



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRO - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO EMPREGO DE CARVÃO ATIVADO
GRANULAR NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NA POTABILIZAÇÃO DE
ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO NORDESTINO**

CAMPINA GRANDE-PB

MAIO / 2012

ALAINE DE BRITO GUERRA

**AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO EMPREGO DE CARVÃO ATIVADO
GRANULAR NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NA POTABILIZAÇÃO DE
ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO NORDESTINO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

ORIENTADORES: PROF^a Dr^a. BEATRIZ SUZANA OVRUSKI DE CEBALLOS

PROF^o Dr. MARCELO LIBÂNIO

CAMPINA GRANDE

MAIO/ 2012

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

G934a Guerra, Alaine de Brito.

Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino [manuscrito]. / Alaine de Brito Guerra. – 2012.

96 f.: il. color.

Digitado

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Dr. Beatriz Suzana Ovruski de Ceballos, Departamento de Biologia”.

“Co-orientador: Marcelo Libânio, Departamento de Engenharia.”

1. Tratamento de água. 2. Cianobactérias. 3. Cianotoxinas. 4. Carvão ativado. I. Título.

21. ed. CDD 628.162

ALAINE DE BRITO GUERRA

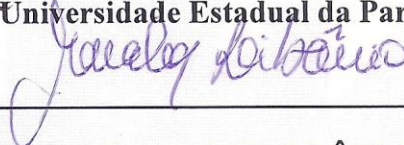
**AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO EMPREGO DE CARVÃO ATIVADO
GRANULAR NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NA POTABILIZAÇÃO DE
ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO NORDESTINO**

Aprovado em 30 /05/2012

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
(Orientadora - Universidade Estadual da Paraíba -UEPB)



Prof. Dr. MARCELO LIBÂNIO
(Orientador - Universidade Federal de Minas Gerais -UFMG)



Prof. Dr. SERGIO F. AQUINO
(Examinador Externo - Universidade Federal de Ouro Preto -UFOP)

Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES
(Examinador Interno - Universidade Estadual da Paraíba -UEPB)

CAMPINA GRANDE-PB

2012

Dedicatória

*A Deus por manter acesa a luz da esperança cada dia de
minha vida fazendo-me sempre acreditar num amanhã melhor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante, fiel companhia, por me conduzir tão firmemente, não permitindo desistir, desanimar ou sequer fragilizar diante das dificuldades.

A meus pais, Bernadete e Maurício, e meus irmãos, Aline e Thiago, pelo amor, apoio, orientação e cuidado. Agradeço por entenderem cada momento de ausência. A distância que nos separa é unicamente física, e cada meta alcançada será sempre compartilhada e dedicada a vocês.

A minha orientadora, professora Beatriz, por sua dedicação e contribuição na minha formação. Pelos anos de orientação acumulados tanto no aspecto intelectual como pessoal, que tanto me ajudou a descobrir a minha real vocação. Agradeço muito pelas oportunidades oferecidas, incentivo, conselhos, e inúmeros ensinamentos.

A meu orientador, professor Marcelo, que perto ou longe se fez sempre presente. Pela disponibilidade em orientar. Pelas discussões sempre repletas de ensinamentos que me fizeram crescer e aprender muito. Agradeço a sua gentileza, seus incentivos, dedicação e oportunidades oferecidas.

Ao querido Professor Alessandro Minillo pela disponibilidade em ajudar, gentileza em esclarecer dúvidas, por estar sempre por perto apoiando com palavras de otimismo e amizade!! Muito obrigada por tudo!!

Ao Professor Sérgio Aquino pelo apoio na caracterização dos carvões estudados e por aceitar participar da banca examinadora.

A Prof^a. Kristyna Lira pelos ensinamentos, pela sua colaboração e dedicação constantes nos ensaios de microcistina LR, pela confiança depositada e me permitir entrar e sair livremente de seu laboratório, muito obrigada!

Ao Prof^o. Wilton pela disponibilidade em ajudar, esclarecer dúvidas, dar sugestões e aceite em compor a banca de defesa.

A todos os colegas de mestrado em especial Marielle e Marcel pela grande amizade construída, e a Hindria, que além de ser uma grande amiga foi também uma grande companheira de pesquisa.

Aos mestrandos e amigos: Silvania, Sátiva, e Josué pelas constantes discussões dentro e fora do laboratório e pelas noites passadas ao lado dos filtros coletando amostras. Agradeço por estarem comigo nos momentos bons e ruins, sempre me apoiando, e fazendo-me acreditar que tudo iria dar certo.

Aos voluntários e bolsitas da EXTRABES pela colaboração em especial a Aluizío, Angélica, Ana Paula, Albiere, Railson e Tales.

A Rogério e a Fábio pela amizade sincera, e pelas palavras de apoio e incentivo que nunca faltaram.

A querida amiga Marina Villar pelos ensinamentos, apoio, confiança e, sobretudo pela amizade.

A Sergio Sales que se fez presente mesmo na distância, sempre com bons conselhos, palavras de apoio, incentivo.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, e a secretária Isabel por sempre se dispor a ajudar.

À CAPES pela concessão da bolsa e à FINEP por ter subsidiado a pesquisa.

“Só fazemos melhor aquilo que repetidamente insistimos em melhorar”

Aristóteles

RESUMO

Usualmente, a potabilização de águas eutrofizadas com alta densidade de cianobactérias e toxinas dissolvidas pela tecnologia convencional não garante que a água produzida esteja dentro dos valores máximos permissíveis de 1,0 µg/L de microcistina (Portaria 2914/2011). Processos adicionais são necessários, e o uso de carvão ativado é considerado medida eficaz na solução deste problema. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar em escala de bancada a remoção de microcistina-LR em água para abastecimento, utilizando tratamento convencional seguido de adsorção por carvão ativado granular. O experimento foi realizado em duas etapas. Na primeira, foram realizados ensaios de coagulação com avaliação de cinco coagulantes (com e sem o emprego de polímeros como auxiliares) para o estabelecimento do mais apropriado para a água em estudo. Na segunda etapa, foram realizados ensaios de coagulação/floculação e sedimentação de acordo com as condições definidas na etapa supracitada, utilizando água bruta com adição de uma concentração definida de extrato de microcistina-LR proveniente do cultivo de *Microcystis aeruginosa*. O efluente final decantado nos jarros do *jar test* foi armazenado, e em seguida aduzido a filtros de areia cujo efluente se distribuía para duas colunas de carvão ativado granular de diferentes granulometrias (0,42 - 1,40 e 0,60 - 2,36 mm). Os resultados dos ensaios de coagulação mostraram que o cloreto de polialumínio, na dosagem de 9,92 mg.L⁻¹ de Al³⁺ e pH entre 5 e 6 (sem adição de alcalinizante ou acidificante), apresentou os melhores resultados em termos de remoção da cor aparente, turbidez, fitoplâncton e em especial da cor verdadeira que se apresenta como forte competidora pelos sítios de adsorção do carvão ativado. As etapas que compõem o tratamento convencional se mostraram pouco eficientes na remoção da microcistina-LR, enquanto que o carvão ativado granular de casca de coco apresentou elevados percentuais de remoção (entre 80 a 100%). Apesar de não ter sido observada diferenças estatisticamente significativas na remoção da MC-LR entre as diferentes granulometrias, o transpasse no carvão de maior granulometria (CC2) ocorreu em um menor tempo de contato (2 horas) o que acabou refletindo em um menor q_e (2,1 µg/g) e uma maior taxa de uso (8,09g_{CAG}/L_{água}) quando comparado ao de menor granulometria (CC1) que apresentou melhor desempenho tanto em relação ao q_e (8,9 µg/g) como pela taxa de uso de (1,93g_{CAG}/L_{água}) confirmando seu uso em escala real, uma vez que garante um efluente com concentração inferior ao que estabelece a Portaria 2914/11 por mais tempo e utilizando uma menor quantidade de carvão.

Palavras – chave: Tratamento de água. Cianobactérias e cianotoxinas. Carvão ativado.

ABSTRACT

Usually, conventional water purification technology with eutrophic waters (high density of cyanobacteria and dissolved toxins) does not guarantee that the water produced is within the maximum allowable concentration of 1.0 µg/L of microcystin (Decree 2914/2011). Additional processes are needed, and the use of activated carbon is considered effective to reduced or eliminate those toxins. The present study aimed to evaluate in a bench-scale the removal of microcystin-LR in water supplies using conventional treatment followed by adsorption with granular activated carbon. The experiment was conducted in two stages. In the first stage coagulation assays were performed with the evaluation of five coagulants (with and without the use of polymers as auxiliaries) in order to select the most appropriate coagulant and its concentration to the water under investigation. The second stage were coagulation / flocculation tests and sedimentation using the conditions defined in the first step with raw water with an addition of a defined concentration of microcystin-LR extract. The extracted was obtained from the culture of a toxigenic strain of *Microcystis aeruginosa*. The final effluent was decanted in the jar test and stored. Two peristaltic pumps adduced the reserved water to the sand filters; the sand filter effluent was distributed to two columns of granular activated carbon with different particle size (0.42 to 1.40 and 0.60 to 2.36 mm). The results of coagulation assays showed the best results of removal of apparent color, turbidity, phytoplankton and particular true color, which is a strong competitor for the adsorption sites of activated carbon, with the polyaluminum chloride (dosage of 9.92 mg L⁻¹ of Al³⁺ and pH between 5 and 6, without the addition of alkalizing or acidifying). The conventional treatment steps were not efficient for microcystin-LR removal while the granular activated carbon from coconut showed high percentages of removal (80 to 100%). Although no statistically significant differences were observed in the removal of MC-LR between the different particle size, the had breakthrough coal to the smaller particle size (CC2) occurred in a shorter contact time (2 hours) which eventually reflected in a lower q_e (2.1 µg/g) and a higher rate of use (8.09 gCAG / Lwater) when compared to the smaller particle size (CC1) that showed the best performance both in terms of q_e (8.9 µg/g) as the rate use of (1.93 gCAG / Lwater) confirming its use in actual scale, since it ensures an effluent concentration below the Decree 2914/11 for a longer time and using a smaller quantity of coal.

Key - words: Water Treatment. Cyanobacteria and cyanotoxins. Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química das principais neurotoxinas produzidas por cianobactérias	24
Figura 2: Estrutura química das cilindrospermopsina (a) e nodularinas (b)	25
Figura 3: Estrutura química das principais variantes de microcistina.....	26
Figura 4: Diagrama de coagulação para sulfato de alumínio proposto por Amirtharajah e Mills (1982).....	29
Figura 5: Estrutura tridimensional da molécula de MC-LR.....	39
Figura 6: Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo da pesquisa	49
Figura 7: Foto aerea do açude Acauã evidenciando os rios Paraíba e Paraibinha	50
Figura 8: Estação de tratamento de água convencional de Itatuba – PB.....	51
Figura 9: Sistema de captação de água (a) do açude Acauã e Estação de Tratamento de água compacta da ETA de Pedro Novo Velho – PB	52
Figura 10: Reação colorimétrica observada no kit ELISA placa após a adição de substrato da enzima (a) e solução STOP (b)	54
Figura 11: Equipamento de <i>Jar test</i> utilizado nos ensaios de coagulação	55
Figura 12: Sistema em bancada representando as etapas de coagulação/floculação e sedimentação (A) filtração em areia (B) e colunas de carvão ativado granular (C)	58
Figura 13: Filtros de areia utilizado no experimento	60
Figura 14: Colunas de carvão ativado granular	61
Figura 15: Diagrama de coagulação para cor aparente remanescente com Cloreto de Polialumínio. Média da cor aparente inicial: 66 uH.....	68
Figura 16: Diagrama de coagulação para cor verdadeira remanescente com Cloreto de Polialumínio. Média da cor verdadeira inicial: 28 uH.....	68
Figura 17: Gráfico com pH_{pcz} do carvão ativado granular de casca de coco com diferentes granulometrias - CAG 1 (0,42 – 1,40 mm) e CAG 2 (0,60 -2,36 mm).....	72
Figura 18: Espectro FTIR do carvão ativado granular de casca de coco com diferentes granulometrias - CAG 1 (0,42 – 1,40 mm) e CAG 2 (0,60 -2,36 mm).....	73
Figura 19: <i>BoxPlot</i> da MC-LR ($\mu\text{g/L}$) na água de estudo (AE), água decantada afluenta aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento	75
Figura 20: Concentração de MC-LR e percentuais de remoção no efluente da coluna de CAG 1 em função do tempo de coleta.....	76

Figura 21: Concentração de MC-LR e percentuais de remoção no efluente da coluna de CAG 2 em função do tempo de coleta.....77

Figura 22: *Box Plot* do pH na água de estudo (AE), água decantada afluyente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento.....80

Figura 23: *BoxPlot* da cor aparente (uH) na água de estudo (AE), água decantada afluyente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento 81

Figura 24: *BoxPlot* da turbidez (uT) na água de estudo (AE), água decantada afluyente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Peso molecular, dose letal e carga das principais variantes de microcistinas	26
Tabela 2: Faixa de variação para taxa de aplicação superficial em decantadores de escoamento horizontal	34
Tabela 3: Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado no tratamento de água	37
Tabela 4: Classificação dos poros do carvão ativado de acordo com seu tamanho	38
Tabela 5: Resumo das vantagens e desvantagens da adição de CAP em distintos pontos de aplicação	42
Tabela 6: Parâmetros físico-químicos, métodos e respectivas referências utilizadas	52
Tabela 7: Parâmetros de controle e respectivos valores utilizados nos ensaios de adsorção ..	56
Tabela 8: Especificações do CAG de casca de coco fornecido pela CARBONMAR	60
Tabela 9: Informações do carvão ativado utilizado no sistema experimental.....	61
Tabela 10: Caracterização da água do Açude Acauã	64
Tabela 11: Resultados da diversidade e concentração de células fitoplânctônicas no período entre nov/11 e mar/12 na água do Açude Acauã	65
Tabela 12: Parâmetros ótimos de coagulação obtidos sem aplicação de polímeros com os cinco coagulantes primários estudados.....	67
Tabela 13: Desempenho do PAC com polímeros como auxiliar de coagulação na remoção da turbidez, cor aparente e verdadeira.....	70
Tabela 14: Melhores dosagens de PAC isolado e combinado com polímeros.....	71
Tabela 15: Resumo da caracterização do CAG de distintas granulometrias.....	73
Tabela 16: Grupos funcionais do carvão detectados por espectroscopia FTIR.....	74
Tabela 17: Parâmetros adotados e os resultados obtidos na determinação do q_e para as duas colunas de carvão ativado avaliado.....	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Cianobactérias e a ocorrência de florações.....	17
3.2 Cianotoxinas	23
3.3 Etapas do tratamento convencional e a remoção de cianobactérias e cianotoxinas	27
3.3.1 Coagulação/floculação.....	28
3.3.1.1 Mecanismos de coagulação.....	30
3.3.1.2 Tipos de coagulantes	31
3.3.2 Sedimentação e flotação	33
3.3.3 Filtração em areia	35
3.3.4 Adsorção por carvão ativado.....	36
3.3.4.1 Isotermas de adsorção.....	40
3.3.4.2 Carvão ativado em pó.....	41
3.3.4.3 Carvão ativado granular	43
3.4 Processos físicos e químicos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas	45
4. METODOLOGIA.....	48
4.1 Reservatório estudado.....	50
4.2 Armazenamento de caracterização da água base.....	52
4.2.1 Clorofila - <i>a</i>	53
4.2.2 Quantificação do fitoplâncton	53
4.2.3 Quantificação de MC-LR com Kit ELISA	54
4.3 Definição das condições ótimas de coagulação.....	55
4.4 Água de estudo (AE)	56
4.4.1 Preparação do extrato de MC-LR.....	56
4.4.2 Preparação da água de estudo	57

4.5 Tratamento convencional seguido por adsorção em coluna de CAG.....	57
4.5.1 Descrição geral do sistema experimental	58
4.5.2 Procedimento geral.....	58
4.5.3 Descrição do filtro de areia.....	59
4.5.1 Seleção e caracterização dos carvões ativados	60
4.5.2 Descrição das colunas de carvão ativado granular	61
4.6 Tratamento estatístico.....	62
5. RESULTADOS	63
5.1 Caracterização da água	63
5.2 Definição das condições ótimas de coagulação.....	65
5.2.1 Uso do PAC associado a polímeros como auxiliar de coagulação.....	68
5.3 Uso do carvão ativado granular na remoção de MC-LR	70
5.3.1 Características do carvão ativado granular	70
5.3.2 Remoção de MC-LR.....	70
5.4 Características físico-químicas	70
5.5 Remoção de cor aparente, verdadeira e turbidez.....	73
6. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APÊNDICE A: Diagrama de coagulação para o polímero catiônico natural.....	89
APÊNDICE B: Diagrama de coagulação para o polímero catiônico sintético	90
APÊNDICE C: Diagrama de coagulação para o polímero aniônico sintético	91
APÊNDICE D: Diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio	92

1. INTRODUÇÃO

As cianobactérias apresentam metabolismo inconstante e adaptações estruturais diversificadas, permitindo-lhes habitar facilmente grande variedade de ambientes terrestres e aquáticos. Nas regiões tropicais semiáridas, as altas temperaturas ao longo do ano, as prolongadas horas de insolação e a formação dentrítica dos reservatórios de acumulação (açudes) favorecem a ocorrência das florações, cujo crescimento e reprodução alteram a qualidade da água pela produção de substâncias precursoras do sabor e odor desagradável (2-metilisoborneol - MIB e geosmina), assim como pela produção de substâncias tóxicas (cianotoxinas).

