a degradação de MIB e GSM por ozonização convencional é necessário a aplicação de altas doses de ozônio, o que está de acordo com os resultados encontrados no presente estudo, porém a maior dosagem de ozônio aplicada não foi capaz de promover a degradação dos metabólitos estudados, e mesmo após o tempo de reação final ainda encontram-se em concentrações acima do limiar de percepção.

Quando se trata da utilização do ozônio para degradação de compostos deve-se considerar a existência de dois mecanismos distintos de ataque aos compostos alvo, mecanismo direto e indireto, como já apresentado anteriormente, um dos fatores determinantes do mecanismo em questão é o pH do meio, sendo o pH das amostras 7,6, estando este próximo da neutralidade, pode-se esperar a ocorrência de ambos mecanismos, uma vez que o pH elevado tende a facilitar a degradação do ozônio por aumentar a formação do radical hidroxila e pH inferiores a 7 retardam a degradação do ozônio, resultando em maior concentração de ozônio molecular no meio (EKE *et al.*, 2018). Antonopoulou *et al.* (2014) relataram a predominância da degradação por meio do radical hidroxila na degradação de MIB e GSM utilizando ozônio tanto em águas nanopuras quanto em água bruta.

A eficiência do mecanismo direto de degradação também depende da presença de grupos funcionais (OH, CH₃, OCH₃), ligações C=C, e átomos com densidade de carga negativa (F, N, O e S). Nas moléculas alvo há a presença de CH₃ e OH, que poderiam permitir o ataque das moléculas de ozônio para promover a degradação destes compostos, Almeida *et al.* (2004) citam que o mecanismo indireto seja 10⁶-10⁹ vezes mais rápido que o ozônio molecular, porém considera que na prática ocorra a contribuição de ambos.

No presente estudo não foi avaliada a variação de pH, o qual foi medido em 7,6. Em relação a eficiência dos métodos de tratamento porém a ocorrência de florações de

cianobactérias tende a promover elevação no pH das águas brutas, necessitando que a eficácia da utilização de ozônio seja determinada nestas condições.

A eficiência de degradação do ozônio em decorrência da alteração de pH foi apresentada por Jasim e Saththasivam (2017) onde a degradação da toxina microcistina pela aplicação de ozônio apresentou-se mais eficiente em pH 5 que em pH 9, já Eke *et al.* (2018) encontraram resultados inversos, relataram a ozonização em meio básico como sendo mais eficiente que em meio ácido e neutro na degradação de microcistina.

Yuan *et al.* (2013) realizaram um estudo para avaliar a degradação de GSM e MIB utilizando ozônio como agente degradante. As amostras preparadas para o teste apresentaram pH de 7,3 e foi aplicada concentração de ozônio de 4,19 mg L⁻¹ em 20 minutos de reação. Os resultados deste trabalho indicaram a degradação de mais de 60% após 5 minutos de reação, e após os 20 minutos chegou a valor maior que 90%. Ainda em uma avaliação da remoção em relação ao pH apresentou melhores resultados com pH de 7,3 e 9,1 que com pH de 5,4. Os autores afirmam ainda que com o aumento do pH em uma unidade a decomposição do ozônio aceleraria em até 3 vezes, gerando maior reatividade do radical hidroxila, e relatam também que a faixa ideal de pH para remoção destes compostos seria entre 7 e 8.

Fotiou *et al.* (2014) consideram a degradação de MIB e GSM utilizando O₃ ineficaz devido a baixas taxas de remoção e considera que a aplicação e O₃ em conjunto com radiação UV ou H₂O₂ possam melhorar as taxas de degradação.

6.3.4 Degradação de MIB e GSM em amostras sintéticas utilizando O₃/UV

O resultado dos testes de degradação utilizando ozônio conjuntamente com radiação UV (254 nm) são apresentados nas Figuras 17, onde realizou-se o acompanhamento das áreas dos picos para determinar o percentual de degradação, o tempo de reação com o agente oxidante foi de 45 minutos, sendo realizadas coletas a cada 15 minutos. Da mesma forma que os testes com aplicação de O₃ isoladamente a aplicação de radiação UV conjunta foi realizada com três diferentes dosagens de ozônio, onde a seleção 20% de geração de ozônio no ozonizador apresentou 5,28 mg L⁻¹ em 45 minutos de reação, 40% de geração de ozônio 10,56 mg L⁻¹ em 45 minutos de reação e 60% de geração de ozônio 15,84 mg L⁻¹ em 45 minutos de reação.

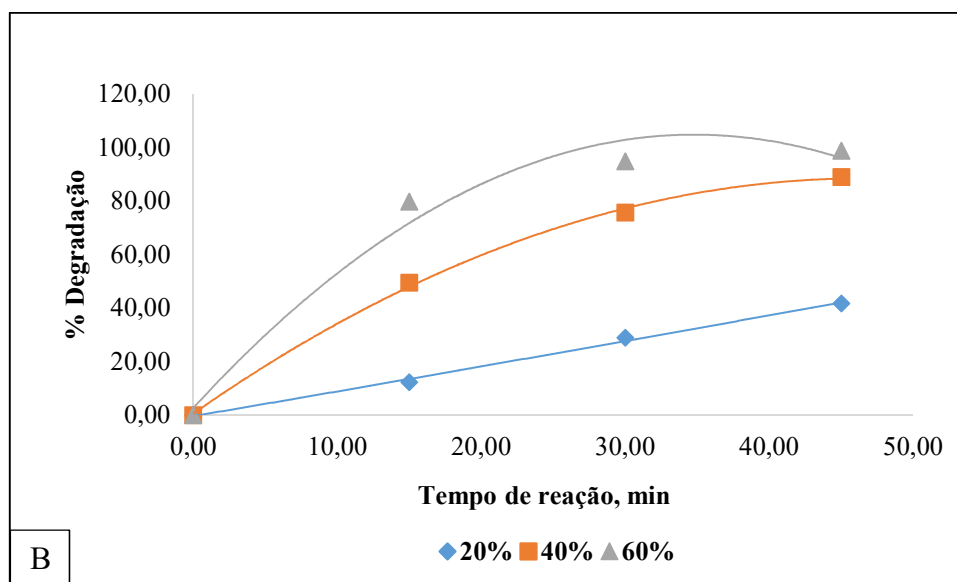
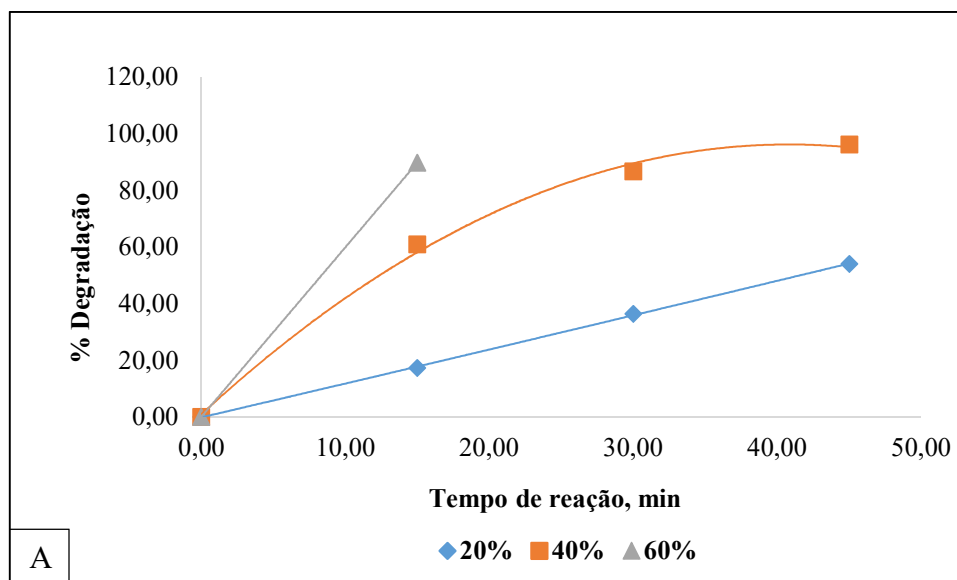


Figura 17- Percentual de degradação dos compostos GSM (A) e MIB (B) relacionados com a variação de tempo de reação para as dosagens de ozônio de 5,28 mg L⁻¹ (20%), 10,56 mg L⁻¹ (40%) e 15,84 mg L⁻¹ (60%) em aplicação conjunta com radiação UV.