As preocupações com as florações de cianobactérias se intensificaram após reconhecimento da capacidade de algumas espécies produzirem cianotoxinas, com efeitos dermatotóxicos, hepatotóxicos e neurotóxicos, sendo as hepatotoxinas as causas de intoxicações mais frequentemente observadas. A primeira observação comprovada do efeito fatal das cianotoxinas em humanos ocorreu em 1996 em uma clínica de hemodiálise em Caruaru, Pernambuco, onde 52 pacientes que receberam água contaminada com hepatoxinas foram a óbito (CARMICHAEL et al., 2001, AZEVEDO et al., 2002). Esse fato chamou a atenção mundial sobre essas substâncias e sobre os perigos dos ambientes aquáticos eutrofizados para a saúde pública. Como consequência, a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1998) introduziu nos Guias sobre Qualidade de Água de Consumo Humano valores máximos permissíveis para cianobactérias em mananciais destinados a fornecer água para consumo humano e sobre as concentrações de cianotoxinas na água tratada (OEHRLEI et al., 2002).

No Brasil, as cianobactérias e as cianotoxinas foram incluídas como parâmetros de monitoramento na Portaria 1469/2000 (BRASIL, 2000). Atualmente a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde exige a análise de microcistinas (MC-LR) e saxitoxinas (STX) na água para consumo humano e estabelece como valor máximo permitido $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para MC-LR e $3,0 \mu\text{g}$ equivalente STX/L, respectivamente. A análise de cilindropermopsina na água potável só é recomendada, quando for detectada a presença de gêneros potencialmente produtores no ponto de captação do manancial superficial, observando o valor máximo aceitável de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

O tratamento da água do tipo convencional, embora seja o mais difundido no País, apresenta limitações em relação à remoção de algas e cianobactérias. Tais limitações manifestam-se basicamente na dificuldade de coagulação e floculação de tais contaminantes, ocasionando redução da eficiência de sedimentação, colmatação dos filtros, aumento na dosagem de produtos químicos e maior geração de lodo (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2001).

Mesmo diante dos diversos problemas operacionais, se otimizado, o tratamento convencional poderá ser eficiente na remoção de células de cianobactérias, sendo, entretanto, ineficiente na remoção de metabólitos secundários dissolvidos liberados durante a lise celular, tais como as cianotoxinas (DRIKAS et al., 2009).

O reconhecimento da existência dessas limitações no tratamento convencional promoveu o desenvolvimento de tecnologias específicas no tratamento de água, com destaque para a adsorção em carvão ativado que tem sido utilizada devido à elevada eficiência na melhoria da qualidade da água. O emprego do carvão ativado isoladamente ou em complemento ao tratamento convencional tem sido considerado efetivo na remoção das cianotoxinas. Para sua efetiva utilização, é necessário identificar; por meio de testes em unidades-piloto ou em escala de bancada; o tipo de carvão mais eficiente para a adsorção das cianotoxinas presentes na água, bem como a dosagem apropriada quando do emprego do carvão em pó.

É nessa perspectiva que a presente pesquisa busca avaliar em escala de bancada a eficiência da adsorção por carvão ativado granular na remoção de microcistina - LR em águas eutrofizadas usadas para consumo humano após tratamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a remoção de microcistina-LR na água do açude Acauã/PB por adsorção em carvão ativado granular, após as etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração em areia.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de cinco coagulantes primários - sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, polímero sintético catiônico, polímero natural catiônico e polímero sintético aniônico - na obtenção de água potável, a partir da água do açude Acauã.
- Avaliar o emprego do coagulante mais adequado em combinação com os polímeros orgânicos como auxiliares de coagulação
- Comparar a eficiência do carvão ativado granular de casca de coco com diferentes granulometrias na remoção de microcistina-LR.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cianobactérias e a ocorrência de florações

As cianobactérias habitam ambientes diversificados, variando de lagos hiper-salinos e antárticos até fontes térmicas, superfícies rochosas e solos desérticos. É possível que tenham sido o primeiro grupo capaz de realizar fotossíntese com liberação de oxigênio gasoso, que ao se acumular na atmosfera primitiva permitiu o desenvolvimento da camada de ozônio, e, por conseguinte, o aparecimento de organismos aeróbios na Terra (RASMUSSEN et al., 2008; MADIGAN et al., 2004).

O grupo das cianobactérias está representado por cerca de 150 gêneros e mais de 2000 espécies identificadas. Cerca de 40 gêneros estão descritos como produtores de cianotoxinas (APELDOORN et al., 2007), podendo este número estar subestimado em decorrência das dificuldades relacionadas à identificação taxonômica destes organismos (KOMÁREK, 2003).

A morfologia básica das cianobactérias inclui formas unicelulares, coloniais e filamentosas. Os agrupamentos coloniais podem estar protegidos por camadas mucilaginosas produzidas pelas próprias cianobactérias (REYNOLDS, 2006). Para Tucci e Sant'anna (2003), a ampla mucilagem produzida pelo gênero *Microcystis* atua como uma forma de sombreamento diminuindo a diversidade e riqueza de espécies. Ao contrário, as florações de *Cylindrospermopsis* apresentam tricomas finos e alongados que permitem a coexistência de outras espécies.

Muitas cianobactérias apresentam vacúolos, estruturas membranosas que podem se encher com gás ou com água e que conferem flutuabilidade e regulação da profundidade de localização na coluna d'água às cianobactérias (REYNOLDS, 2006). Esse mecanismo adaptativo gera variações da sua densidade que pode atingir valor menor que da água, favorecendo a flutuabilidade na superfície líquida (HENDERSON et al., 2008). Com esse mecanismo as cianobactérias otimizam as condições de luz e nutrientes. A presença de pigmentos acessórios, como as ficobilinas e xantofilas, garante a utilização da luz nos extremos do espectro visível (400-700 nm).

Estudos experimentais mostraram que águas com elevada concentração de fósforo, baixa razão N:P, estratificação térmica e elevados pH e temperatura favorecem a formação de florações (*blooms*) de cianobactérias (JACOBY et al., 2000; PAERL, 2008, FERNANDES, et al., 2009).

As cianobactérias são capazes de produzir uma ampla gama de metabólitos secundários. Alguns apresentam aplicação na área médica, como no desenvolvimento de drogas anti-tumorais, tratamento de diabetes, asma e malária. Outros usos incluem fabricação de produtos como corantes para alimentos e indústrias de cosméticos, ácidos graxos essenciais e agentes marcadores fluorescentes. São também aplicadas no tratamento de águas residuárias e na remoção de metais pesados, na piscicultura, e como alimento para peixes, ostras e mariscos (PINOTTI e SEGATO, 1991). As cianobactérias produzem também toxinas, compostos que não estão envolvidas diretamente no crescimento, desenvolvimento ou reprodução, mas apresentam efeitos prejudiciais em outros organismos (CARMICHAEL, 1992; WIEGAND e PFLUGMACHER, 2005; APELDOORN et al., 2007).

Alguns autores acreditam que as cianotoxinas apresentam função protetora contra herbivoria (CARMICHAEL, 1992). Outros admitem que possam atuar como mediadoras de interações entre cianobactérias com outros componentes. Acredita-se também que a produção dessas toxinas possa estar relacionada à comunicação intercelular, seja intra ou interespecífica (KEARNS e HUNTER, 2000).

Populações de cianobactérias tóxicas têm ocorrência global. Gêneros como *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Nostoc* e *Planktothrix* são mencionados internacionalmente como principais produtores de cianotoxinas (CARMICHAEL, 2001; COOD et al., 2005).

Em países africanos, *Microcystis*, *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Planktothrix* são os gêneros dominantes e mais comuns no verão e outono. Na África do Sul a ocorrência de cianobactérias tem se mostrado ampla e crescente. Além dos gêneros mencionados, *Cylindrospermopsis* passou a ser observada (HARDING, 2005; VAN GINKEL, 2004). Na Ásia ocidental problemas de saúde relacionados com a presença de microcistinas e cilindrospermopsinas foram registrados em Israel, Turquia, Paquistão, Índia, Bangladesh, Sri Lanka, Arábia Saudita e Kuwait. Os gêneros de cianobactérias encontrados foram *Microcystis*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix* e *Oscillatoria* (BAGCHI, 2005). Na Ásia oriental, a China apresenta diversos problemas relacionados às florações de cianobactérias, com destaque para o lago Thau (terceiro maior lago da China) que devido às constantes florações de cianobactérias se tornou uma ameaça a mais de oito milhões de pessoas através do abastecimento de água e alimentos relacionados à pesca (WILHELM et al., 2011). Desde 1981, o lago diminuiu a diversidade fitoplanctônica e aumentou a densidade de cianobactérias (*Microcystis* e *Anabaena*). Atualmente *Microcystis*

responde por 85,7% do total biomassa de cianobactérias nesse lago (LIU et al., 2010). Problema semelhante tem sido observado no Lago Suwa, o maior lago situado no centro de Nagano (Japão) que desde 1970 apresenta problemas com florações tóxicas de *Microcystis* durante o verão (XIE et al., 2007).

Na Austrália (especialmente em Queensland, Tasmania, e na Região Oeste), o fitoplâncton de reservatórios, lagos e rios muitas vezes é dominado por cianobactérias, as quais foram reconhecidas como um problema sério de qualidade da água superficial nos últimos 20 anos. As florações de cianobactérias tóxicas mais comumente observadas são das espécies *Microcystis spp.*, *Anabaena circinalis* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (HOEGER et al., 2004). Há preocupação generalizada com *Anabaena circinalis*, que em novembro de 2009 no reservatório de Myponga no Sul da Austrália, apresentou concentração de 460.000 cel.mL⁻¹ (DIXON et al., 2011).

Ocorrências de *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix (Oscillatoria)*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis*, *Phormidium*, *Anabaenopsis* e *Gloeotrichia* foram observadas nos 29 países do continente Europeu. As cianotoxinas relatadas na literatura são principalmente as microcistinas, e em alguns países também saxitoxinas e cilindrospermopsinas (CODD, et al., 2005).

Na América do Sul, especialmente na Argentina, Brasil, Colômbia, Chile, Uruguai e Venezuela, os gêneros predominantes registrados até o presente são *Microcystis*, *Cylindrospermopsis*, *Nodularia*, *Anabaena* e *Synechocystis*. A maioria das cianotoxinas identificadas são as microcistinas, confirmadas na Argentina, Brasil, Chile e Uruguai (AZEVEDO, 2005; DÖRR, et al., 2010). No México dentre as espécies potencialmente tóxicas relatadas, *Microcystis aeruginosa* é encontrada em lagos e reservatórios com mais frequência (VASCONCELOS et al., 2010).

No Brasil, as florações de cianobactérias vêm aumentando rapidamente em mananciais de todo o país. Sant'anna et al. (2008) observaram um total de 32 espécies de cianobactérias tóxicas. Na região tropical foram identificadas 14 espécies e na subtropical 27. *Microcystis* e *Anabaena*, assim como em vários outros países, são os gêneros com maior número de espécies tóxicas (7 e 6 espécies, respectivamente). De acordo com Azevedo (2005), dos 26 estados brasileiros em 11 já foram identificadas espécies tóxicas, entretanto estes dados não são recentes e outros estados como a Paraíba já apresentam registros de gêneros e espécies produtoras de cianotoxinas. Bittencourt-Oliveira et al (2010) citam as espécies *Microcystis*

aeruginosa, *M. panniformis*, *M. novacekii*, *Planktothrix agardhii* e o gênero *Anabaena* como os mais freqüentes em corpos aquáticos no Brasil.

Mais de 3 milhões de habitantes utilizam as águas da Lagoa dos Patos no Rio Grande do Sul, tanto para o lazer como o abastecimento humano. Nos últimos 15 anos constantes florações de *Microcystis aeruginosa* vêm sendo registradas (MATTHIENSEN et al., 2009). No mesmo estado, o Rio dos Sinos, no ponto de captação para o reservatório da Refinaria Alberto Pasqualini, foi observada concentração de cianobactérias de até 87.009 cel.mL⁻¹. Os gêneros de maior ocorrência foram *Planktothrix* e *Cylindrospermopsis*. Houve produção de microcistinas e de saxitoxinas por essas cianobactérias, constatada durante os quatros anos de período amostral (CHAVES et al., 2009).

No Sudeste, Gomes (2008) destaca a ocorrência de cianobactérias no manancial de Vargem das Flores desde 1999. Esse manancial abastece parte da população aproximada de 400.000 habitantes da Região Metropolitana de Belo Horizonte. O tratamento de água da estação de Vargem das Flores, anteriormente realizado por filtração direta em linha de escoamento descendente com uma vazão média de 1,0 m³/s, modificou-se com a implantação de unidade de floculação mecanizada e de flotação por ar dissolvido precedendo os filtros, devido à ocorrência de florações.

Na sub-região do Pantanal da Nhecolândia (MS), centro-oeste brasileiro, nas lagoas rasas, denominadas regionalmente como “baías”, “salitradas” e “salinas”, Santos e Sant’Anna (2010), identificaram 21 espécies de cianobactérias em três dessas lagoas observando-se florações de *Anabaenopsis elenkinii*. Tais florações ocorreram especialmente nos períodos de estiagem na lagoa Salina do Meio, cujas condições ambientais são extremas (pH alcalino e condutividade elétrica elevada - superior a 2.000 µS cm⁻¹).

Na Região Norte foram isoladas 39 cepas de cianobactérias apenas no reservatório de Utinga, que abastece cerca de 1.000.000 habitantes na cidade de Belém/PA. Do total aludido, 43,6% produziam microcistinas hepatotóxicas (VIEIRA et al., 2005).

No Nordeste do Brasil a ocorrência de florações de cianobactérias e a presença de cianotoxinas foram relatadas por Costa et al., (2006) no reservatório Armando Ribeiro Gonçalves (RN), segundo maior reservatório da Região (2,4 x 10⁹ m³) e que fornece água para 400 mil habitantes. Foram detectadas na água bruta concentrações de saxitoxina de 3,14 µg.L⁻¹ e de 8,8 µg.L⁻¹ de microcistina, enquanto na tratada 0,16 µg.L⁻¹. Mesmo o tratamento se apresentando eficiente na remoção das toxinas, as elevadas concentrações na água bruta

representam um grave perigo para a população que utiliza a água sem tratamento e pela biomagnificação ao longo das cadeias e teias alimentares.