Após o tempo final de reação, 45 min, quando aplicou-se 5,28 mg L⁻¹ de ozônio/UV a degradação para MIB foi de 41,68%±11,21 e para GSM 53,98%±8,32, com a aplicação de 10,56 mg L⁻¹ obteve-se degradação de 88,86%±0,15 para MIB e 96,13%±0,68 para GSM. Com a aplicação de 15,84 mg L⁻¹ de ozônio a degradação de MIB após os 45 minutos de reação foi de 98,67%±0,25 e para GSM, após os 45 minutos de reação a concentração estava abaixo do

limite de quantificação, situação esta apresentada já com 30 minutos de reação, e com 15 minutos o percentual de degradação foi de 89,77%±4,02.

Os melhores resultados de degradação com UV/O₃ foram obtidos com a maior taxa de O₃, com a utilização do seletor em 60% da capacidade de geração de ozônio, na qual a concentração de GSM e MIB estavam abaixo do limiar de percepção e GSM ainda ficou abaixo do limite de quantificação, não sendo necessário o tempo de reação de 45 minutos para GSM.

Meunier *et al.* (2006) consideram que a degradação de MIB e GSM por meio da ozonização é difícil, os autores realizaram testes em água de uma estação de tratamento no subúrbio de Paris com a aplicação de doses de 0,5 mg L⁻¹ obtiveram degradação inferior a 3 % para ambas contaminantes, com a irradiação de luz UV e mesma dose de ozônio relataram degradação de aproximadamente 40%±10 para MIB e 50%±10 para GSM após 20 minutos de reação, com o aumento na dosagem para 1 mg L⁻¹ obtiveram 60% de degradação de MIB e 70% para GSM ambos testes realizados em pH 7,3. Para os autores, a combinação de ozonização em doses reduzidas e tratamento com radiação UV (254 nm) conduz a melhores resultados de desinfecção, oxidação de micropoluentes e minimização do bromato, melhorando assim a qualidade da água.

Outro estudo desenvolvido para avaliar a degradação de MIB e GSM com a utilização de O₃/UV foi realizado por Zoschke *et al.* (2012), que avaliaram também a eficiência da utilização de O₃/H₂O₂, e obtiveram melhores resultado com a aplicação de O₃/UV, porém relatam que a aplicação de menores doses de ozônio no meio racional, quando da utilização de água bruta, diminui a formação de sub produtos indesejados, como bromato, quando na água bruta houver presença de brometo.

6.3.5 Comparativos entre os testes realizados com O₃ e O₃/UV em amostras sintéticas contendo MIB e GSM

Dentre os três testes realizados (UV, O₃ e O₃/UV) os resultados com aplicação O₃/UV, como POA obteve os melhores resultados, uma vez que, mantendo-se o mesmo tempo de reação e as mesmas taxas de ozônio aplicadas no teste com O₃ e O₃/UV o percentual de degradação foi mais significativo.

Considerando a aplicação de O₃ isoladamente, em nenhum dos testes realizados a concentração final dos metabólitos, ao final do tempo de reação ficou abaixo do limiar de percepção. Porém quando da utilização conjunta de O₃/UV as concentrações de MIB estariam muito próximas ao limiar de percepção, enquanto as de GSM estariam abaixo, com a taxa de

ozônio de $10,56 \text{ mg L}^{-1}$ em 45 minutos de reação, e com a aplicação de $15,84 \text{ mg L}^{-1}$ em 45 minutos de reação as concentrações estariam abaixo do limite de quantificação já com 30 minutos de reação o que representa taxa de ozônio aplicada de $10,56 \text{ mg L}^{-1}$.

Com a seleção de geração de O_3 de 60% com 15 minutos de reação a taxa de geração corresponde a $5,28 \text{ mg L}^{-1}$, a mesma taxa é obtida em 45 minutos de reação com o seletor em 20%, conforme pode ser observado na Tabela do anexo B, e comparando os resultados destas duas situações percebe-se que a degradação em menor tempo foi mais eficiente, tanto quando da aplicação de O_3 isoladamente como quando da aplicação conjunta de UV. O mesmo ocorre em todos os casos em que foram aplicadas mesma taxa de ozônio em menor tempo de reação. Pode-se considerar a melhora na eficiência em função de maior número de moléculas de O_3 no meio reacional e/ou conseqüentemente maior formação de radicais hidroxila estariam promovendo a degradação dos metabólitos.

A viabilidade de utilização e implantação de um processo de tratamento deve levar em consideração além da eficiência de tratamento, os custos de instalação, operação, manutenção entre outros. A utilização de processos de tratamento que exijam menores tempos de reação pode ser um ponto crucial na escolha da metodologia empregada. Conforme discutido a relação de tempo de reação e taxa de ozônio aplicada no seletor 60% e 20%, que apesar de aplicarem a mesma dose de ozônio em tempos de reação diferentes, demonstra na redução do tempo de reação a melhora no resultado de degradação de forma significativa.

A melhora nos resultados da degradação por ozônio após a aplicação em conjunto com a radiação UV também é relatada por Antonopoulou *et al.* (2014) pela melhora na degradação do ozônio e geração do radical hidroxila. A utilização de ozônio em tratamento de água é considerada benéfica por Von Gunten (2003) que cita vantagens como redução da cor, melhora das características organolépticas e oxidação de micropoluentes, além disso o radical hidroxila reage com a maioria dos constituintes da água.

Os resultados encontrados nos experimentos e apresentados por estudos anteriores supracitados, apresentam algumas contradições, tanto quando a eficiência de degradação em relação ao pH, quanto a eficiência em relação a taxas de ozônio aplicadas, o que requer maiores investigações.

6.3.6 Estudo da cinética de degradação de MIB e GSM utilizando O₃ e O₃/UV

A partir dos dados obtidos com as reações de degradação das substâncias MIB e GSM submetidas à ação de O₃ ou UV/O₃ foi realizado um estudo para a adequação aos modelos cinéticos de primeira ou segunda ordem.

Para verificar o modelo de primeira ordem construíram gráficos $\ln(C_0/C)$ versus t . Pela regressão linear o valor da constante de velocidade (K_1, min^{-1}) é obtido pelo coeficiente angular da reta. O valor de R_2 indica o quanto o modelo é adequado.

Para verificar o modelo de segunda ordem construíram-se gráficos $1/C$ versus t , onde o coeficiente angular da reta é a constante de velocidade para o modelo ($K_2, \text{L ng}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Os resultados para os seis testes de degradação com os produtos MIB e GSM estão apresentados na Tabela 9. No Anexo C estão os gráficos correspondentes.

Como se observa, quando apenas ozônio foi empregado, a reação com o MIB obedeceu preferencialmente o modelo de cinética de segunda ordem, principalmente para baixa concentração de O₃, ou seja, a velocidade de reação é proporcional à concentração do MIB e de O₃. Com relação a GSM os resultados indicam que tanto o modelo de primeira como o de segunda ordem podem ser aplicados. Antonopoulou *et al.* (2014) citam que a degradação empregando O₃ para GSM obedece a cinética de segunda ordem enquanto MIB de primeira ordem.

Yuan *et al.* (2013) em seu estudo sobre a degradação de MIB e GSM por ozonização apresentou que a degradação dos compostos em meios aquosos geralmente segue a cinética de segunda ordem. Além disso, GSM teria melhor cinética de reação quando comparada à MIB. Isso ocorreria pois GSM, apresenta menor solubilidade aquosa, é mais hidrofóbico do que a MIB, além disso GSM é mais volátil e mais facilmente transferido do líquido para a fase gasosa e, posteriormente, reage com o ozônio, apresentando melhores resultados de degradação.