No estado de Pernambuco Bittencourt-Oliveira et al. (2010) identificaram um gene (mcyB) envolvido na biossíntese de microcistina em todas as amostras ambientais com cianobactérias analisadas em sete reservatórios (Botafogo, Duas Unas, Tapacurá, Carpina, Mundaú, Arcoverde e Jazigo). As espécies predominantes foram *Microcystis aeruginosa*, *M. novacekii*, *M. panniformis*, *Anabaena constricta* e *Planktothrix agardhii*.

No Estado da Paraíba, como em todo o Nordeste, os principais sistemas de abastecimento de água para consumo humano são as represas ou açudes. De cerca de nove mil açudes registrados no Estado, apenas 121 são monitorados pela Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado (AES/A). Os 20 reservatórios com capacidade superior a 30 milhões de m³ representam cerca de 80% da capacidade de armazenamento das águas superficiais no Estado.

Estudos realizados por Macedo (2009) nos 20 principais açudes do Estado no âmbito do Programa de Longa Duração (PELD Caatinga) demonstraram a ocorrência de cianobactérias potencialmente toxigênicas em 18 deles, com predomínio de *Microcystis aeruginosa*, *Cilindrospermopsis raciborskii* e *Plankthotrix agardhii* em 16, especialmente no período seco. Em 13 açudes foi detectada a presença de microcistina, em concentrações inferiores a 0,5 µg.L⁻¹ em 2 deles e em 11 os valores foram superiores a 1,0 µg.L⁻¹. Vasconcelos et al. (2011), considerando os mesmos 20 reservatórios, observaram que em 2006 as florações de cianobactérias se apresentavam em 3% deles enquanto que em 2009 a porcentagem de açudes com florações aumentou para 62%. Os autores ressaltam o aumento da eutrofização nos seis anos transcorridos, associada aos impactos antropogênicos crescentes nas bacias estaduais.

O açude Argemiro de Figueredo (Acauã), o quarto maior açude da Paraíba, localizado na bacia hidrográfica do médio Paraíba é formado pelo barramento dos rios Paraíba e Paraibinha, apresenta registros de florações de cianobactérias desde sua inauguração, em 2002. Estudos realizados nesse reservatório no final de 2002 e início de 2003 evidenciaram que à época apresentava transparência máxima de 0,80 m. A diminuição da transparência foi atribuída ao aumento significativo na densidade fitoplânctonica e redução do volume de água acumulado. As espécies e gêneros de cianobactérias mais comumente observados foram *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena ssp.* e *Oscillatoria spp.*, sendo *Cilindrospermopsis*

raciborskii a espécie que mais contribuiu para a densidade. O açude foi classificado como eutrófico em todas as estações de coleta e em todos os meses amostrados (BARBOSA, MENDES, 2003).

Em 2004 e 2005 a espécie de cianobactéria dominante nesse açude foi *Oscillatoria lauterbornii* seguida pela *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Plankthrothrix sp* e *Microcystis aeruginosa* foram também observadas com grande frequência. Nesse período o açude permaneceu eutrófico com espécies da classe Clorophyceae (48,4%) que apresentaram maior riqueza em relação às Cyanophyceae (25%). Casos de dermatites na população ribeirinha foram associados à presença de florações de cianobactérias (LINS, 2006; SILVA, 2006).

No ano seguinte (2006), o Índice de Estado Trófico (IET) variou de eutrófico para hipereutrófico. Cyanophyceae foi a classe com maior representatividade (70%) (Clorophyceae teve apenas 7%) devido a estabilidade observada na coluna de água, à irradiação, à temperatura e ao pH elevado. Os gêneros e espécies de cianobactérias predominantes foram: *Pseudoanabaena sp*, *Oscillatoria sp*, *Plankthrothrix agardhii*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa* (LUNA, 2008; NASCIMENTO, 2008).

Em praticamente todo período de 2007 e 2008 foi observada predominância das Cyanophyceae, com destaque para as espécies *Plankthrothrix agardhii*, *Pseudoanabaena limnética* e *Cylindrospermopsis raciborskii* e o ambiente permaneceu com elevados graus de trofia (LINS, 2011).

Ainda entre 2007 e 2008, as cianobactérias foram dominantes em relação aos demais componentes da comunidade fitoplanctônica. No período seco, o número de indivíduos da classe Cyanophyceae foi superior a 20.000 ind.mL⁻¹. Foram observadas elevadas concentrações de microcistina na água do açude de Acauã no período seco (3,64 µg.L⁻¹) e em peixes em estudos de bioacumulação, tanto nas vísceras (média de 8,04 µg.kg⁻¹) quanto nos músculos (média de 0,84 µg.kg⁻¹). Tais resultados evidenciam que o controle por parte dos órgãos gestores dos recursos hídricos deve ser cuidadoso, devendo-se estender durante todo o ano, com maior empenho nos meses de seca (MACEDO, 2009).

Lins (2011) ao realizar amostragens em três pontos de coleta (confluência dos tributários, próxima dos tanques-rede com piscicultura intensiva, e na zona de barragem) observaram dominância de espécies filamentosas na zona eufótica e afótica, com destaque para *Plankthrothrix agardhii*. Outras espécies coexistiram no ambiente nesse período alternando-se em dominância como *Pseudoanabaena limnética*, *Cylindrospermopsis*

raciborskii, *Aphanocapsa incerta*, *Dolichospermum circinalis*, *Oscillatoria lacustre*, *Microcystis aeruginosa* e *Microcystys sp.* Amostras coletadas na zona eufótica nos três pontos e posteriormente integradas em uma única amostra revelaram presença de microcistina-LR, alcançando concentrações máximas de 27,29 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no período de seca com densidade de células entre 10^3 e 10^4 (cel.mL^{-1}). Nos meses de maior densidade (10^5 (cél.mL^{-1})) microcistina-LR alcançou a concentração máxima de 6,61 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As altas concentrações de microcistina-LR em vários meses coincidiram com períodos em que o reservatório apresentou dominância de *Plankthothirx agardhii*, *Pseudoanabaena limnética* e *Cylindrospermopsis raciborskii*.

3.3 Cianotoxinas

As cianotoxinas são metabólitos secundários produzidos por algumas espécies de cianobactérias, podendo apresentar estruturas químicas e propriedades toxicológicas diversas (SIVONEN e JONES, 1999). Em humanos, as intoxicações podem acontecer pelo contato com água contendo toxinas, através do consumo de peixes criados em águas com cianobactérias produtoras de toxinas, pelo consumo de água contaminada e pela inoculação intravenosa (hemodiálises).

Apesar de não ser possível garantir que as cianobactérias de fato produzam suas toxinas para o meio extracelular, a liberação de toxinas para a água só ocorre se houver alteração na permeabilidade celular, o que pode ser resultante de situações de estresse, processos de senescência ou por ação de fatores físico-químicos. Shi et al. (1994), em estudos com células de *Microcystis aeruginosa*, localizaram microcistinas principalmente nos tilacóides e nucleóide (estrutura intracelular), e em pequenas concentrações na parede celular (estrutura extracelular), o que pode indicar a possibilidade de também ocorrer liberação em células intactas.

De acordo com sua ação farmacológica as cianotoxinas são classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas.

As neurotoxinas são toxinas que apresentam ação específica no sistema nervoso e os principais gêneros associados a sua produção incluem: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Trichodesmium*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*. São conhecidas pelo menos quatro neurotoxinas produzidas por esses gêneros: anatoxina-a, homoanatoxina-a, anatoxina-a(s), e saxitoxinas, cujas estruturas químicas apresentam-se na Figura 1.

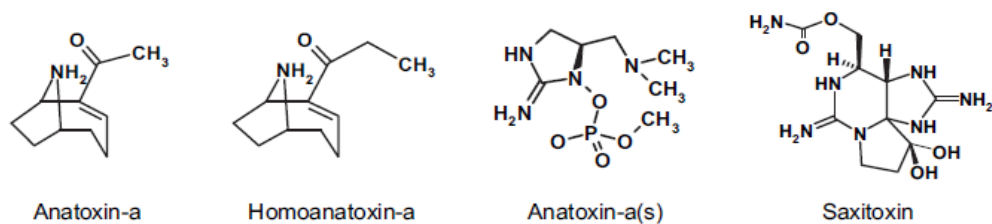


Figura 1. Estrutura química das principais neurotoxinas produzidas por cianobactérias.

Fonte: ARAÓZ et al. (2010)

No Brasil, desde a Região Nordeste até o Sul, tem-se observado aumento da ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* produtora de saxitoxina (STX). A atual Portaria 2914/2011 (MS) estabelece em $3\mu\text{g}$ equivalente STX/L como valor máximo permitido de saxitoxinas em águas destinadas ao abastecimento humano, o que torna extremamente importante o monitoramento dessa toxina.

As hepatotoxinas conforme o nome sugere, são toxinas que atingem células do fígado (hepatócitos) e promovem a desorganização de componentes do citoesqueleto que se retraem e perdem o contato entre si. Com a perda de sua arquitetura, os espaços entre as células acabam sendo preenchidos pelo sangue dos capilares e o fígado acaba desenvolvendo lesões internas. As hepatotoxinas já caracterizadas são as cilindrospermopsinas, nodularinas e as microcistinas (Figura 2 e 3) as quais são geralmente produzidas pelos gêneros *Anabaena*, *Microcystis*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Cylindrospermopsis* e *Plankthotrix* (RUNNEGAR et al., 1981; ERIKSSON et al., 1990; FALCONER, HUMPAGUE, 2005).

As Portarias de Potabilidade nem sempre fizeram menção a limite máximo aceitável para cilindrospermopsina em água para consumo humano por não dispor de dados suficientes (CHORUS e BARTRAM, 1999). Estudos desenvolvidos por Shaw et al. (2000) sugeriram um limite máximo aceitável de $15\mu\text{g.L}^{-1}$ para água potável sendo em seguida incorporado como recomendação na Portaria 1469 e na 518 (Ministério da Saúde 2004). Estudos mais recentes de Humpage e Falconer (2003), baseado em toxicidade por via oral, em doses sub-crônicas para camundongos, levou esses autores a propor $1\mu\text{g.L}^{-1}$ como limite máximo aceitável de cilindrospermopsina em água potável. Atualmente a Portaria 2914/2011 do MS estabelece que quando for detectada a presença de gêneros potencialmente produtores de cilindrospermopsinas no monitoramento de cianobactérias no manancial recomenda-se a análise dessa cianotoxina, observando como valor máximo permitido $1,0\mu\text{g.L}^{-1}$.

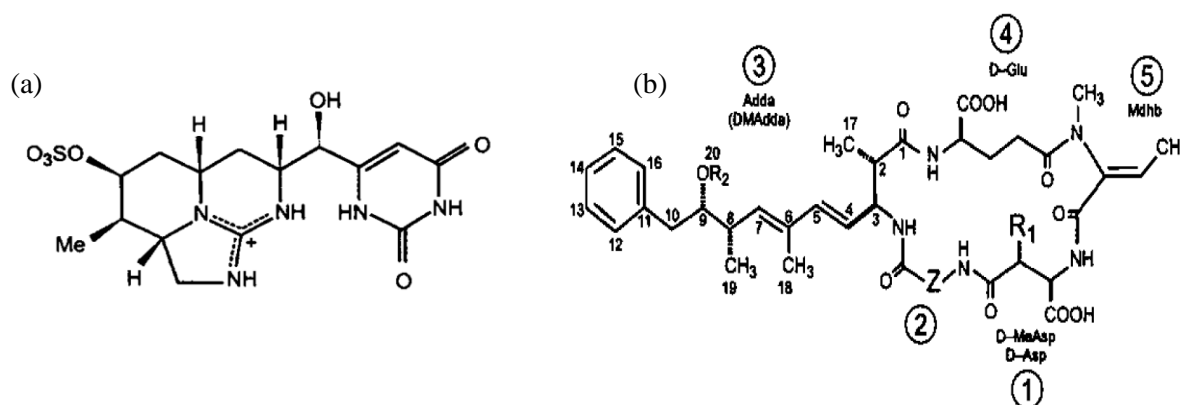


Figura 2. Estrutura química das cilindrospermopsina (a) e nodularinas (b).
Fonte: Chorus e Bartram (1999)

As microcistinas foram incluídas como parâmetros de monitoramento desde a Portaria 1469/2000, desde então (inclusive a atual Portaria 2914/2011) foi estabelecido como valor máximo permitido, 1,0 µg/L de MC-LR. Estruturalmente, as microcistinas são descritas como heptapeptídeos monocíclicos (Figura 3) compostos por sete aminoácidos, incluindo um aminoácido incomum (3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10- fenil - 4 ,6-ácido dienóicos ADDA) de importante poder hepatotóxico que é essencial para a expressão de sua atividade biológica (LEAL e SOARES, 2004) e que ocupa também uma importante posição na degradação da mesma (HARADA et al., 2004; HO et al., 2011; MEREL et al., 2010).

Em geral, são estáveis e resistentes a hidrólise e oxidação a pH neutro; uma vez liberadas das células podem persistir na coluna d'água por longo período. Em águas naturais e no escuro podem persistir por meses e até anos; ainda permanecem ativas a temperatura de 60°C; ocorre hidrólise lenta com quebra da molécula em 10 semanas a pH 1 e em 12 semanas a pH 9. Podem ser oxidadas pelo ozônio ou por outro oxidante forte e degradadas por ação da luz ultravioleta (SIVONEN e JONES, 1999).

Segundo Meriluoto e Codd (2005), as microcistinas são as cianotoxinas isoladas com maior frequência nas florações de cianobactérias ao redor do mundo e as que têm provocado maior número de intoxicações humanas, cuja ação se manifesta de forma mais lenta (comparado às neurotoxinas) através de sintomas como a hemorragias e choque hipovolêmico. Efeitos citotóxicos da microcistina-LR em hemácias humanas foram estudadas por Sicinska, et al. (2006), que observaram alterações significativas na conversão da

oxihemoglobina¹ a metahemoglobina², diminuição da fluidez da membrana, alterações na atividade das enzimas antioxidantes como a catalase, formação de espécies reativas de oxigênio e hemólise.

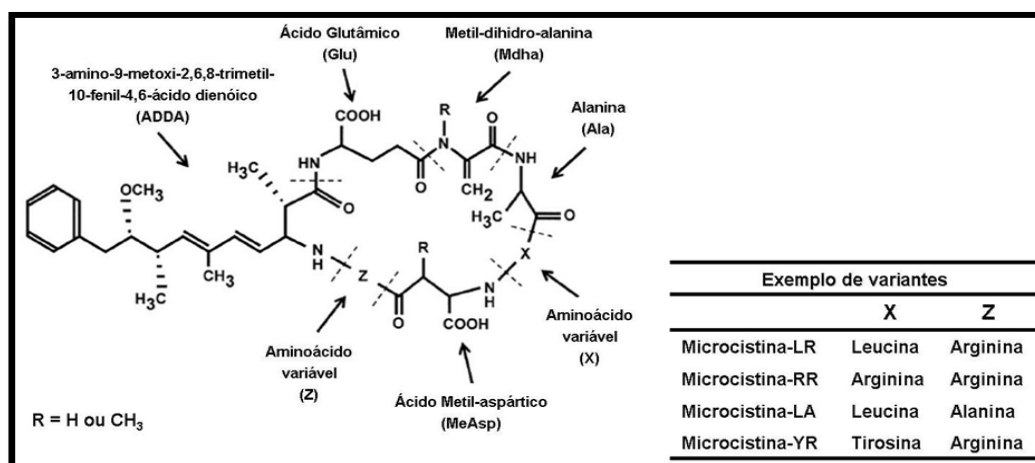


Figura 3. Estrutura química das principais variantes de microcistina.

Fonte: Merel et al., 2010.

Apesar da microcistina-LR ser a mais estudada, outras variáveis como a MC-RR, MC-YR, MC-LA vem se apresentando com frequência. A tabela 1 apresenta algumas características dessas toxinas segundo Ho et al. (2011) em estudo com as referidas variantes.

Tabela 1. Peso molecular, dose letal e carga das principais variantes de microcistinas.

CARACTERÍSTICAS DAS MICROCISTINAS			
Variante de microcistina	Peso molecular (g.mol ⁻¹)	LD ₅₀ (µg.Kg de peso corpóreo)	Carga em pH 6,0-8,5
MC-RR	1038,20	600	0 (--&++)
MC-YR	1045.19	70	-1 (--&+)
MC-LR	995.17	50	-1 (-- &+)
MC-LA	910.06	50	-2 (--)

Fonte: Ho et al., 2011.

¹ Hemoglobina com saturação de oxigênio

² Consiste na forma de proteína da hemoglobina, no qual o ferro do grupo hemo está no estado Fe³⁺ ao invés de Fe²⁺ da hemoglobina normal, sendo incapaz de transportar oxigênio.

As dermatotoxinas são toxinas identificadas como lipopolissacarídeos (LPS) tóxicos geralmente encontrados na membrana externa da parede celular das cianobactérias, sendo potencialmente produzida por todas as espécies. O contato com essa toxina ocasiona irritação cutânea e na mucosa.

3. 3 Etapas do tratamento convencional e a remoção de cianobactérias e cianotoxinas

A elevada frequência de florações de cianobactérias potencialmente toxigênicas e a inclusão, pelo Ministério da Saúde (Portaria 1460/2000, Portaria 518/2004 e Portaria 2914/2011), da quantificação das concentrações de células e de cianotoxinas como parâmetros de controle de qualidade da água bruta destinada ao consumo humano desencadearam uma série de problemas e preocupações às concessionárias de abastecimento, quem em alguns casos, fizeram a opção por mudanças no tipo de tratamento utilizado.

O tratamento convencional é a tecnologia de tratamento de água de uso predominante no Brasil. Segundo dados do IBGE (2008), há cerca de 2.817 municípios dotados de estações de tratamento convencional, dentre os quais 104 na Região Norte, 851 na Nordeste, 1.087 na Sudeste, 545 na Sul e 230 na Centro-oeste (IBGE, 2008). Neste cenário, considerando que diversos municípios dispõem de mais de uma unidade de tratamento, estima-se que mais 3500 estações convencionais estejam em operação no País. Embora predominem em quantidade, dificuldades diversas são observadas na remoção de cianobactérias e cianotoxinas.

A remoção de células intactas de cianobactérias é importante e precisa ser sempre considerada tendo em vista que acarreta a redução significativa das concentrações de precursores de sabor e odor e de substâncias tóxicas na água. Para identificar eventual lise celular no tratamento convencional é necessário avaliar cuidadosamente cada uma das etapas do processo. Um aspecto importante desta avaliação é o efeito do coagulante sobre as células. Estudos realizados por Chow et al. (1999) demonstraram, em escala de bancada e piloto, que a adição de sulfato de alumínio e cloreto férrico e a ação mecânica da mistura rápida e da floculação não provocam nenhum dano às células de *Microcystis aeruginosa*.

Em situações em que a toxina é eliminada por algum processo de lise celular, envelhecimento (senescência) ou ação de fatores ambientais, o tratamento convencional não tem se mostrado eficiente, visto que a toxina se encontrará dissolvida na água (DRIKAS et al., 2009).

3.3.1 Coagulação/floculação

A coagulação é o processo no qual produtos químicos (geralmente sais de alumínio e ferro) são adicionados a água, causando redução das forças que tendem a manter as partículas separadas. Como as partículas presentes na água estão em condição estável, o propósito da coagulação é desestabilizá-las de modo a permitir que se aglutinem e alcancem peso específico superior ao da água (flocos), favorecendo a remoção nos processos subsequentes (VALENCIA, 1992; DI BERNARDO e DANTAS, 2005, LIBÂNIO, 2010).

Esse processo geralmente ocorre na unidade de mistura rápida, tem início segundos após a adição do coagulante, com a formação de espécies hidrolisadas, que por atração eletrostática reúnem as partículas com cargas opostas.

Uma vez agregadas, as impurezas presentes na água seguirão para a floculação, etapa que ocorre como consequência da coagulação. A oportunidade de contato entre as partículas da água desestabilizada pela ação do coagulante aumenta muito nessa etapa, a qual deriva de três mecanismos distintos: a interação pericinética, decorrente da energia térmica das partículas (movimento Browniano); a interação ortocinética, que resulta do movimento da água induzido pela mistura, gerando um gradiente de velocidade entre as partículas, e assim provocando o encontro entre elas; e a sedimentação, mecanismo que ocorre geralmente nos decantadores, onde partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar (LIBÂNIO, 2010).

De acordo com Amirthrajah (1987), a coagulação é um processo complexo que pode ser afetado e até modificado por fatores como dosagem do coagulante, pH, concentração de colóides, turbidez, concentrações de substâncias orgânicas e temperatura.

Os diagramas de coagulação são importantes para definir as condições químicas que governam o processo. Para sua construção é comumente utilizado um equipamento de *Jar test*, onde um determinado volume de água é sujeito a forte agitação após adição de doses diferentes do coagulante. Posteriormente, com a redução da rotação, se formam os flocos para posterior sedimentação. A análise da água decantada permite definir a dosagem do coagulante em função do pH de coagulação (LIBÂNIO, 2010).

De acordo com NBR 12216/1992 (ABNT, 1992) as condições ideais da coagulação em termos de gradiente de velocidade, tempo de mistura rápida e concentração da solução de

coagulantes devem preferencialmente ser determinados através de ensaios de laboratório. Na ausência destes, recomenda-se que a dispersão de coagulantes metálicos hidrolisáveis seja feita com gradientes de velocidade compreendidos entre 700 s^{-1} e 1100 s^{-1} , em um tempo de mistura não superior a 5 s. No caso da floculação, não sendo realizados ensaios prévios, recomenda-se como gradiente máximo de 70 s^{-1} .

O diagrama de coagulação construído por Amirtharajah e Mills (1982) para o sulfato de alumínio com água natural ou sintética formulada em laboratório é apresentado na Figura 4. Observam-se as regiões de pH e as doses de coagulante nas quais predominam cada um dos diferentes mecanismos de coagulação. Conforme observado, os limites em cada região do diagrama não se apresentam de forma fixa; e sim variando em função das condições da água bruta.

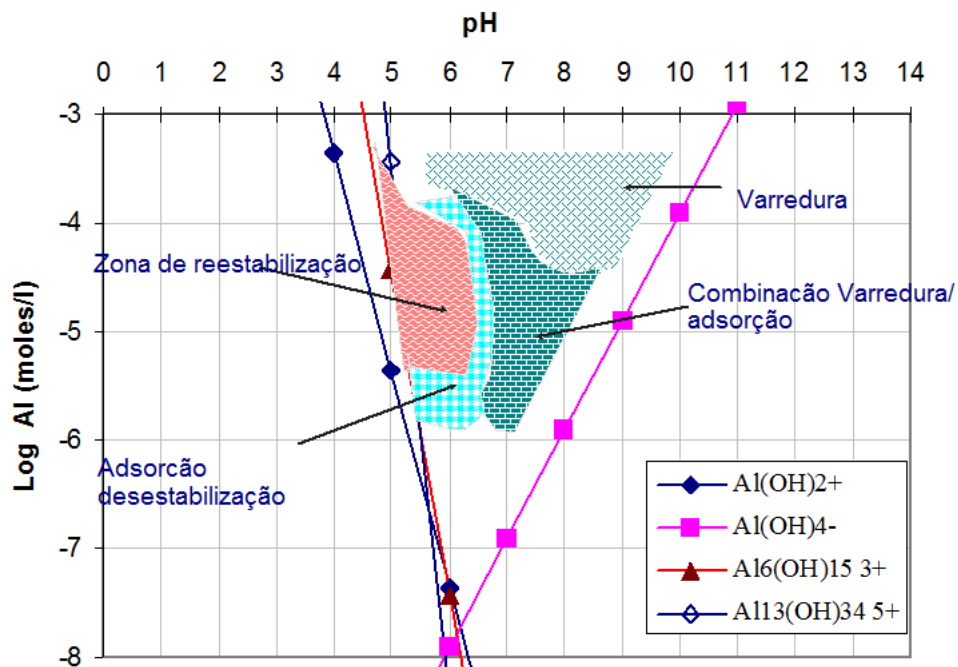


Figura 4. Diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio proposto por Amirtharajah e Mills (1982).

3.3.1.1 Mecanismos de coagulação

O processo de desestabilização das partículas resulta da combinação ou até mesmo da ação individual de quatro mecanismos: a compressão da dupla camada, a adsorção-desestabilização, a varredura e a formação de pontes de hidrogênio. O predomínio de cada um dos mecanismos está diretamente relacionado às condições de coagulação, especialmente no que se refere à dosagem de coagulante, ao pH de coagulação e ainda à forma da partícula (BENHARDT e CLASEN, 1991).

O mecanismo de compressão da camada difusa ocorre quando íons de carga oposta, advindos da elevada concentração de eletrólitos na solução, comprimem a camada difusa que para se manter eletricamente neutra diminui seu potencial elétrico e por conseguinte as forças de repulsão. A eficiência da coagulação nesse mecanismo aumenta com a carga iônica do coagulante. Assim, quanto maior a carga do íon positivo, menor será a quantidade de coagulante requerida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A adsorção-destabilização ocorre quando íons positivos advindos da hidrólise do coagulante são adsorvidos à superfície das partículas até ocorrer a neutralização. Trata-se de um mecanismo predominante para baixas dosagens de coagulante (evitando a formação do precipitado) e baixos valores de pH de coagulação. Como a filtração direta requer apenas a desestabilização das partículas para posterior retenção no filtro, esse mecanismo acaba sendo muito importante para essa tecnologia.

Benhardt e Clasen (1991) destacam que quando as células de cianobactérias são de formato esférico predomina a coagulação pelo mecanismo de adsorção e neutralização, enquanto que para as células filamentosas predomina o mecanismo de varredura. A varredura ocorre quando sais metálicos são usados como coagulantes em concentrações elevadas podendo ocasionar a precipitação de hidróxidos metálicos e a consequente aglomeração das partículas. Quando se faz uso da sedimentação, esse mecanismo passa a ter grande relevância pela maior formação dos flocos e consequente maior velocidade de sedimentação.

A adsorção e formação de pontes químicas envolve o uso de polímeros os quais dispõem de grandes cadeias moleculares. Nesse mecanismo os polímeros atuam como pontes entre a superfície a que estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005, LIBÂNIO, 2010)

3.3.1.2 Tipos de coagulantes

Os coagulantes são produtos químicos inorgânicos ou orgânicos que, quando adicionados na água a uma dosagem ótima, causam a desestabilização das partículas. A maioria dos coagulantes são catiônicos quando dissolvidos em água e incluem produtos químicos, tais como sais de alumínio e ferro e polímeros catiônicos orgânicos.

Os sais de alumínio são os coagulantes mais conhecidos e utilizados. Entretanto, existe considerável preocupação em todo o mundo sobre os níveis de alumínio detectados na água bruta e na água tratada, visto que há suspeitas de que seja um dos agentes que contribui com distúrbios neurológicos que se manifestam na doença de Alzheimer e na demência entre outras (SRINIVASAN et al., 1999). Entretanto, a 4ª edição das “Guias da Qualidade da Água para Beber” da Organização Mundial da Saúde de 2011 (Guidelines for Drinking Water Quality – World Health Organization, 2011) destaca que a principal via de exposição de alumínio para a população de forma geral é através da ingestão de alimentos. Além disso, há pouca indicação de que o alumínio ingerido por via oral seja altamente tóxico para o ser humano apesar da ocorrência generalizada em alimentos e água potável entre outros. Ainda segundo essa guia, apesar da relação entre o alumínio e a doença de Alzheimer não poder ser totalmente descartada, há indícios de que a relação positiva demonstrada em vários estudos epidemiológicos seja casual já que os estudos demonstram-se confusos.

Os sais de alumínio são hidrolisados na água formando complexos com cargas positivas. A eficiência da coagulação com uso desse coagulante depende principalmente da sua dosagem, do pH e da temperatura.

Segundo Heller e Pádua (2006) nem sempre o aumento da dosagem do coagulante garante melhoria na coagulação. Além de representar um desperdício e maiores gastos, a sobredosagem pode reduzir a reversão de carga superficial das impurezas, levando à reestabilização e comprometimento da eficiência do processo bem como da estação de tratamento. O uso em baixas temperaturas e pH pode ocasionar aumento no residual de alumínio na água tratada, podendo representar perigo a saúde bem como problemas no sistema de distribuição, como por exemplo, por floculação espontânea. O baixo pH poderia ser evitado mediante controle, entretanto tal medida poderia implicar em problemas na remoção da turbidez e da matéria orgânica natural - MON (MATILAINEN et al., 2010).

O cloreto de polialumínio (PAC) é um polímero derivado do alumínio que depende menos da temperatura e pH do que os sais de alumínio. Além disso, se observa um menor consumo em relação à alcalinidade e menor residual de alumínio. Os benefícios desse coagulante incluem a melhor formação de flocos em ampla faixa de pH, menor produção de lodo devido às menores dosagens e pouca ou nenhuma necessidade de usar polímeros. Sua maior desvantagem é que tem custos mais elevados do que o sulfato de alumínio e cloreto férrico, podendo entretanto ser compensada sua utilização pela maior eficiência (VALENCIA, 1992).

Os polímeros são denominados de polieletrólitos quando sua unidade monomérica contém grupos ionizáveis, podendo ser classificados em função de sua natureza iônica em polieletrólitos catiônicos, quando apresentam sítios ionizáveis positivos; aniônicos, quando os grupos ionizáveis são negativos, e anfóliticos quando apresentam sítios ionizáveis tanto negativos quanto positivos. Ou ainda como não iônicos quando não apresentam os sítios ionizáveis (BOLTO, 2006).

Importância particular tem sido dada ao papel dos polímeros como coagulantes primários, ou como um substituto parcial de coagulantes convencionais inorgânicos como sais de alumínio e ferro. Dentre as vantagens relatadas em relação a seu uso tem-se certa independência do pH de coagulação, menor dosagem (principalmente quando utilizado como auxiliar), menor volume de lodo gerado, aumento na carga iônica da água tratada e economias de custo de até 25 – 30%. Como desvantagem reporta-se aos custos mais elevados desses coagulantes e menor remoção da turbidez e substâncias orgânicas naturais (BOLTO e GREGORY, 2007).

Polímeros podem ser preparados sinteticamente ou formulados a partir de substâncias naturais. Os polímeros mais utilizados são sintéticos, os quais são geralmente formulados a base do monômero denominado de acrilamida. De acordo com Graham (2008) há normas rígidas em relação ao uso de polímeros sintéticos no tratamento de água na Suíça e no Japão em decorrência da incerteza dos efeitos tóxicos a longo prazo na saúde humana.

Polímero a base de acrilamida são estritamente controlados. Segundo a Organização Mundial da Saúde de 2011 (WHO, 2011) a acrilamida é neurotóxica, afeta as células germinativas e prejudica a função reprodutiva, sendo incluída pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) no Grupo 2A (provavelmente cancerígeno para humanos). Dados recentes destacam que por ser bastante elevada a exposição à acrilamida a partir dos

alimentos e difícil de controlar, é muito importante que a dosagem utilizada como auxiliar de coagulação no tratamento de água seja a mais baixa possível.