Os resultados de cinética de degradação citados por Antonopoulou *et al.* (2014) pela utilização de O₃ estão em desacordo com os encontrados no presente trabalho para MIB, mas para GSM estão em concordância, porém Yuan *et al.* (2013) apresenta resultados de cinética de degradação em concordância com os encontrados no presente trabalho para as duas substâncias. Da mesma forma Meunier *et al.* (2006) citam a cinética de degradação de MIB e GSM por O₃ obedecendo a cinética de segunda ordem.

Quando a radiação UV foi empregada conjuntamente com o O₃ tanto a degradação do MIB e, principalmente, a da GSM obedecem a uma cinética de primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do substrato, Antonopoulou *et*

al. (2014) em sua pesquisa citaram um estudo de degradação destes compostos em diferentes amostras que apresentaram cinética de degradação de primeira ordem para ambos, estando em concordância com o presente estudo.

Tabela 9- Constantes de velocidade de reação considerando modelos de cinética de primeira e segunda ordem para a degradação de MIB e GSM.

Reação	MIB				GSM			
	Cinética 1 ^a ordem		Cinética 2 ^a ordem		Cinética 1 ^a ordem		Cinética 2 ^a ordem	
	K ₁	R ₂	K ₂	R ₂	K ₁	R ₂	K ₂	R ₂
O₃ 5,28 mg L⁻¹	0,008	0,852	3,9.10 ⁻⁵	0,920	0,004	0,943	1,5.10 ⁻⁵	0,963
O₃ 10,56 mg L⁻¹	0,015	0,922	1,2.10 ⁻⁴	0,973	0,016	0,955	9,3.10 ⁻⁵	0,993
O₃ 15,84 mg L⁻¹	0,022	0,965	2,1.10 ⁻⁴	0,998	0,027	0,981	2,4.10 ⁻⁴	0,986
UV /O₃ 5,28 mg L⁻¹	0,011	0,992	8,1.10 ⁻⁵	0,982	0,017	0,978	1,0.10 ⁻⁴	0,942
UV /O₃ 10,56 mg L⁻¹	0,043	1,00	8,3.10 ⁻⁴	0,927	0,085	0,992	5,3.10 ⁻³	0,770
UV /O₃ 15,84 mg L⁻¹	0,074	0,953	3,2.10 ⁻³	0,955	0,153	0,978	6,9.10 ⁻²	0,719

K₁ (min⁻¹). K₂ (L ng⁻¹ min⁻¹)

A conclusão a que se chega é que quando o ozônio é acompanhado pela radiação UV a sua eficiência na degradação dos substratos é independente da sua concentração, pois a velocidade da reação é função apenas da concentração do substrato. Quando se emprega apenas

ozônio e, principalmente em baixa concentração, a velocidade da reação depende também da quantidade de ozônio disponível. É possível também que o processo seja limitado pela difusividade do ozônio na solução. É interessante notar que esse fenômeno aparece mais na degradação do MIB do que no da GSM.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O monitoramento de MIB e GSM no Lago Dourado evidenciou a presença destes dois metabólitos no manancial, em concentrações acima do limiar de percepção, sendo assim e diante da não remoção pelos métodos convencionais de tratamento de água, fica evidenciada a necessidade da busca por tecnologias que possam realizar a remoção destes compostos de forma eficiente. Apesar do carvão ativado ser amplamente utilizado para esta finalidade sua eficiência é prejudicada pela presença de matéria orgânica natural na água bruta, fazendo-se necessária a aplicação de quantidades elevadas para a remoção dos metabólitos alvo, resultando em maior geração de resíduos na estação de tratamento de água.

Quanto aos métodos oxidativos empregados no trabalho para a remoção dos compostos estudados, a radiação UV demonstrou-se ineficiente, enquanto a aplicação de ozônio isoladamente, mesmo nas maiores taxas estudadas não resultaram em remoção que evitasse a percepção da presença dos compostos após o tempo final de tratamento. Porém com a utilização da radiação UV em conjunto com O₃ obtiveram-se os melhores resultados de degradação, atingindo valores abaixo do limiar de percepção, na qual GSM apresentou maior percentual de degradação em relação a MIB. Com a aplicação conjunta de O₃/UV obtiveram-se os melhores resultados com percentual de degradação de 96,55%±4,02 para GSM com a aplicação de 5,28 mg L⁻¹ de O₃ após 15 minutos de reação, e para MIB 91,45%±0,88 com a aplicação de 10,56 mg L⁻¹ com tempo de reação de 30 minutos. O tempo de reação é um fator muito importante para a determinação da viabilidade de utilização do processo, MIB necessitou de um tempo de reação maior para a degradação em concentrações abaixo do limiar de percepção, porém ao considerar que a maior concentração de MIB no manancial foi de 41,78 mg L⁻¹ enquanto a concentração de GSM obteve, em geral, valores maiores, com maior concentração de 707,04 mg L⁻¹, a degradação deste primeiro pode não necessitar tempo de reação tão elevado uma vez que este é um processo de degradação com cinética de primeira ordem, no qual a velocidade de degradação depende apenas da concentração de substrato, com a menor concentração de MIB espera-se menor tempo de reação.

A aplicação de O₃ isoladamente não demonstrou-se tão eficiente quanto em conjunto com UV, obtendo-se os melhores percentuais de degradação com tempo de reação de 45 minutos (MIB 62,99%±9,99 e GSM 65,71%±12,64), sendo este tempo bastante elevado não estando adequado para aplicação nas plantas de tratamento existentes, o ajuste de pH poderia ser uma alternativa a ser considerada para a viabilização de utilização desta técnica, necessitando-se assim de mais estudos.

A investigação do comportamento dos agentes oxidantes em amostras reais deve ser considerada como uma etapa importante para a tomada de decisão quanto a utilização de métodos alternativos de tratamento, em primeiro ponto pela diferença de resultados encontrados em termos de eficiência de degradação com trabalhos similares, uma vez que a composição de águas naturais, mesmo quando proveniente de fontes/mananciais semelhantes podem apresentar características distintas que influenciarão na eficiência de tal processo. Em segundo ponto em decorrência deste ser um problema sazonal, é importante considerar a aplicabilidade deste processo em períodos aos quais seria necessária sua utilização.

8. TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho pode ser considerado com um primeiro estudo de avaliação da eficiência de degradação de MIB e GSM para ser utilizado na tomada de decisão sobre alternativas futuras do tratamento de água em Santa Cruz do Sul. Com a identificação da presença de MIB e GSM no manancial que abastece a cidade o monitoramento constante é de fundamental importância para identificar a presença das substâncias em concentrações próximas ao limiar de percepção para que os tratamentos alternativos de remoção ou degradação sejam adotados de forma pró ativa.

As etapas convencionais de tratamento de água utilizadas a muitos anos de forma eficiente, hoje necessitam de maiores cargas de coagulantes e a aplicação de mais produtos químicos para que se mantenha os padrões de qualidade, em função da piora na qualidade da água captada para tratamento. Visto isso tão importantes quanto a busca por processos de tratamento de água para a eliminação destes e outros compostos provenientes da degradação dos recursos hídricos é o desenvolvimento de estudos buscando alternativas para minimização, remoção e ou recuperação dos danos ambientais causados aos mananciais degradados e eutrofizados, promovendo a melhora na qualidade da água bruta e equilíbrio no manancial.

Uma vez que os resultados de degradação pela aplicação de O_3/UV em amostras sintéticas apresentaram-se eficientes é de fundamental importância o desenvolvimento de estudos com a aplicação de O_3 isoladamente em amostras reais seja na água bruta, após a etapa de decantação ou ainda filtração para avaliar a eficiência em episódios de florações de algas, nos quais as águas apresentam características peculiares de pH, turbidez, matéria orgânica, etc. definido assim as melhores condições de aplicação e em decorrência de comprovada a eficiência dos métodos estudados em amostras reais o desenvolvimento de estudo de viabilidade econômica da implantação e operação do processo. Resultando assim em avaliar a possibilidade da utilização desta metodologia de tratamento na remoção dos compostos MIB e GSM no tratamento de água para abastecimento público na cidade de Santa Cruz do Sul.

9. BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quim. Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

ANTONOPOULOU, M. et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Res**, v. 53, p. 215-34, Apr 15 2014. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24525070> >.

AUDENAERT, W. T. M. et al. Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 551-557, 2010.

BERNARDO, L. D. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: 1993. 496 p. ISBN 85-7922-111-8.

_____. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Rio de Janeiro: 1995. ISBN 85.7022-117.7.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption - A review. **Chemosphere**, v. 166, p. 497-510, Jan 2017. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27710885> >.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resoluções no 430, de 13 de Maio de 2011** 2011.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017/06/15/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717303353> >.

EKE, J.; WAGH, P.; ESCOBAR, I. C. Ozonation, biofiltration and the role of membrane surface charge and hydrophobicity in removal and destruction of algal toxins at basic pH values. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 56-63, 2018.

FOTIOU, T. et al. Photocatalytic degradation of water taste and odour compounds in the presence of polyoxometalates and TiO₂: Intermediates and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p. 1-9, 2014.

FREITAS, A. M. D.; SIRTORI, C.; PARALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação do Potencial de Processos Oxidativos avançados para Remediação de Águas Contaminadas com Geosmina e 2-MIB. **Quim. Nova**, v. 31, p. 75-78, 2008.

GAO, Z. C. et al. Degradation of acrylamide by the UV/chlorine advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 187, p. 268-276, Nov 2017. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28854381> >.

GLIBERT, P. M. Eutrophication, harmful algae and biodiversity - Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes. **Mar Pollut Bull**, Apr 20 2017. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28434665> >.

GRAY, N. F. Chapter 10 - Water Treatment and Distribution. In: (Ed.). **Water Technology (Second Edition)**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. p.257-282.

HERINGA, M. B. et al. Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂-GAC treatment of drinking water. **Water Res**, v. 45, n. 1, p. 366-74, Jan 2011. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20828782> >.

HUANG, J. et al. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 159, p. 171-179, 2017.

JASIM, S. Y.; SATHTHASIVAM, J. Advanced oxidation processes to remove cyanotoxins in water. **Desalination**, v. 406, p. 83-87, 2017/03/16/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641630741X> >.

JIANG, Y. et al. Spatial and Temporal Variations of Taste and Odor Compounds in Surface Water, Overlying Water and Sediment of the Western Lake Chaohu, China. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 96, n. 2, p. 186-91, Feb 2016. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26585647> >.

JO, C. H.; DIETRICH, A. M.; TANKO, J. M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Res**, v. 45, n. 8, p. 2507-16, Apr 2011. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21392812> >.

JO, J.-O. et al. Decomposition of taste-and-odor compounds produced by cyanobacteria algae using atmospheric pressure plasma created inside a porous hydrophobic ceramic tube. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 291-301, 2014.

KIM, T.-K. et al. Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV photolysis and UV/chlorine reactions. **Chemosphere**, v. 162, p. 157-164, 2016/11/01/ 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516309778> >.

KOROTTA-GAMAGE, S. M.; SATHASIVAN, A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. **Chemosphere**, v. 167, p. 120-138, Jan 2017. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27716585> >.

KUTSCHERA, K.; BORNICK, H.; WORCH, E. Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light. **Water Res**, v. 43, n. 8, p. 2224-32, May 2009. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19303132> >.

LI, Z. et al. Earthy odor compounds production and loss in three cyanobacterial cultures. **Water Res**, v. 46, n. 16, p. 5165-73, Oct 15 2012. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22818951> >.

LI, Z. et al. Cyanobacterial population and harmful metabolites dynamics during a bloom in Yanghe Reservoir, North China. **Harmful Algae**, v. 9, n. 5, p. 481-488, 6// 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1568988310000260> >.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: 2016. ISBN 978-85-7670-271-9.

LTAÏEF, A. H. et al. Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 796, p. 1-8, 2017/07/01/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717302801> >.

MA, J. et al. Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 134-143, 7/12/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616326582> >.

MATILAINEN, A.; SILLANPAA, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351-65, Jun 2010. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20494399> >.

MATSUI, Y. et al. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. **Water Res**, v. 85, p. 95-102, Nov 15 2015. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26302219> >.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, v. 32, n. , p. 188-197, 2009.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Porto Alegre: 2016. 1980 p. ISBN 978-85-8055-523-3.

MEUNIER, L.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. **Water Res**, v. 40, n. 9, p. 1864-76, May 2006. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16635504> >.

MIAO, H.; TAO, W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 1, p. 187-193, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de consolidação no 5, de 28 de setembro de 2017** 2017.

MOOS, M. T. et al. Establishing ecological reference conditions and tracking post-application effectiveness of lanthanum-saturated bentonite clay (Phoslock(R)) for reducing phosphorus in aquatic systems: an applied paleolimnological approach. **J Environ Manage**, v. 141, p. 77-85, Aug 1 2014. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24768837> >.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização-preparação-purificação**. 2. São Paulo: 2007. ISBN 978-85-212-0414-5.

ORTENBERG, E.; TELSCH, B. 42 - Taste and odour problems in potable water. In: (Ed.). **Handbook of Water and Wastewater Microbiology**. London: Academic Press, 2003. p.777-793.

PADEDDA, B. M. et al. Consequences of eutrophication in the management of water resources in Mediterranean reservoirs: A case study of Lake Cedrino (Sardinia, Italy). **Global Ecology and Conservation**, v. 12, p. 21-35, 2017.

PÁDUA, V. L. **Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Micronutrientes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006. 504 ISBN 85-7022-149-5.

PARK, J.-A. et al. Oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by the photo-Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, and the removal of microcystin-LR and trihalomethane from Nak-Dong River water, South Korea. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 345-354, 2017.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTA CRUZ DO SUL. Prefeitura Municipal de Santa Cruz do Sul. 09 de maio 2016 Disponível em: < <http://www.santacruz.rs.gov.br/municipio/lago-dourado> >. Acesso em: 19 de abril.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e técnicas de tratamento**. São Paulo: 2009. ISBN 978-85-212-0498-5.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. D. A. **Tratamento de Água: tecnologia atualizada**. São Paulo: 1991. 322 p.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

SAITO, K.; OKAMURA, K.; KATAOKA, H. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1186, n. 1–2, p. 434-437, 4/4/ 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308000198> >.

SENGUL, A. B.; ERSAN, G.; TUFEKCI, N. Removal of intra- and extracellular microcystin by submerged ultrafiltration (UF) membrane combined with coagulation/flocculation and powdered activated carbon (PAC) adsorption. **J Hazard Mater**, v. 343, p. 29-35, Feb 05 2018. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28938156> >.

SILLANPAA, M. et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54-71, Jan 2018. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28985537> >.

SPEARS, B. M. et al. Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock(R)) application: an analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. **Water Res**, v. 47, n. 15, p. 5930-42, Oct 1 2013. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23911225> >.

SRINIVASAN, R.; SORIAL, G. A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2011.

SU, M. et al. Establishment of quantitative PCR methods for the quantification of geosmin-producing potential and *Anabaena* sp. in freshwater systems. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3444-3454, 6/15/ 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413002674> >.

SUN, D. et al. Identification of causative compounds and microorganisms for musty odor occurrence in the Huangpu River, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 460-465, 3/1/ 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212600126> >.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. **Desalination**, v. 161, p. 79-87, 2004.

UYAK, V. et al. Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. **Desalination**, v. 216, n. 1-3, p. 334-344, 2007.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, E.; DA SILVA FERREIRA, A. C.; NUNES LUDOLF GOMES, L. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. **Desalination**, v. 226, n. 1-3, p. 169-174, 2008.

WANG, D. et al. UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale. **Chemosphere**, v. 136, p. 239-44, Oct 2015. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26025188> >.

WATANABE, Y. Flocculation and me. **Water Research**, v. 114, p. 88-103, 5/1/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416309794> >.