A atual Legislação Brasileira, Portaria 2914/2011, determina valor máximo de acrilamida na água tratada de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Vale ressaltar que o Art. 41, parágrafo 6º, atenta que eventuais ocorrências de resultados acima do VMP devem ser analisadas em conjunto com o histórico do controle de qualidade de água e não de forma pontual.

Os polieletrólitos catiônicos são os polímeros mais usados devido a sua alta densidade de carga. A neutralização de carga é relatada como provável mecanismo predominante na remoção de matéria orgânica natural (MON) através de seu uso. São eficazes na remoção da MON hidrofóbica e produzem menor quantidade de lodo. Entretanto, apresentam como aspectos negativos o aumento do custo em virtude do aumento da dose necessária. Além disso, têm-se efeitos tóxicos menos significativos e a formação de flocos menores em virtude da neutralização de cargas (MATILAINEN et al., 2010).

Os polímeros aniônicos apresentam alta massa molar. Atuam na remoção de MON principalmente pelo mecanismo de formação de pontes de hidrogênio. Em alguns casos, tem contribuído com a remoção da matéria orgânica de baixa massa molar. Entretanto, não é tão eficaz como os polímeros catiônicos.

3.3.2 Sedimentação e Flotação

A sedimentação ocorre após a desestabilização das partículas e posterior formação de flocos nas etapas de coagulação e floculação. Se as etapas de coagulação e floculação se apresentarem ineficientes, as demais estarão comprometidas. Como exemplo tem-se os flocos de algas e cianobactérias, que sedimentam lentamente em decorrência das variadas formas, tamanhos e densidade das células, e ao chegar aos filtros poderão dificultar a filtração pela colmatação e redução das carreiras de filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2001). Para que a sedimentação se apresente de modo eficiente, são necessários longos períodos de floculação. Geralmente são requeridas doses mais altas de coagulantes e auxiliares de floculação (DRIKAS, et al., 2001).

O parâmetro mais importante no dimensionamento e no funcionamento das unidades de decantação é a velocidade de sedimentação também denominada como taxa de aplicação superficial. De acordo com a NBR 12216 (ABNT, 1992), na ausência de ensaios que definam o valor da velocidade de sedimentação, opta-se por definir tal parâmetro em função da vazão

afluente, considerando a possibilidade de menor eficiência da operação quando se refere às estações de pequeno porte.

A *American Society Civil Engineering* (ASCE) e a *American Water Works Association* (AWWA) definem as faixas de variação para a velocidade de sedimentação em relação ao uso do sulfato de alumínio como coagulante, em função das características da água bruta e, por conseguinte, do que se pretende remover. Na Tabela 2 observa-se que as menores taxas de aplicação superficial (20 a 32 m³/m².dia) estão relacionadas à remoção de algas por sedimentação. O contrário se observa em relação à remoção da turbidez (32 a 48 m³/m².dia) e mantendo-se de forma intermediária características associadas à cor das águas (24 a 40 m³/m².dia).

Tabela 2. Variação para taxas de aplicação superficial em decantadores de escoamento horizontal

Objetivo	Taxa de aplicação superficial (m ³ .m ⁻² .dia ⁻¹)
Remoção da turbidez	32 a 48
Remoção da cor verdadeira e compostos orgânicos	24 a 40
Remoção de algas	20 a 32

Fonte: ASCE/AWWA

Em decorrência das dificuldades apresentadas pela sedimentação na remoção de algas e cianobactérias em águas eutrofizadas, tem-se em muitos casos optado pelo uso da flotação. O tratamento desse tipo de água por sedimentação, normalmente requer dosagens elevadas de coagulante e em consequência se produzem elevadas quantidades de lodo nos decantadores, dificultando sua disposição final. Das estimadas 3500 Estações de Tratamento Convencional existente no Brasil, apenas cerca de 21 apresentam o sistema de flotação por ar dissolvido.

A flotação pode ser descrita como um processo físico de separação gravitacional, em que bolhas de gás (geralmente do ar atmosférico, em decorrência do baixo custo e segurança operacional) entram em contato com as partículas em suspensão, resultando em um aglomerado de densidade inferior à do líquido. A densidade diferencial causa aumento da força de empuxo do aglomerado, que flutua até a superfície do líquido, onde se acumula na forma de lodo para posteriormente ser removido (GREGORY et al., 1990).

Estudos realizados por Teixeira e Rosa (2006), demonstraram que a flotação por ar dissolvido é o melhor processo usado na remoção de *Microcistis aeruginosa*, em substituição

à sedimentação por apresentar maior eficiência na separação de partículas de baixa densidade. Além disso, o custo operacional é estimado em cerca de 10 a 15% menor em comparação à sedimentação, em decorrência da economia no tratamento do resíduo (MOUCHET e BENNÉLYE, 1998).

3.3.3 Filtração em areia

A filtração é o processo que tem como principal função a remoção de partículas suspensas e coloidais. Ocorre geralmente no final do tratamento, sendo portanto uma etapa fundamental na garantia da qualidade da água, podendo ser realizada com baixa (filtros lentos) ou alta (filtros rápidos) taxa de filtração, em meios porosos (papel de filtro) ou em meios granulares (areia, antracito), por escoamento ascendente, descendente ou misto (ascendente/descendente) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Para que as partículas na suspensão sejam efetivamente removidas durante a filtração é necessário levar em consideração além da taxa de filtração, as características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, e sua forma de operação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Segundo a NBR 12216/1992 a taxa de filtração para filtros rápidos deve ser determinada por meio de ensaios com filtro piloto com camada filtrante igual à dos filtros a serem construídos. Não sendo possível proceder a estes ensaios, a taxa de filtração máxima para filtro de camada simples é de $180 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ e para filtro de camada dupla $360 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$.

De modo geral a filtração resulta da ação dos mecanismos de transporte, aderência e desprendimento. O mecanismo de transporte é caracterizado pela condução das partículas à superfície do material granular e posterior adesão por ação de forças superficiais. Quando essas forças de adesão são superadas as partículas são desprendidas e seguem para outras camadas do filtro, aumentando sua concentração no efluente e assim comprometendo a capacidade do meio filtrante em reter as impurezas (transpasse) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.3.4 Adsorção por Carvão Ativado

O carvão ativado consiste em um material carbonáceo altamente poroso dotado de grande área superficial adsorvente. É um dos adsorventes mais utilizados no tratamento de

água potável para abastecimento público e residuária bem como na indústria química (AKTAS e ÇEÇEN, 2007). As substâncias mais comumente removidas são as que causam sabor, odor, toxicidade e mutagenicidade (BITTON, 2005).

Além de carbono (85 a 95%), um carvão ativado típico apresenta em sua composição outros elementos como o hidrogênio (0,5%), nitrogênio (0,5%), enxofre (1%) e oxigênio (7%). Estes heteroátomos são derivados da matéria prima que o constitui ou se associam a este durante a ativação e/ou nos procedimentos de preparação subsequentes. O teor de oxigênio do carvão ativado pode variar entre 1 e 20%, dependendo do material e da preparação. Todo material carbonáceo pode ser convertido em carvão ativado, apenas as propriedades do produto final serão diferentes, dependendo da natureza da matéria-prima utilizada e das condições do processo de ativação (BANASAL e GOYAL 2004).

No geral, sua produção envolve a carbonização, processo que ocorre em atmosfera inerte e a temperatura inferior 800 °C, e a ativação, realizada com gases oxidantes, vapor e CO₂ em temperaturas entre 850 e 1000°C (NEWCOMBE et al., 2006).

Durante a carbonização a maioria dos elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são eliminados por volatilização. O residual de carbono se organiza de forma aleatória e irregular deixando interstícios livres que podem ser preenchidos parcialmente com os produtos da decomposição dando origem aos poros. O carvão produzido após carbonização apresenta baixa capacidade de adsorção devido à estrutura porosa pouco desenvolvida. Durante a ativação esta estrutura é reforçada e um maior número de poros é distribuído de várias formas e tamanhos (NEWCOMBE et al., 2006).

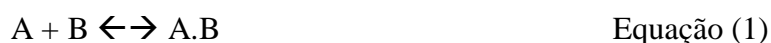
Duas formas de carvão ativado são comumente usados no tratamento de água de abastecimento: o carvão ativado em pó (CAP) e o granular (GAC). Na Tabela 3 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens de se utilizar os dois tipos de carvão e nos itens seguintes serão abordadas maiores informações a cerca de cada tipo.

Tabela 3. Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado no tratamento de água

	Tipos de carvão ativado	
	Granular	Em pó
Vantagens	Regeneração	Menor custo inicial comparado ao CAG
	Recomendável na presença contínua de microcontaminantes	Possibilidade de alteração da dosagem e emprego sazonal
Desvantagens	Maior custo comparado ao CAP	Dificuldade de regeneração
		Eventual dificuldade de disposição do lodo
		Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida

Fonte: Snoeying e Summers, 1990.

A adsorção consiste no processo em que compostos denominados de adsorvatos, se acumulam na superfície de determinados materiais denominados de adsorventes. A reação de adsorção de moléculas no carvão pode ser representada pela Equação 1.



Na qual: A \rightarrow adsorvato; B \rightarrow adsorvente; A.B \rightarrow composto adsorvido

Conforme apresentado na Equação 1, o processo de adsorção pode ser representado por uma reação química, em muitos casos reversível, onde adsorvatos se mantêm adsorvidos por forças químicas como as pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Quando a taxa de reação direta (adsorção) é igual à taxa de reação inversa (desorção), é atingido o equilíbrio e não haverá mais acumulação ou adsorção do material (SNOEYING e SUMMERS, 1990).

A adsorção de contaminantes por carvão ativado é um processo complexo podendo ser classificado como físico ou químico. A adsorção física é reversível e ocorre quando forças de atração molecular entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças de atração entre soluto e solvente. Assim, o soluto será adsorvido pela superfície do carvão através das forças de atração de van der Waals. Em relação à adsorção química, a reação ocorre entre a superfície do carvão e o soluto adsorvido, sendo a reação geralmente irreversível (BANASAL e GOYAL 2004).

De acordo com Snoeying e Summers (1990) o pH, a área superficial, a distribuição de tamanho dos poros e a superfície química do carvão ativado são as principais características que afetam o processo de adsorção.

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção de um adsorvato em solução, uma vez que determina a carga de superfície do carvão ativado assim como governa as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. O pH_{pcz} pode ser interpretado como o pH cuja carga é igual a zero. Acima do pH considerado de carga zero a superfície do carvão se apresentará negativa, enquanto que abaixo deste valor será positiva. A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

A área superficial específica do carvão é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorvativa. Geralmente, quanto maior seu valor, maior a adsorção. Carvões ativados utilizados como adsorvente apresentam área na ordem de 800 a 1500 m².g⁻¹ (BANASAL e GOYAL 2004).

Outro fator fundamental na adsorção é a distribuição do tamanho do poro. Geralmente carvões utilizados como adsorventes apresentam volume de poros de 0,20 a 0,60 cm³.g⁻¹ (BANASAL e GOYAL 2004). Os poros são classificados de acordo com seu diâmetro médio. A Tabela 4 apresenta a classificação dos poros e seus respectivos tamanhos.

Tabela 4. Classificação dos poros de acordo com seu tamanho

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO (nm)
Microporos primários	< 0,8
Microporos secundários	0,8 – 2
Mesoporos	2 – 50
Macroporos	> 50

Fonte: Newcombe, 2006.

A maioria dos estudos relacionados com a adsorção de microcistina -LR têm sugerido que os carvões à base de madeira são os melhores para adsorção devido ao grande volume de mesoporos. A conformação das moléculas, juntamente as características de volume de poros do carvão, especialmente o predomínio de microsporos secundários e mesoporos, são

características de fundamental importância na adsorção das microcistinas (PENDLETON et al., 2001; KURODA et al., 2005; SATHISHKUMAR et al., 2010).

Como as moléculas de MC-LR e MC-RR apresentam comprimento máximo possível em qualquer ângulo de 2,94 nm e o menor é de cerca de 1,4 nm (Figura 5), há uma maior possibilidade de ambos serem facilmente adsorvidos pelos microsporos secundários (0,8 – 2,0 nm) e mesosporos (2 – 50 nm) (SATHISHKUMAR et al., 2011).

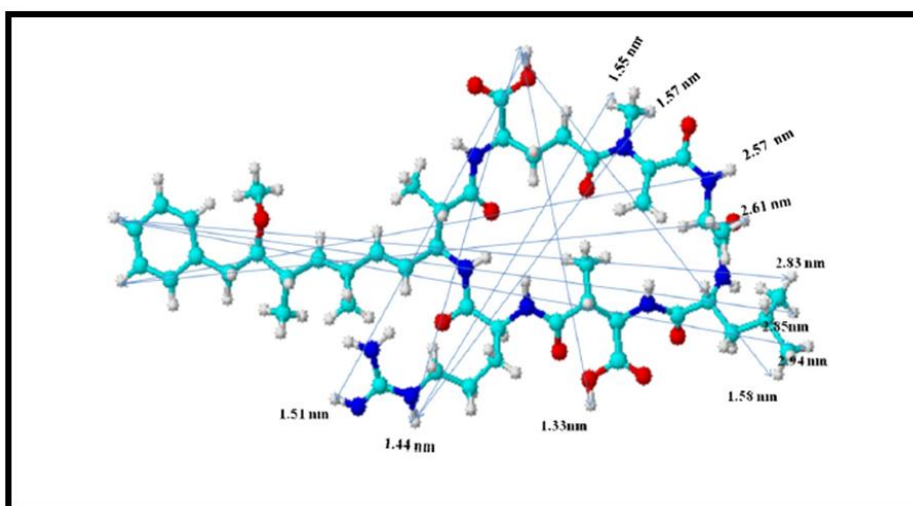


Figura 5. Estrutura tridimensional da molécula de MC-LR.

Fonte: Sathishkumar et al., (2010)

Assim, para a adsorção da MC-LR é preciso considerar que se trata de uma molécula grande ($995.17 \text{ g.mol}^{-1}$) constituída por um agregado complexo de aminoácido com caráter hidrofóbico. A seleção correta de um carvão ativado para remoção de MC-LR de uma solução aquosa, antes de qualquer medida de adsorção, requer uma apreciação dessas propriedades combinadas, assim como com um conhecimento detalhado das propriedades físico-químicas de superfície do adsorvente (HUANG et al., 2007).

A adsorção do carvão ativado também depende da química de sua superfície. Após a carbonização e ativação muitos átomos de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre permanecem associados às bordas dos átomos de carbono dando origem a grupos de superfície. Estes heteroátomos também podem ser incorporados dentro das camadas do carbono, entretanto como as bordas constituem a superfície principal da adsorção, a presença desses compostos modifica as características e propriedades da superfície de carvões ativados.

Grupos de superfície ácidos e básicos têm sido identificados. São grupos ácidos representados os carboxílicos, lactônicos e fenólicos. São estes que tornam a superfície de carvão com caráter hidrofílico e polar, facilitando a interação destes com adsorbatos dissolvidos em meio aquoso. Já os grupos básicos são representados pelo cromeno e pirona.

Cook e Newcombe (2002) em experimentos de adsorção com CAP atribuíram a fatores como hidrofobicidade das variantes e interações eletrostáticas, como possíveis responsáveis pelas diferenças na adsorção para cada variante de microcistina, estabelecendo como escala de remoção mais fácil: MC-RR > MC-YR > MC-LR > MC-LA.

3.3.4.1 Isotermas de adsorção

Segundo Snoeyink e Summers (1990) uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorbato que ele pode acumular. A relação entre quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorbato na água são descritas por muitos modelos matemáticos, sendo o de Freundlich e o de Langmuir os mais comuns.

A isoterma de adsorção consiste na relação entre a razão da quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (C_e), a temperatura constante.