WATSON, S. B. et al. Biochemistry and genetics of taste- and odor-producing cyanobacteria. **Harmful Algae**, v. 54, p. 112-127, 4// 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1568988315301530> >.

WENZEL, J. A. **Lago Dourado e Piscinões**. 2012. 236 ISBN 978-8-99208-35-9.

WU, D. et al. Water eutrophication evaluation based on semi-supervised classification: A case study in Three Gorges Reservoir. **Ecological Indicators**, v. 81, p. 362-372, 2017.

XIE, P. et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. **Water Res**, v. 69, p. 223-33, Feb 1 2015. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25486622> >.

YAMADA-FERRAZ, T. M. et al. Assessment of Phoslock® application in a tropical eutrophic reservoir: An integrated evaluation from laboratory to field experiments. **Environmental Technology & Innovation**, v. 4, p. 194-205, 2015.

YAO, W. et al. Comparison of methylisoborneol and geosmin abatement in surface water by conventional ozonation and an electro-peroxone process. **Water Research**, v. 108, p. 373-382, 2017/01/01/ 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416308594> >.

YUAN, B. et al. Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 53-58, 2013.

ZAITLIN, B.; WATSON, S. B. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths. **Water Research**, v. 40, n. 9, p. 1741-1753, 5// 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406001096> >.

ZAMYADI, A. et al. Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants. **Water Research**, v. 83, p. 171-183, 2015/10/15/ 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415300889> >.

ZANACIC, E.; STAVRINIDES, J.; MCMARTIN, D. W. Field-analysis of potable water quality and ozone efficiency in ozone-assisted biological filtration systems for surface water treatment. **Water Res**, v. 104, p. 397-407, Nov 1 2016. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27576158> >.

ZOSCHKE, K.; BORNICK, H.; WORCH, E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment--a review. **Water Res**, v. 52, p. 131-45, Apr 1 2014. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24463177> >.

ZOSCHKE, K. et al. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5365-5373, 2012/10/15/ 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412004940> >.

ANEXOS

Anexo A – Reportagens publicadas no Jornal Gazeta do Sul relacionadas a problemática de gosto e odor em Santa Cruz do Sul, as reportagens encontram-se disponíveis no acervo da Biblioteca da Universidade de Santa Cruz do Sul.



Figura A 1- Reportagem publicada no Jornal Gazeta do Sul, em 1º de março de 2016 relatando a problemática de gosto e odor na água em Santa Cruz do Sul.

GERAL | QUINTA-FEIRA
28 de abril de 2016 | 5
Gazeta do Sul

SANTA CRUZ ■ Consumidores reclamam do gosto e cheiro ruins. Corsan recolheu amostras para análise, mas garante que não há riscos

Mau cheiro na água volta a incomodar moradores

Natany Borges
natany@gazetasul.com.br

Desde o último domingo, moradores de partes de Santa Cruz do Sul enfrentam transtornos devido ao mau cheiro da água que sai das torneiras. O problema tem se tornado corriqueiro no município. Tanto que já havia gerado queixas há um mês. A Corsan já foi notificada sobre a situação e, segundo o gerente da companhia, Armin Haupt, medidas vêm sendo tomadas para combater o odor que, mais uma vez, é atribuído à floração das algas no Lago Dourado.

Acostumado a ter de conviver com o mau cheiro da água, o motorista e morador do Bairro Faxinal Adenir de Oliveira, 56, afirma que muitos hábitos foram mudados em sua residência. Além da instalação de um filtro de água, ele procura ferver o líquido antes de utilizá-lo

Problema, mais uma vez, é atribuído ao florescimento de algas no Lago Dourado

Conforme Haupt, este é um processo que ajuda a amenizar o odor, pois remove células de algas, bem como, substâncias odoríferas e gustativas. Outra ação posta em prática foi o recolhimento, ontem, de amostras de água nos bairros em que o problema foi registrado. "Elas foram encaminhadas ao laboratório da companhia, onde químicos vão analisar se o ocorrido está, de fato, relacionado às algas", acrescenta.

Outra santa-cruzense que sente os efeitos do mau cheiro da água é cabeleireira Margit Maria Staub, 44 anos. Residente do Bairro Universitário, ela afirma que desde o fim de semana consome água somente fervida, ou então, da bombona que possui

para cozinhar. "O filtro deu uma amenizada no problema, mas o odor é extremamente desagradável. Pior ainda é quando vou tomar banho. No primeiro jato de água vem um cheiro muito forte", relata.

Ainda na segunda-feira, técnicos da Corsan utilizaram carvão ativado no tratamento da água.

Conforme Haupt, este é um processo que ajuda a amenizar o odor, pois remove células de algas, bem como, substâncias odoríferas e gustativas. Outra ação posta em prática foi o recolhimento, ontem, de amostras de água nos bairros em que o problema foi registrado. "Elas foram encaminhadas ao laboratório da companhia, onde químicos vão analisar se o ocorrido está, de fato, relacionado às algas", acrescenta.

Outra santa-cruzense que sente os efeitos do mau cheiro da água é cabeleireira Margit Maria Staub, 44 anos. Residente do Bairro Universitário, ela afirma que desde o fim de semana consome água somente fervida, ou então, da bombona que possui

em seu salão de beleza. "Dessa vez parece que é um odor diferente. Uma mistura de barro com esgoto. Fica ruim até para tomar o bom e velho chimarrão", finaliza.

Conforme o engenheiro químico e responsável pelo Departamento de água da Corsan, Igor Carraro, não existe uma eliminação completa destes organismos na água. O que é feito é o controle dos nutrientes disponíveis a fim de evitar a floração das algas. ■

Problema comum

Conforme o gerente da Corsan, Armin Haupt, a maioria dos municípios que são abastecidos por mananciais de água parada, como os lagos, têm a tendência de apresentar este tipo de problema. "Geralmente ocorre quando os termômetros marcam altas temperaturas, clima perfeito para proliferação de algas", diz. Outra condição que colabora para o aparecimento das ervas é a chuva com vento. O engenheiro químico Igor Carraro afirma que, apesar do mau cheiro, a população pode ficar tranquila. "As águas que passaram por tratamento não apresentam risco de saúde à população", explica.



■ Corsan recolheu amostras nos bairros onde houve queixas

Figura A 2- Reportagem publicada no Jornal Gazeta do Sul em 28 de abril de 2016 tratando a recorrência do problema de odor na água em Santa Cruz do Sul.

Anexo B- Dosagem de ozônio aplicada nos tratamentos relacionando a seleção do percentual de capacidade de geração no ozonizador, com os tempos de amostragem.

Capacidade de geração de O ₃	Tempo de reação		
	15 minutos (mg L ⁻¹)	30 minutos (mg L ⁻¹)	45 minutos (mg L ⁻¹)
20%	1,76	3,52	5,28
40%	3,52	7,04	10,56
60%	5,28	10,56	15,84

Anexo C- Gráficos da degradação de MIB e GSM com O₃ e UV/O₃.

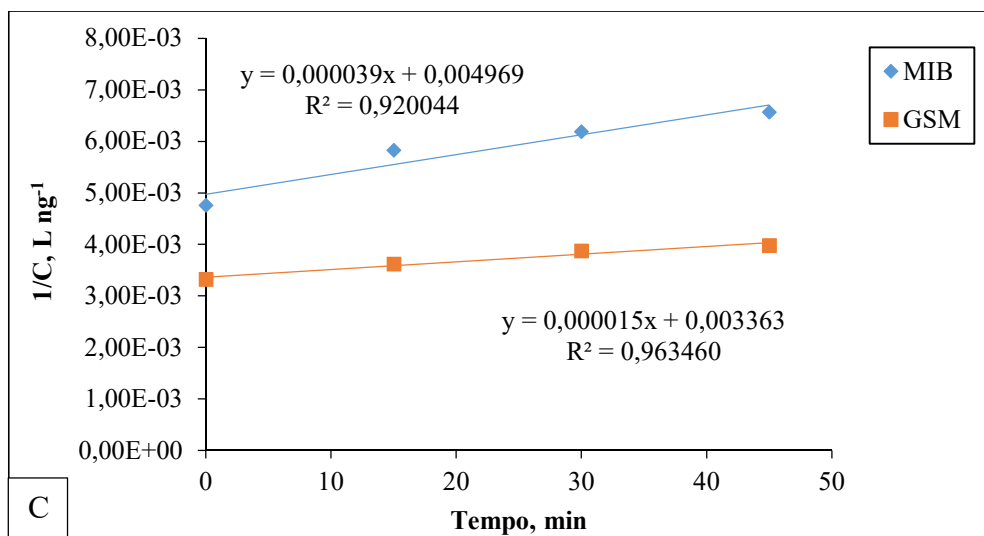
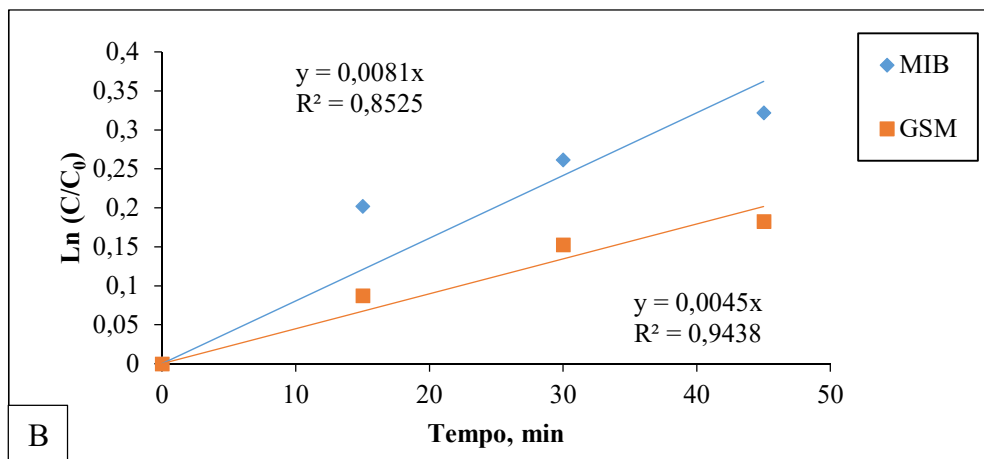
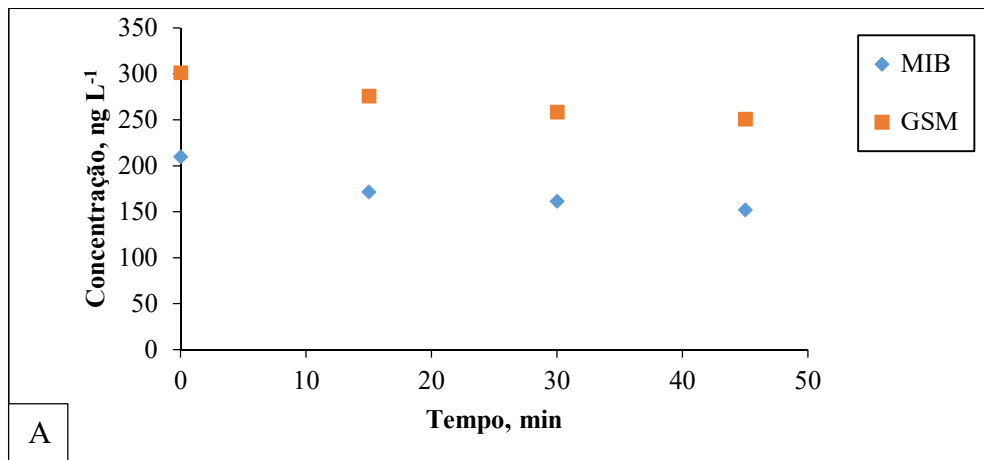


Figura C 1- Degradação MIB e GSM com O₃ 20% equivalendo a 5,28 mg L⁻¹(A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem pra os compostos MIB e GSM (C).

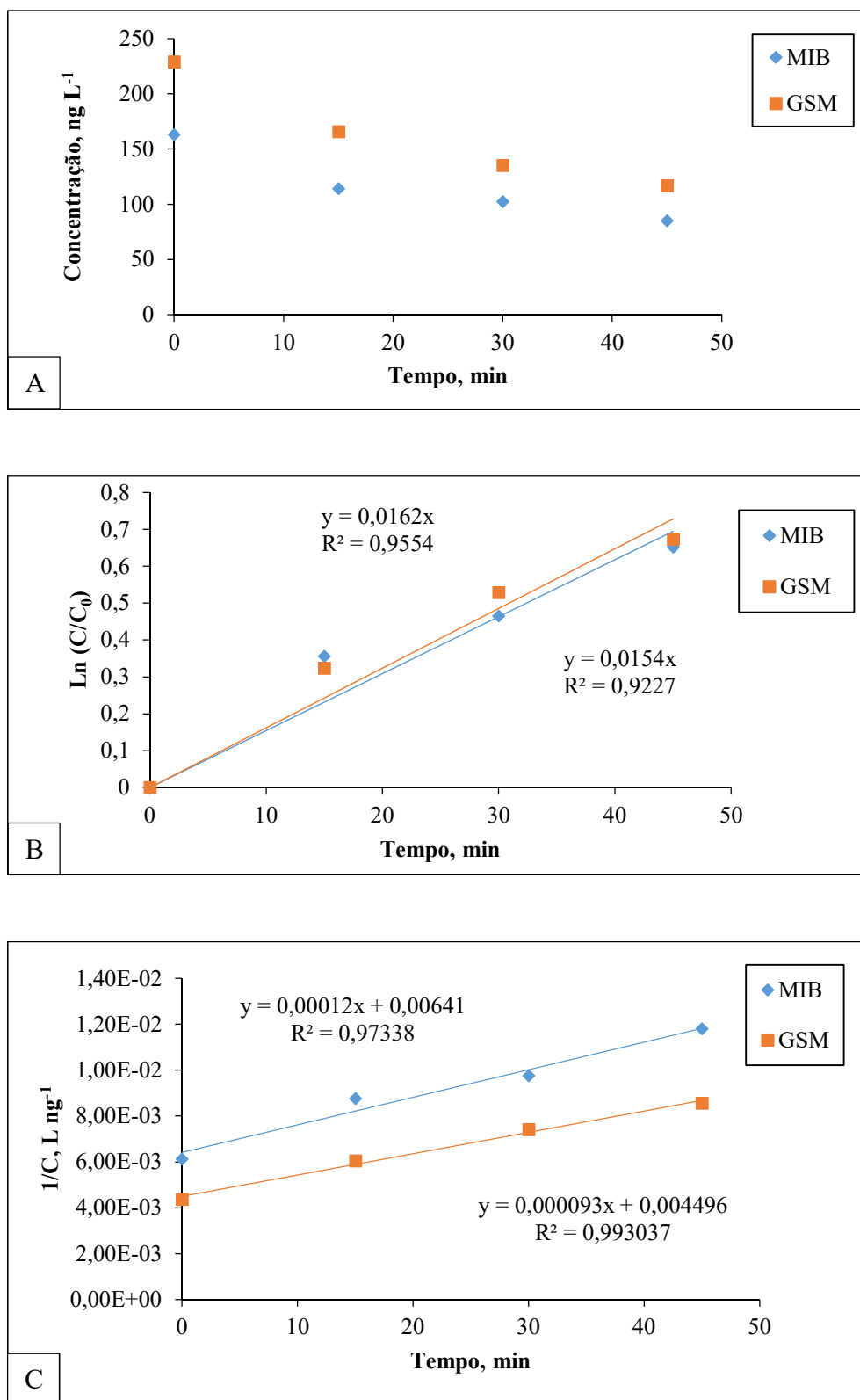


Figura C 2- Degradação MIB e GSM com O₃ 40% equivalendo 10,56 mg L⁻¹ (A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem para os compostos MIB e GSM (C).