O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela Equação 2 e na forma linearizada pela Equação 3.

$$q_e = K.C^{1/n} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo:

q_e : quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente (mg do adsorbato por g do adsorvente ou moles do adsorbato por g do adsorvente);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L ou mol/L);

K, n: coeficientes a serem determinados empiricamente.

A constante K se encontra relacionada principalmente a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto que n está em função da força de ligação da adsorção.

A isoterma de Langmuir é expressa pelas equações 4 e 5.

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação (4)}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \quad \text{Equação (5)}$$

Na qual:

$B, q_{máx}$: correspondem aos coeficientes a serem determinados experimentalmente.

A constante $q_{máx}$ corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e .

b : é a constante relacionada à energia de adsorção.

Como o modelo de Langmuir assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea, a equação muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente. Os valores de $q_{máx}$ e b determinados experimentalmente muitas vezes não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície adsorvente, interações entre moléculas adsorvidas entre outros fatores. Embora empírica, a equação que geralmente melhor se ajusta aos dados experimentais no tratamento de água é a isoterma de Freundlich (SNOEYINK E SUMMERS, 1990).

3.3.4.2 Carvão ativado em pó

No Brasil o carvão ativado em pó (CAP) é mais comumente utilizado do que o carvão ativado granular. Sua aplicação pode ser perene ou intermitente, em função da substância a ser adsorvida e das características da água bruta. O CAP é usado principalmente para

controlar os gostos e odores na água tratada. Alguns fatores importantes devem ser considerados na escolha do ponto de aplicação do CAP já que cada um desses pontos apresentam vantagens e desvantagens. Alguns critérios para escolha do ponto de aplicação devem ser levados em consideração, como a mistura eficiente, tempo de contato suficiente na garantia da adsorção dos contaminantes, evitar interferência por parte dos produtos químicos utilizados no tratamento e garantir que não haja alteração no que se refere a qualidade final da água (SNOEYINK e SUMMERS, 1990). A Tabela 5 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens dos distintos pontos de aplicação do CAP.

Tabela 5. Resumo das vantagens e desvantagens da adição de CAP em distintos pontos de aplicação.

PONTO DE APLICAÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Captação	Longo tempo de contato	Maior consumo de carvão devido à competição das impurezas da água bruta
Antes da mistura rápida	Excelente mistura e não há interferência por parte do coagulante	Alguma competição por parte de impurezas que poderiam ser removidas por ação do coagulante
Mistura rápida	Boa mistura e tempo de contato razoável	Inteferência do coagulante na adsorção
Antes do filtro	Competição entre o adsorvato de interesse e outras impurezas diminui	Passagem do carvão e comprometimento da água filtrada Redução da carreira de filtração

Fonte: Adaptado por Brady *apud* Najm, et al., 1991.

Durante qualquer tipo de tratamento, os sítios de adsorção disponíveis no carvão ativado diminuem com poluentes adsorvidos, resultando na perda de capacidade de adsorção de carvão. Portanto, o carvão deve ser substituído ou regenerado. No caso do CAP, a regeneração é mais dificultada, já que implicaria na separação das partículas que compõem o carvão das partículas coloidais adsorvidas. Sendo normalmente descartados com o lodo em vez de recuperados para reutilização.

3.3.4.3 Carvão Ativado Granular

Para ser utilizado nos sistemas de abastecimento de água, é preciso a construção de colunas contendo o carvão ativado granular para onde a água irá escoar (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

De acordo com Snoeykin e Summers (1990) apesar do CAG ser mais caro, seu uso pode ser compensado pela maior eficiência, especialmente diante da remoção da matéria orgânica. Além da elevada capacidade adsorptiva, o material adsorvido pode ser removidos das colunas com facilidade e o carvão reativado quando necessário (AKTAS e ÇEÇEN, 2007).

A adsorção assim como a biodegradação são processos predominantes na remoção de contaminantes durante a filtração com carvão ativado granular. Além disso, a formação do biofilme pode aumentar consideravelmente o tempo de vida útil desse tipo de carvão (AKTAS e ÇEÇEN, 2007; WANG et al., 2007).

Remoções significativas de cianotoxinas com uso do CAG vêm sendo relatadas por vários estudos. Ao usar filtros de carvão ativado granular em estudos de escala piloto Yang et al. (2010) observaram, em água com concentração média de 43,3 ng/L para 2-MIB e 7,4 ng/L geosmina, percentuais de remoção de 92% e 83,1%, respectivamente. Quando testados o percentual de remoção para os mesmos compostos e mesmas concentrações tendo como processo a combinação da ozonização e o carvão ativado granular com atividade biológica (O₃/CAB), o percentual foi ainda maior, 96% (2-MIB) e 100% (geosmina).

A eficiência do carvão ativado com e sem atividade biológica em relação à remoção de microcistinas (LR e LA) foi estudada por Wang et al. (2007) que constataram o papel fundamental da adsorção na remoção dessas toxinas, ao observar remoção 70% de MC-LR e 40% de MC-LA, em água com concentração inicial de 5µg/L (de cada variante de microcistina) após seis meses de operação da coluna de CAG estéril.

Ainda em relação aos estudos realizados por Wang et al. (2007), observou-se que o CAG com atividade biológica pode atingir porcentual de remoção de 100%, sendo sua eficiência dependente de fatores como a temperatura, densidade inicial e o tipo de bactéria envolvida na biodegradação. Confirma-se então que a remoção de contaminantes pela combinação dos processos de adsorção e biodegradação (CAB) é bem mais elevada do que quando esses processos ocorrem isoladamente (AKTAS e ÇEÇEN, 2007). Para Bitton (2005)

é necessário atenção, pois algumas bactérias encontradas no carvão podem produzir endotoxinas que podem ser liberadas e encontradas na água tratada.

Alguns autores atribuem às características da água e as propriedades do tipo de carvão como principais fatores intervenientes no processo adsorptivo usando carvão ativado. Estudos realizados por Huang et al. (2007) evidenciaram as maiores adsorções da MC-LR no carvão com maiores proporções de mesoporos e macroporos. Foi observada concorrência por parte da matéria orgânica pelos sítios de adsorção do carvão ativado, e assim redução da capacidade adsorptiva do mesmo (WANG et al., 2007). Dentre os materiais naturais estudados quanto à capacidade de adsorção das cianotoxinas, estudos têm revelado elevada capacidade adsorptiva de MC-LR ($Q_{\text{máx.}}$ de $255,7\mu\text{g/g}$ – para o modelo de Langmuir), por parte das turfas, fato atribuído a sua natureza e à elevada área superficial apresentada (BET $12.134\text{ m}^2/\text{g}$) quando comparadas a outros adsorventes (SATHISHKUMURA et al., 2010). Além disso, por constituir um material facilmente encontrado seu uso implicaria em menores custos ao tratamento da água.

Kuroda et al. (2005), ao avaliar a remoção de microcistinas por dez carvões ativados (4 granulares e 6 em pó) utilizando extrato bruto de microcistinas obtido de cultivo de cepa tóxica de *Microcystis ssp*, observaram efeito de adsorção competitiva entre as microcistinas e as substâncias orgânicas naturais presentes no extrato. Tal competição reduziu a capacidade adsorptiva dos carvões selecionados; os máximos registros da capacidade de adsorção de microcistinas foi da ordem de $3,0\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ de carvão ativado granular e da ordem de $10\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ para carvão ativado em pó.

Veronezi-Viana et al. (2009) em estudo em escala de bancada com água destilada, aplicando saxitoxinas, evidenciaram remoção satisfatória associada ao tipo de CAP e à dosagem aplicada. Os resultados indicaram supremacia do CAP de madeira sobre os de origem mineral e osso, e maior eficiência na remoção de saxitoxinas (68%) para dosagem de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de contato de 2 horas. Dentre os parâmetros de caracterização do CAP, o volume total de poros na superfície pareceu representar melhor a capacidade de adsorção das saxitoxinas. O melhor desempenho do CAP de madeira pode ser associado ao volume total de poros, que superava ao dos demais carvões avaliados. Ainda em relação à caracterização dos carvões, concluiu-se que tal procedimento é de extrema importância, visto que os dados fornecidos pelos fabricantes se apresentaram significativamente distintos aos posteriormente determinados na pesquisa.

3.4 Processos físicos e químicos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas

Recentemente, uma medida física simples e de baixo custo denominada sombreamento, que tem como princípio manter algas e cianobactérias em escuro prolongado visando sua redução, foi avaliada por von Sperling (2010). Este autor utilizou painéis de plástico escuros, com retenção de luz de 70%, em aproximadamente 1% da área total do espelho de água de um reservatório de acumulação em Anchieta (ES). Avaliação realizada antes e após a instalação dos painéis evidenciou redução da prevalência de cianobactérias assim como de gêneros tóxicos como *Microcystis* e *Pseudoanabaena* e para gêneros não tóxicos como a *Merismopedia*. Segundo o autor as informações relacionadas ao efeito real do sombreamento foram limitadas em função da morfometria do reservatório.

Estudo em escala de laboratório realizado por Chen et al. (2009) também avaliaram os efeitos do sombreamento isolado e em combinação com aeração em água eutrófica de um pequeno lago em Shanghai (China) com adição de células de *Microcystis aeruginosa* e *Scenedesmus obliquus*. Os resultados evidenciaram diminuição da biomassa das duas espécies com incidência luminosa inferior a 500 LUX. Redução de biomassa ainda maior foi alcançada quando foi incorporada aeração. Nessas condições *Microcystis* alcançou percentuais de remoção de 86%, e para *Scenedesmus* a redução foi de 83%. Além do efeito positivo, em termos de remoção das algas e cianobactérias, a aeração se mostrou importante na melhoria dos parâmetros de qualidade da água, como COD e turbidez.

Parâmetros de qualidade da água como a turbidez e o carbono orgânico dissolvido (COD) estão diretamente associados à presença de algas e cianobactérias. A aeração gera turbulência, condição que impede a maioria das algas e cianobactérias de formarem grandes aglomerados e florações. Redução da biomassa fitoplanctônica implica, portanto, na diminuição desses parâmetros.

Uma outra alternativa avaliada na inibição do crescimento de algas e cianobactérias é o uso da palha de cevada. Apesar da natureza dos produtos químicos responsáveis pela atividade algicida não ter sido ainda devidamente identificada, há hipóteses de que o principal fator associado seja os compostos polifenólicos derivados da degradação aeróbia da palha. Islami e Filizadeh (2011) investigaram o efeito da palha de cevada em decomposição aeróbia no crescimento de algas e cianobactérias. Os resultados mostraram que o crescimento de *Microcystis aeruginosa*, *Scenedesmus subspicatus*, *Anabaena flos-aquae*, *Spirogyra sp.* e *Cladophora glomerata* foram inibidos tanto com 400 como 800 kg.ha⁻¹ de extrato de palha de

cevada. Foi também observada mudança na composição de Cyanophyceae, com sucessão para Bacillariophyceae. Os estudos revelaram também que diatomáceas não são inibidas pela palha de cevada.

Como não há ainda estudos conclusivos com garantias de que medidas como o sombreamento e a utilização da palha de cevada possam efetivamente inibir algas e cianobactérias e evitar a sua entrada nas ETA, tem-se optado em muitos casos pela utilização de substâncias químicas no pré ou pós-tratamento.

Dentre essas substâncias se destacam o ozônio e o cloro no pré-tratamento de águas com presença massiva de algas e cianobactérias. Entretanto ambos tem como principal inconveniente a eventual lise celular e consequente liberação de toxinas. No pós-tratamento, sua eficiência na remoção de cianotoxinas depende das características da água, tipo de toxina, natureza do oxidante, dosagem, pH e tempo de contato (NEWCOMBE e NICHOLSON, 2004).

Estudos realizados por Brooke et al. (2006), com aplicação de ozônio em duas águas de diferentes qualidades incrementadas com MC-LR e MC-LA na ordem $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, mostraram remoção total e sem a transformação em subprodutos tóxicos para dosagens entre $0,5$ a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ozônio com tempo de contato de 5 minutos. A remoção e a desintoxicação de microcistinas pela ozonização vêm sendo explicadas principalmente em função do ataque do íon hidroxila (OH^-) na cadeia do grupo ADDA (reponsável pela toxicidade) (MIÃO, 2010).

Em relação ao uso do cloro, análise cinética da oxidação de diferentes toxinas em água natural revelou diferenças significativas de suscetibilidade. A ordem da facilidade de oxidação foi maior para saxitoxinas, seguido de cilindrospermopsina e por último microcistina-LR (ZAMYADI, 2011).

Estudos demonstram a existência de certa ordem de reatividade do cloro, esperada quanto às variantes de microcistina. A facilidade de oxidação teve a seguinte seqüência: maior para YR, menor pra RR, menor para LR e a menor de todas para LA (DEBORDE et al., 2008). Ho et al. (2006) não observaram diferenças de reatividade do cloro com a microcistina-LA e a microcistina-LR em experimento com água pura. No entanto, em águas naturais, observaram maior taxa de transformação de microcistina-YR. Da mesma forma, observou-se reação do cloro mais rápida com microcistina-LR do que com microcistina-LA.

Apesar dos relatos da eficiência do cloro na degradação de toxinas, há preocupação generalizada em relação à possível formação de subprodutos, conforme se observa nos estudos realizados por Merel et al. (2010) que apesar de evidenciar diminuição da concentração de MC-LR após a adição de cloro, identifica uma mistura de subprodutos da microcistina como o monoclóro-microcistina, monoclóro-dihidroxi-microcistina, dicloro dihidroximicro-cistina e tricloro-hidroxi-microcistina. Apesar dos subprodutos clorados já terem sido caracterizadas sua toxicidade ainda é desconhecida.

4. METODOLOGIA

Considerações gerais

Neste estudo, desenvolvido no laboratório da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) pertencentes às Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), foi avaliado a eficiência da adsorção por carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR (MC-LR) após as etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração em areia.

O experimento foi construído em escala de bancada utilizando *Jar test*, onde se simulavam as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, seguido por filtros de areia e colunas de carvão ativado granular.

Inicialmente foram testados cinco coagulantes para escolha do mais eficiente, dosagem ótima e pH de coagulação. Em um segundo momento, foi adicionado à água bruta de Acauã uma concentração previamente definida de extrato bruto de MC-LR após lise celular e filtração. Ensaios de coagulação/floculação e sedimentação foram realizados com essa água e o efluente final decantado nos jarros do *jar test* foi posteriormente armazenado em baldes de 20 L. Essa água do balde era bombeada para os filtros de areia e seguia para as colunas de carvão ativado granular.

O fluxograma da sequencia metodológica desenvolvida durante as etapas experimentais é apresentado na Figura 6. Informações detalhadas de cada fase do trabalho são descritas nos itens a seguir.