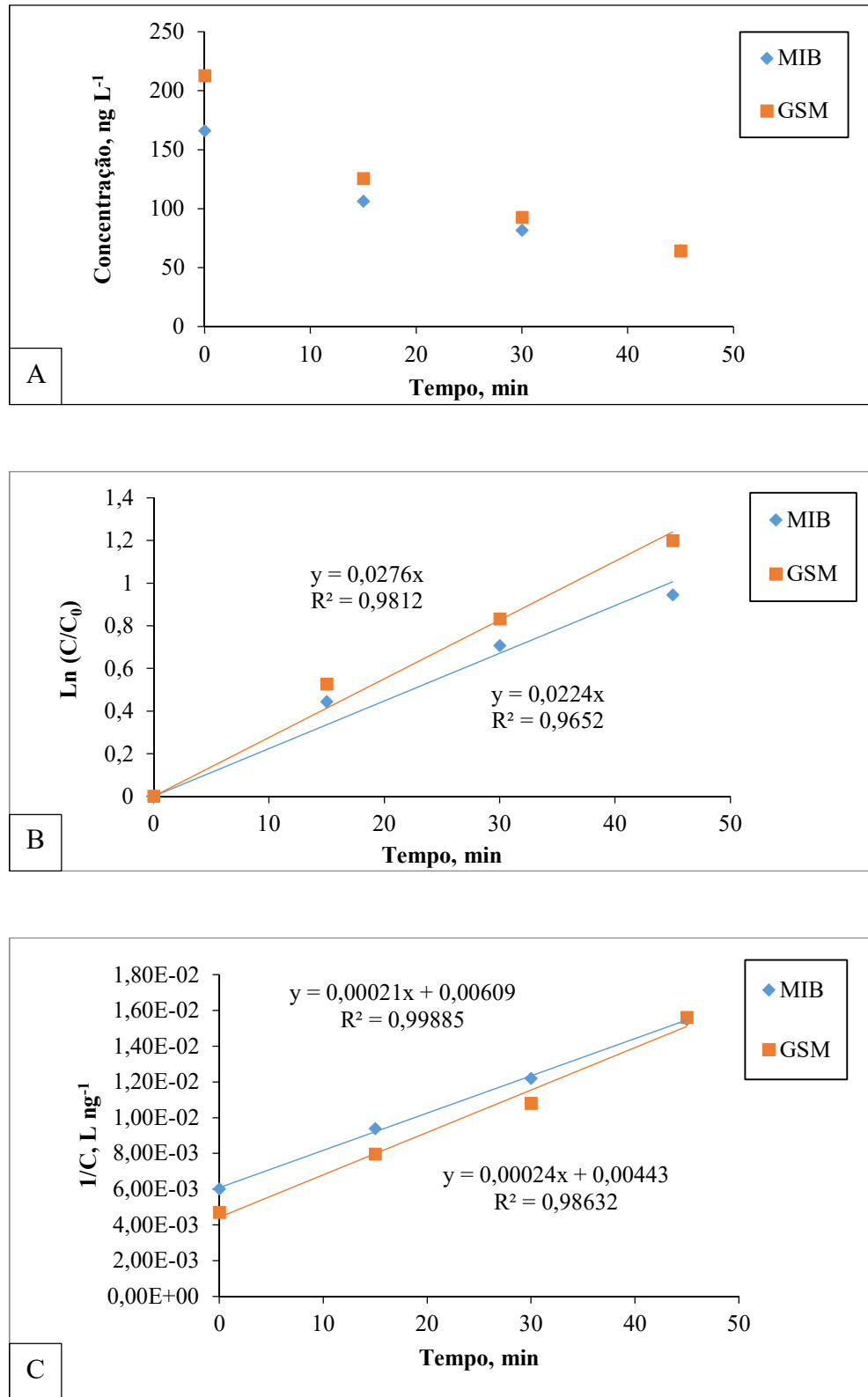


Figura C 3- Degradação MIB e GSM com O₃ 60% equivalendo a 15,84 mg L⁻¹ (A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem para os compostos MIB e GSM (C).

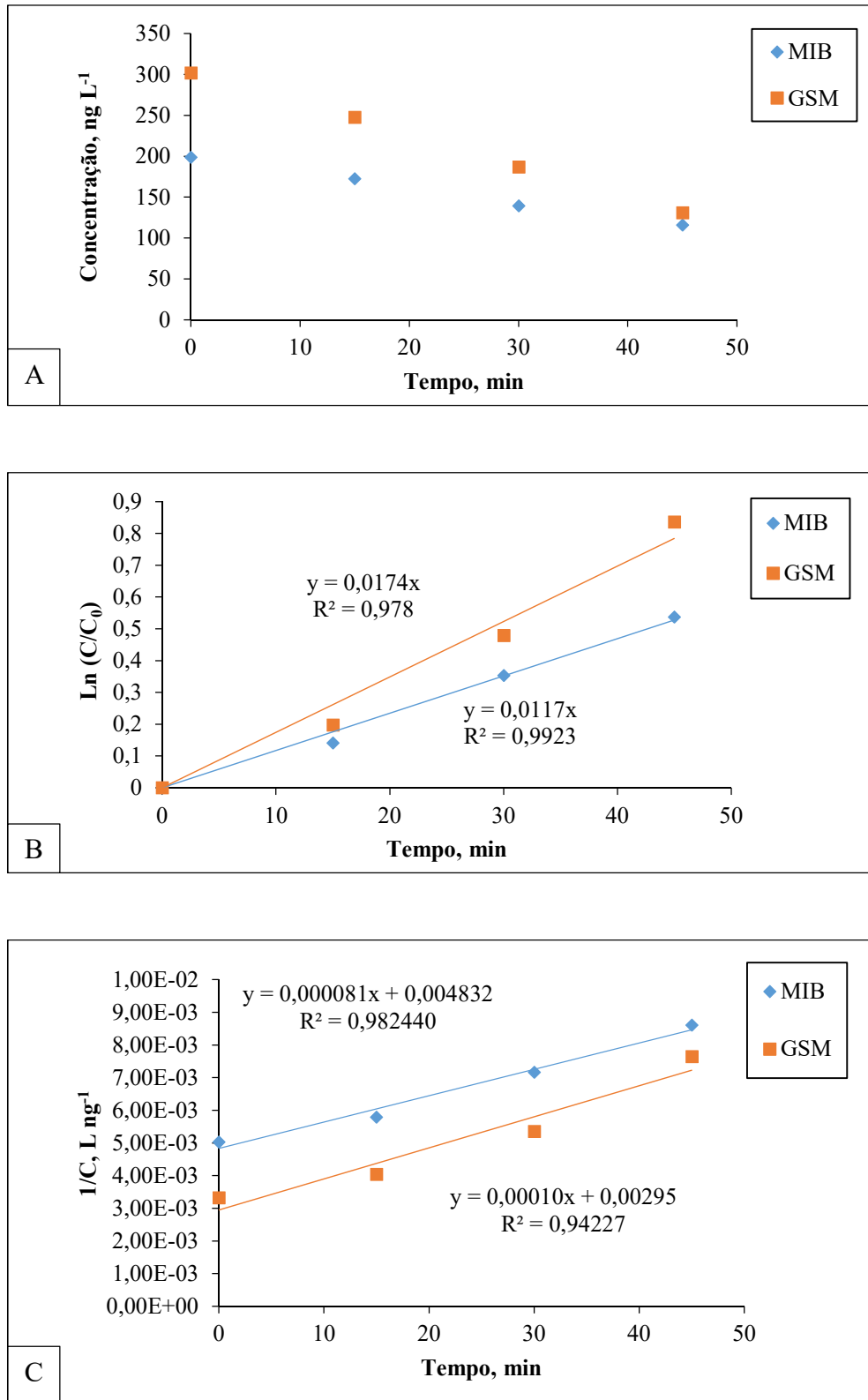


Figura C 4- Degradação MIB e GSM com UV/O₃ 20% equivalendo a 5,28 mg L⁻¹ (A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem para os compostos MIB e GSM (C).

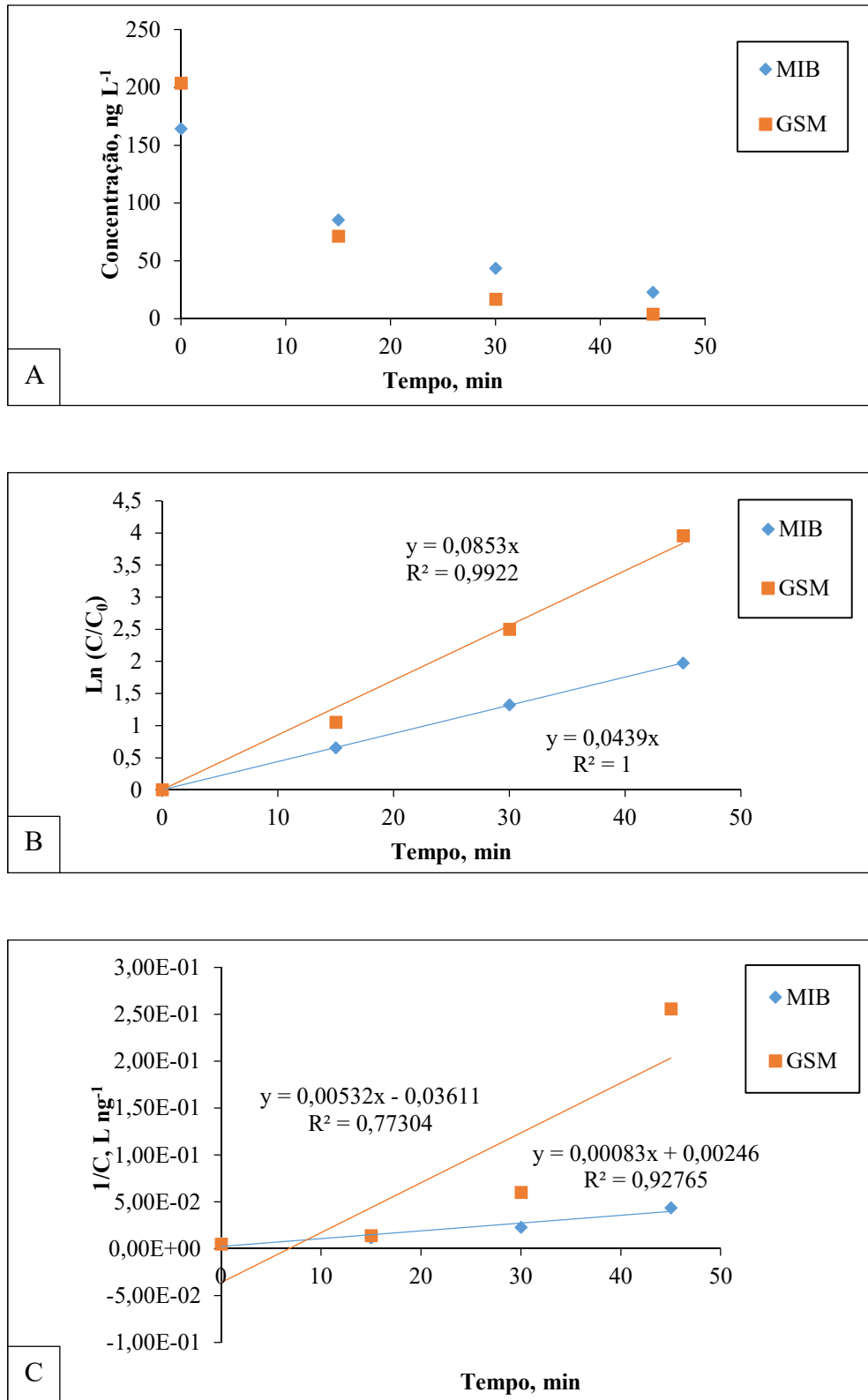


Figura C 5- Degradação MIB e GSM com UV/O₃ 40% equivalendo a 10,56 mg L⁻¹ (A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem para os compostos MIB e GSM (C).

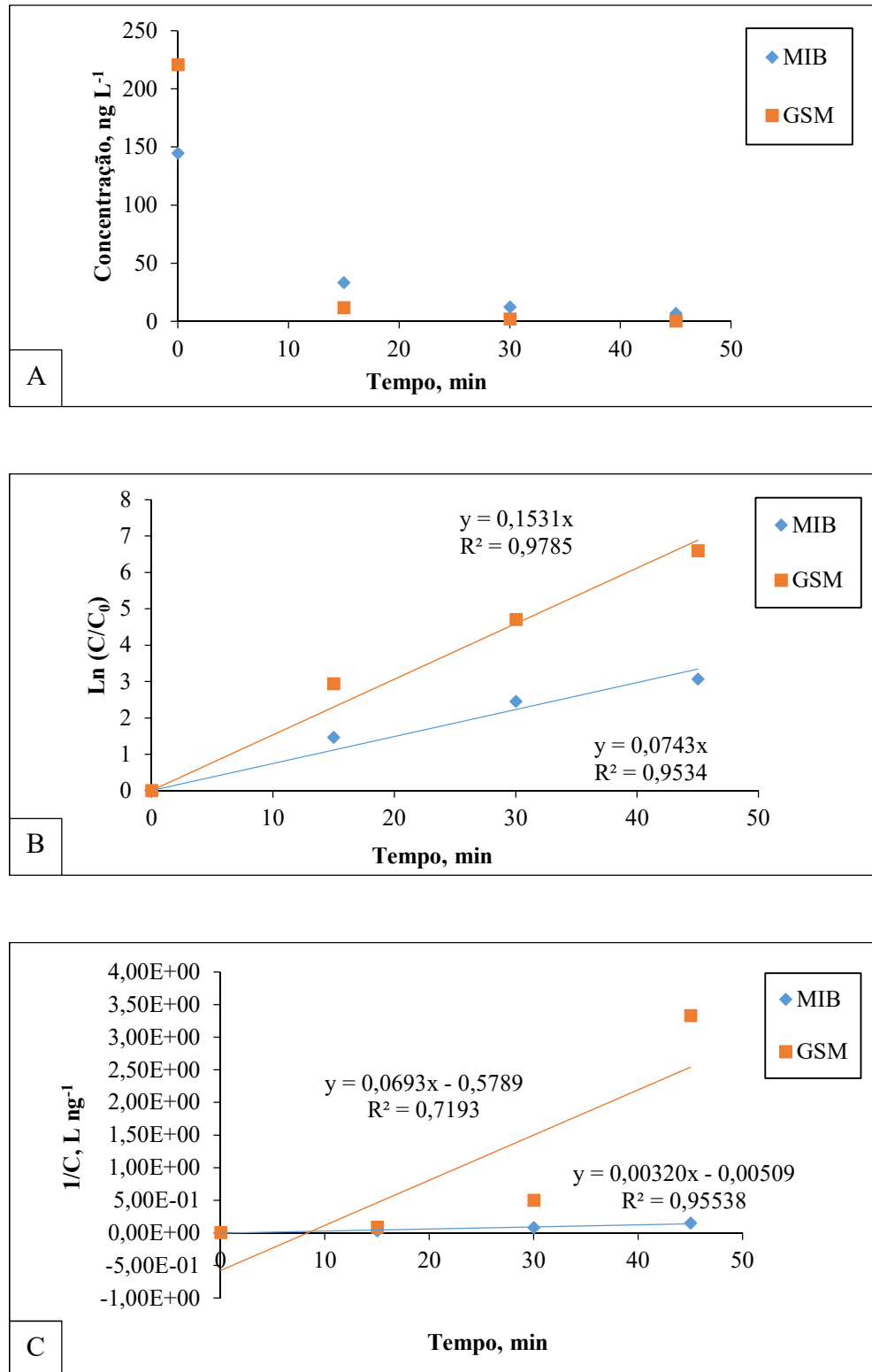


Figura C 6- Degradação MIB e GSM com UV/O₃ 60% equivalendo a 15,84 mg L⁻¹ (A). Cinética de 1^a ordem para os compostos MIB e GSM (B). Cinética de 2^a ordem para os compostos MIB e GSM (C).