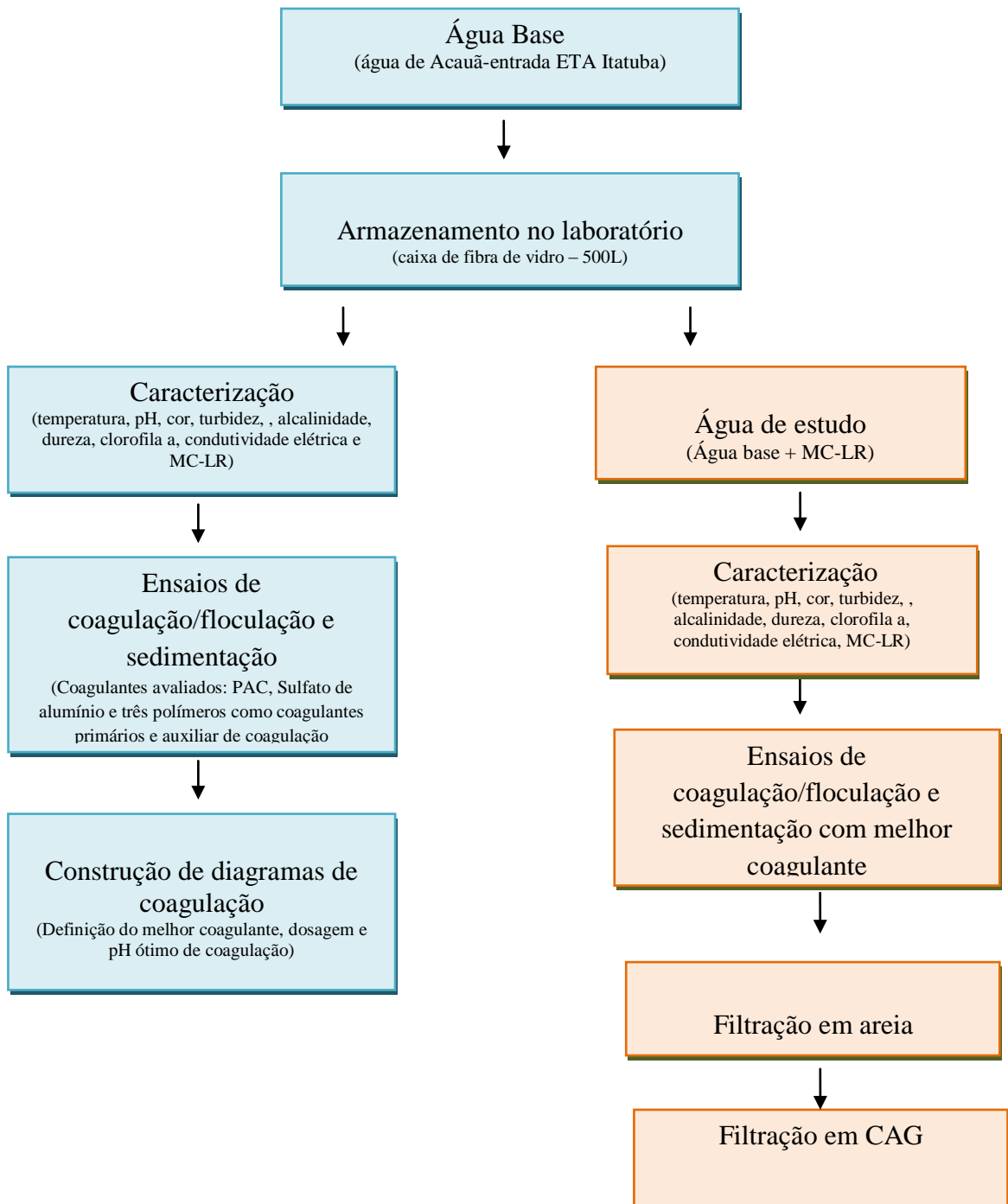


Figura 6. Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo da pesquisa.

4.1 Descrição do fluxograma de trabalho

4.1.1 Reservatório estudado

A água utilizada na realização deste trabalho foi proveniente do reservatório Argemiro de Figueredo (Acauã) em função das condições eutróficas e constantes registros de florações de cianobactérias potencialmente toxigênicas, inclusive com produção de cianotoxinas conforme relatam estudos realizados por Macedo (2009) e Lins (2011) entre outros, ao detectar concentrações de 3,79 e até 27,29 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR.

O açude localiza-se na bacia hidrográfica do médio rio Paraíba entre as latitudes $7^{\circ}27,5'3''\text{S}$ e $7^{\circ}28'31,4''\text{S}$ e as longitudes $35^{\circ}35'52,6''\text{W}$ e $35^{\circ}35'3,4''\text{W}$. É formado a partir do barramento dos rios Paraíba e Paraibinha (Figura 7). Segundo a Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESA) é o quarto maior reservatório do Estado cuja área abrange as zonas rurais dos municípios de Aroeiras, Natuba e Itatuba. As principais características morfométricas desse reservatório são: espelho de água de 1.876,88 ha, profundidade máxima de 40 m e capacidade de acumulação 253.000,000 m^3 .

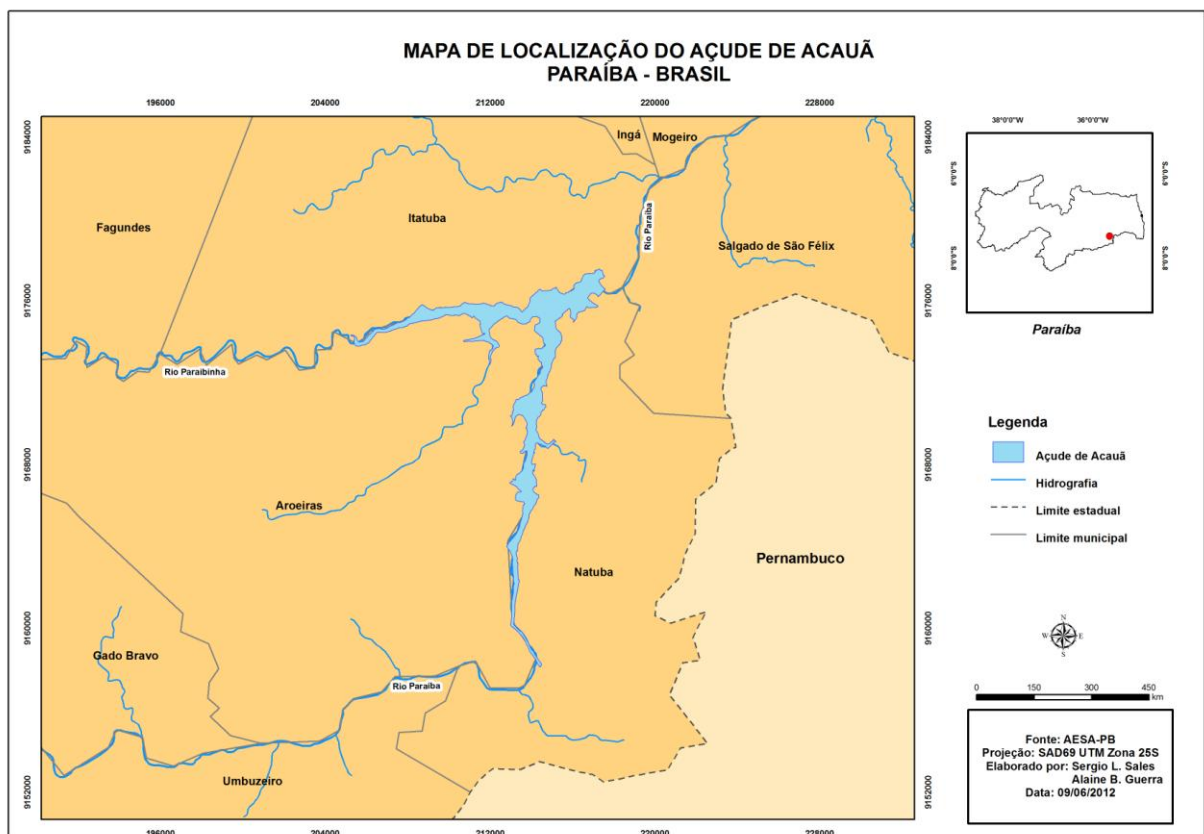


Figura 7: Foto aérea do açude de Acauã evidenciando os rios Paraíba e Paraibinha.

O açude foi construído com o intuito principal de contribuir com o suprimento de água nas cidades de Salgado de São Félix, Itabaiana, Pilar, Ingá, Itatuba, Mogeiro, São Miguel de Itaipu, Aroeiras e Fagundes e reforçar o sistema hídrico de abastecimento que está integrado ao de Campina Grande, também contribuir com a irrigação do Baixo Vale do Paraíba, criação de pólo pesqueiro e funcionar como barreira de contenção das enchentes que assolavam periodicamente algumas das cidades acima citadas. As obras para sua construção iniciaram em 1999 e foram concluídas em 2002.

Atualmente a água é captada em dois pontos que aduzem para duas Estações de Tratamento de Água: a ETA de Itatuba, com a captação localizada no rio Paraibinha, a 3 m de profundidade e a ETA localizada nas proximidades da comunidade de Pedro Novo Velho, no município de Aroeiras.

A Estação de Tratamento de água de Itatuba localiza-se no município de mesmo nome, é do tipo convencional, apresenta vazão afluyente na ordem de 60 L.s^{-1} e utiliza o sulfato de alumínio como coagulante e cloro gasoso na pré-cloração e desinfecção final. Conforme se observa nas figuras 8 a estação dispõe de um sistema de reaproveitamento do lodo gerado.



Figura 8. Estação de tratamento de água convencional de Itatuba/PB.

De acordo com a Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA) a ETA de Itatuba abastece os municípios de Itatuba, Ingá, Joarez Távora e Zumbi. A população total abastecida segundo a Companhia se apresenta na ordem de 27 mil habitantes para uma demanda diária estimada em 58 L.s^{-1} .

A Estação de Tratamento de água próxima à comunidade de Pedro Novo Velho é do tipo compacta com captação através de um sistema flutuante (Figura 9) (CAGEPA, 2010).

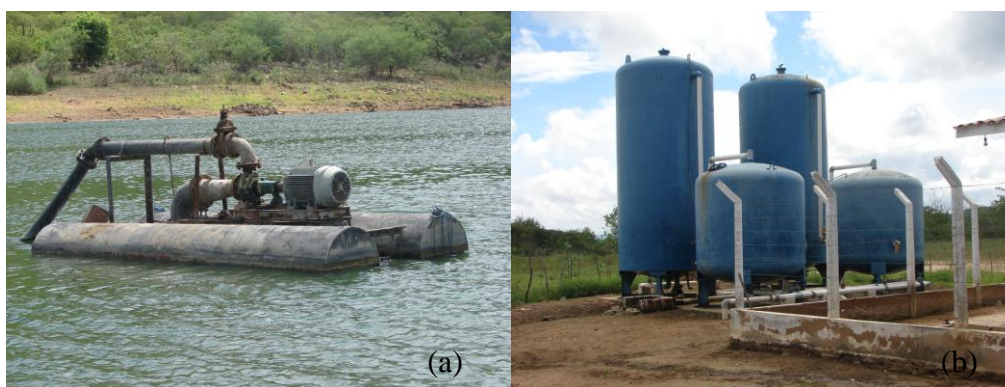


Figura 9. Sistema de captação de água (a) do açude Acauã e Estação de Tratamento de água compacta da ETA de Pedro Novo Velho – PB.

Segundo a CAGEPA os municípios abastecidos por essa ETA incluem: Aroeiras, Pedro Novo Velho e Gado Bravo, a população abastecida é na ordem de 11 mil habitantes para uma demanda diária estimada de 23 L.s^{-1} .

4.2 Armazenamento e caracterização da água base (AB)

A água base utilizada no estudo (AB) foi coletada na entrada da ETA de Itatuba (antes da pré-cloração) e transportada imediatamente ao laboratório, onde foi armazenada em caixa de fibra de vidro com capacidade de 500L com tampa em local não exposto à luz solar por um período máximo de 3 dias, mantendo a temperatura entre 25 e 29 °C. Periodicamente ao longo dos 3 dias eram avaliadas as características da águas (Tabela 6) utilizando os métodos preconizados por APHA (2005), a exceção dos parâmetros biológicos: clorofila-*a*, quantificação do fitoplâncton e quantificação da MC-LR cuja metodologia é descrita a seguir. Como essa água bruta serviu de base para preparar “água de estudo”, ao longo do texto ela foi denominada de “água base”.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos, métodos e respectivas referências utilizadas.

PARÂMETRO	MÉTODO*
Temperatura (°C)	2550 A
pH	4500 B
Turbidez (NTU)	2130 B
Cor aparente e verdadeira (uH)	2120 C
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2320 B
Dureza (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2340 C

*APHA, 2005.

4.2.1 Clorofila-*a*

A clorofila-*a* foi determinada segundo o método de extração com etanol 80% a quente conforme descrito por Di Bernardo, Minillo e Dantas (2010). Para o cálculo da concentração de clorofila-*a* foi utilizada a fórmula descrita por Nusch (1980), com modificações no coeficiente de absorção específico da clorofila-*a*, conforme sugere Marker et al. (1980).

$$CLO\ a = 27,9 \{ (Eu_o\ 665 - Eu_o\ 750) - (Eu_a\ 665 - Eu_a\ 750) \} \times [v / (V \times s)] \quad (2)$$

Onde: CLO *a* : Concentração de clorofila *a* (µg.L⁻¹); Eu_o : absorvância da amostra não acidificada; Eu_a: absorvância da amostra acidificada; v: volume de etanol usado para extrair (mL); V: volume da amostra filtrada (L); s: comprimento do caminho da luz na cubeta (cm); 27,9: coeficiente de absorção específica da clorofila-*a* em etanol 80%.

4.2.2 Quantificação do Fitoplâncton

A análise quantitativa do fitoplâncton foi realizada com microscópio invertido Coleman NIB -100, pelo método da sedimentação de Uthermöhl (1958) em amostras fixadas com lugol a 1%. O tempo de sedimentação foi de três horas para cada centímetro de altura da câmara. Usando-se transectos horizontais e verticais, foram contados no mínimo 100 indivíduos das espécies dominantes e o cálculo da densidade total foi feito segundo Ros et al., (1979).

$$\text{Organismos/ml} = (n/sc).(1/h). (F)$$

Sendo:

n= número de indivíduos contados

s= área do campo em mm²

c= número de campos contados

h= altura da câmara de sedimentação em mm

F= fator de correção para mililitro (10³ mm³/1 mL)

4.2.3 Quantificação de MC-LR com Kit ELISA (*Enzyme Linked Sorbent Assay*)

As análises de quantificação da MC-LR foram realizados no Departamento de Biologia Molecular da UFPB, (Universidade Federal da Paraíba - Campus João Pessoa) com colaboração da Professora Dr. Krystyna Gorlach Lira.

A análise de MC-LR foi realizada em duplicata pelo método ELISA com o Kit de placas da marca **Beacon Analytical Systems Inc.** O Kit ELISA Placa é um kit quantitativo, cujo limite de detecção estimado pelo fabricante em torno de 0,16 µg.L⁻¹, e o tempo de execução do ensaio é de aproximadamente 90 minutos.

O método baseia-se na identificação de um antígeno, no caso a MC-LR, através de anticorpos específicos fixados no fundo da placa com 96 poços. O método tem início com a incubação de uma amostra contendo o antígeno e com um conjugado composto de antígeno ligado a uma enzima. O antígeno ligado à enzima e o não ligado (amostra), competem pela ligação com os anticorpos. Após o fim da reação, a placa é lavada com uma solução de lavagem concentrada e somente o antígeno (MC-LR) que se ligou aos anticorpos permanece. Em seguida o substrato da enzima é adicionado e a reação que é colorimétrica acontece, desenvolvendo cor azul. Após a reação ser completada a solução *stop* é adicionada para paralisar efeitos subsequentes e a coloração passa para amarelo (Figura 10 b e c) e a leitura foi efetuada na leitora de placa da marca BIOTEK. Quanto mais intensa é a cor menor é a concentração de toxina que existe na amostra. A figura 10 ilustra a reação colorimétrica (coloração azul – Figura a), mudança de cor ao adicionar a solução que paralisa a reação (Figuras b e c).

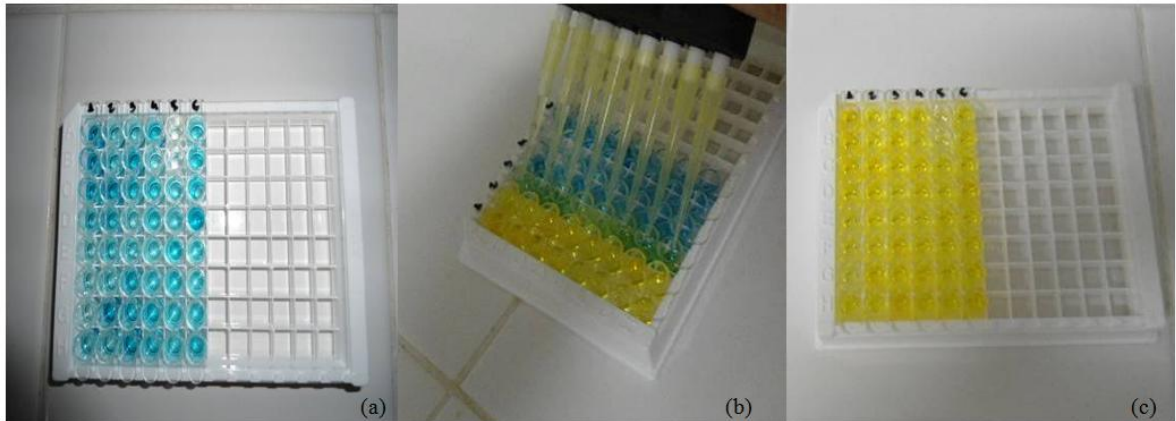


Figura 10. Reação colorimétrica observada com o kit ELISA: placa após a adição de substrato da enzima (a) e após a adição da solução *Stop* (b e c).

4.3 Definição das condições ótimas de coagulação

Foram realizados ensaios de coagulação/floculação e sedimentação para definição do melhor coagulante, dosagem e pH de coagulação. Antes da realização de cada série de experimentos, a água armazenada era caracterizada (Item 4.2) para avaliar possíveis mudanças das características físico-químicas e biológicas ao longo do tempo.

Os ensaios de coagulação foram realizados em equipamento de *Jar Test*, marca MILAN, apto para fornecer gradientes de velocidade máximos de 120 s^{-1} (Figura 11).



Figura 11. Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios de coagulação.

Os parâmetros de controle utilizados nos ensaios são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de controle e os respectivos valores utilizados nos ensaios de coagulação.

PARÂMETROS	VALOR
Tempo de Mistura rápida (Tmr)	60 segundos
Gradiente médio de mistura rápida (Gmr)	120 s ⁻¹
Tempo de floculação (Tf)	20 minutos
Gradiente médio de floculação (Gmf)	40 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação	1,4 cm.min ⁻¹

Optou-se em realizar os ensaios de coagulação para definição do melhor coagulante, dosagem e pH de coagulação sem a adição da MC-LR.

Os coagulantes primários avaliados foram:

- Sulfato de Alumínio, sólido, granulado (VETEC) - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times (14-16).\text{H}_2\text{O}$
- Cloreto de polialumínio, Líquido (ADCLOR) - $\text{Al}_n(\text{OH})_m \text{Cl}_{3n-m}$ - (18% de Al_2O_3)
- Tanfloc, pó (TANAC)
- Polímero catiônico sintético, sólido, granular (ADCLOR)
- Polímero aniônico sintético, sólido, granular (ADCLOR)

As soluções dos coagulantes foram preparadas momentos antes da realização dos ensaios na concentração de 1% (m/v). O cloreto de polialumínio líquido foi preparado a 1% (v/v) em função do teor de Al_2O_3 (18%) em decorrência da falta de informações do fabricante acerca da massa. A concentração das soluções preparadas com polímeros como auxiliar de coagulação era de 0,1% (m/v).

Os ensaios de coagulação foram executados variando-se o pH de coagulação na faixa entre 5 a 8 e a dosagem de coagulante entre 5 e 60 mg.L⁻¹. As dosagens de coagulante adicionadas foram de 2,5 em 2,5 mg.L⁻¹. Para conseguir a variação do pH de coagulação com sulfato de alumínio e do PAC foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio (0,1 N). Para cada par de valores de pH de coagulação e dosagem de coagulante, era feita a avaliação dos parâmetros: turbidez, cor aparente e cor verdadeira.

4.4 Água de estudo (AE)

A água de estudo foi preparada utilizando água base com adição de 22,30 mL.L⁻¹ de extrato bruto de MC-LR lisada e filtrada.

4.4.1 Preparação do extrato de MC-LR

O extrato de MC-LR utilizado foi preparado a partir do cultivo da *Microcystis aeruginosa*, cuja cepa foi fornecida pelo Dr. Armando Augusto Vieira, do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos - São Paulo.

As condições de cultivo iniciais incluíram meio de cultura ASM-1 estéril, temperatura em torno de 24° C, fotoperíodo de 12 horas com intensidade luminosa em torno de 1200 LUX fornecidos por lâmpadas tubulares fluorescente de 40W, e pH de aproximadamente 8. O cultivo foi iniciado em tubos de ensaio de 10 mL e erlenmeyers de 250 mL, sob agitação manual diária. A inoculação para volumes maiores era realizada entre 15 a 18 dias após a cultura alcançar a fase exponencial de crescimento contendo 10⁷ cél.mL⁻¹, seguindo a proporção de 1:9 (inóculo: meio). Quando atingida essa fase certo volume da cultura era transferida para volumes maiores, em erlenmeyers de 2L e recipientes de vidro com capacidade para 16L sob condições de luz, temperatura e pH iniciais e com adição de aeração.

Após atingir a fase do crescimento exponencial (10⁷cél.mL⁻¹) as culturas foram submetidas ao processo de congelamento e descongelamento (3 vezes) para provocar a lise celular, a extração da microcistina intracelular e sua liberação para o meio. Posteriormente, as culturas lisadas com as suspensões de MC-LR foram filtradas em membrana de poros de 1,0 µm (WHATMAM GFC/Fibra de vidro) e em seguida por membranas de poros de 0,45 µm (MILLIPORE) para separação do material em suspensão.

4.4.2 Preparação da água de estudo (AE)

Foi medida a concentração de MC-LR na suspensão de células lisadas utilizando-se Kit ELISA da marca Beacon (Item 4.2.3). Para preparar a água de estudo adicionou-se à água bruta 22,30 mL.L⁻¹ de extrato de microcistina filtrada, volume equivalente a uma concentração de aproximadamente 20 µg.L⁻¹ de MC-LR, uma vez que análise prévia do extrato evidenciou no mesmo a concentração de 881 µg.L⁻¹ de MC-LR. A concentração na

ordem de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi escolhida por representar uma situação extrema de águas naturais contaminadas por cianotoxinas (Brooke et al., 2006). Estudos realizados por Chow et al. (1999); Jurczak et al. (2005), indicam que durante o tratamento de água convencional seria pouco provável encontrar concentrações de microcistina dissolvida maiores que esse valor.

4.5 Tratamento convencional seguido por adsorção em coluna de CAG

Nessa fase, avaliou-se a eficiência da adsorção em colunas de carvão ativado granular com diferentes granulometrias na remoção de MC-LR, após as etapas que compõem o tratamento convencional (coagulação/floculação e sedimentação, filtração em areia).

4.5.1 Descrição geral do sistema experimental

O sistema experimental é composto pelo *Jar Test*, balde de 20 L, bombas peristálticas, dois filtros de areia (FA) e duas colunas de carvão ativado com diferentes granulometrias (CC1- 0,42 - 1,40 e CC2 - 0,60 - 2,36 mm) (Figura 12).

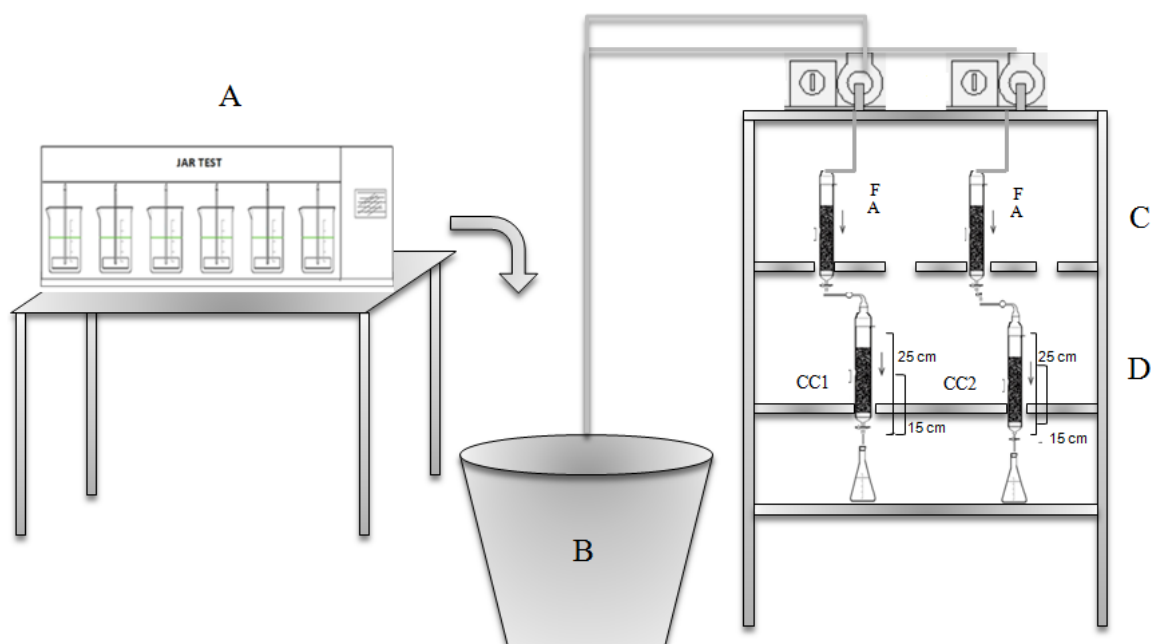


Figura 12. Sistema em bancada representando as etapas de coagulação/floculação, sedimentação (A), armazenamento da água decantada (B), filtração em areia (C) e colunas de carvão ativado granular (D).

4.5.2 Procedimento geral

Os testes tiveram início com a preparação da água de estudo (AE). Para isso, se adicionava num balde 50 L da água bruta de Acauã e 22,30 mL.L⁻¹ da cultura de *Microcystis aeruginosa* lisada. Nessas proporções, a água de estudo continha aproximadamente 20 µg.L⁻¹ de MC-LR. A seguir, se homogeneizava a água de estudo e se distribuía nas jarras do *Jar Test* (com 2 L cada jarro).

Os 50 L de água de estudo preparada era suficiente para a realização de 4 bateladas (12L/batelada), recuperando-se de cada jarro cerca de 600 mL de água decantada o que correspondia a um total de 3,6 L/batelada e 14 L após a realização das 4 bateladas. Os ensaios de coagulação eram realizados a cada 2 horas já que os 14 L de água decantada era suficiente para alimentar o sistema por mais de 3 horas (vazão de cada coluna de CAG era de 2L.h⁻¹). Uma vez coletada, a água decantada era transferida para um sistema de bancada de escoamento contínuo, composto por um reservatório de água (20 L) com duas bombas peristálticas para recalque da água para os filtros de areia, cujo efluente se distribuía em duas colunas de carvão ativado granular de diferentes granulometrias.

As etapas de coagulação/floculação e sedimentação foram realizadas sob condições controladas definidas no Item 4.3, a exceção do tempo de sedimentação que passou a ser coletada no intervalo entre 5 e 7 minutos, já que a coleta da água decantada em cada jarro era iniciada após 5 minutos e só era finalizada cerca de 2 minutos depois. Após esses 7 minutos a água alcançava a marca de 3,5 cm de altura em cada jarro, o que correspondia ao volume aproximado de 600 mL/jarro acima citado.

A coleta da água decantada, dos afluentes (AFA1 e AFA2) e efluentes (EFA1 e EFA2) dos filtros de areia e das colunas de carvão ativado granular (CC1 e CC2) foram realizadas a cada 2 horas, e os ensaios tiveram duração de 72 horas. Os parâmetros de controle incluíram: turbidez, pH, temperatura, cor aparente e verdadeira e concentração de MC-LR. Os pontos de coleta e a ordem na qual foram realizadas as mesmas incluem: i) Efluente das colunas de CAG (1) e dos filtros de areias (2) e água decantada afluente aos filtros de areia (3).

Para tanto realizaram-se um total 144 ensaios de coagulação, 185 determinações das concentrações de MC-LR e 216 de cada um dos demais parâmetros físico-químicos mencionados no afluente e efluente dos filtros de areia e das colunas de carvão ativado.

4.5.3 Descrição dos filtros de areia (FA)

Os filtros de areia foram montados em um tubo de PVC com diâmetro interno de 21 mm e altura útil de areia de 15 cm (Figura 13). A granulometria da areia utilizada foi de 0,42 a 0,6 mm. A vazão fixada para cada filtro de areia foi de 2 L.h^{-1} , o que corresponde a uma taxa de filtração de $138,58 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^2 \text{d}^{-1}$.

Este, um vez colmatado, era submetido a retrolavagem com água diretamente da torneira e em seguida retornava ao sistema. Os efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) só voltavam a alimentar as colunas de carvão quando o residual da água de torneira era eliminado, para evitar eventuais interferências no processo adsortivo.



Figura 13. Filtros de areia utilizado no experimento.

4.5.4 Seleção e caracterização dos carvoes ativados

Inicialmente tencionava selecionar tipos e marcas comerciais de carvão ativado granular (CAG) disponíveis na região e usados pela prestadora de serviço de abastecimento de água local (CAGEPA – Companhia de Água e Esgoto da Paraíba), bem como de prestadores de estados vizinhos. Entretanto, foi evidenciado que nenhum dos sistemas de tratamento de água aludidos utilizava o carvão ativado granular. Assim, em levantamento acerca de empresas que trabalham com venda do carvão ativado para tratamento de água, foi localizado na Bahia a **CARBONMAR COM. E IND. DE CARVÃO ATIVADO LTDA**, onde foi comprado o carvão a ser usado e cujas características estão discriminadas na tabela 8. Trata-se de um CAG originário da casca de coco do dendê com granulometrias de 12 x 40 mesh (0,42 - 1.40 mm) e 8 x 30 mesh (0,60 - 2.36 mm).

Tabela 8. Especificações do CAG de casca de coco fornecido pela CARBONMAR.

PARÂMETRO	VALOR
Número de iodo	Min. 900 mg.g ⁻¹
Densidade Aparente	Min. 0,45 – 0,55 g.cm ⁻³
Dureza	Min. 95 %
Abrasão	Min. 85 %
Cinzas	Max. 10 %
Granulometria	8 X 30 e 12 X 40 mesh

A caracterização do CAG foi realizada nas dependências da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) - Minas Gerais - com a colaboração do Professor Dr. Sérgio Aquino. Os parâmetros avaliados incluem: densidade (g.cm⁻³), superfície específica BET (m².g⁻¹), volume (cm³.g⁻¹), área e tamanho médio (A) de microporos, volume total (cm³.g⁻¹), diâmetro máximo e diâmetro médio de poros (A) pelo método BET e pH_{PCZ} pela técnica de PZC.

4.5.5 Descrição das colunas de carvão ativado granular (CC)

As colunas de carvão foram contruídas de forma semelhante aos filtros de areia (Figura 14). Foram utilizados tubos de PVC com diâmetro interno de 21 mm e altura útil de carvão também fixada em 15 cm. A granulometria dos carvões avaliados eram de 12 x 40 mesh (0,42 - 1.40 mm) e 8 x 30 mesh (0,60 - 2.36 mm) e a vazão fixada para cada filtro foi de 2L.h⁻¹.

**Figura 14.** Colunas de carvão ativado granular.

Informações acerca do carvão ativado granular utilizado no sistema experimental são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Informações dos carvões ativados granular utilizado no sistema experimental.

Características	Coluna de carvão ativado granular	
	CC 1	CC 2
Massa (g)	30,63	31,79
Tempo de contato (s) *	45	45
Altura (cm)	15	15
Granulometria (mm)	0,42 – 1,40	0,60 – 2,36
Volume da coluna (mL)	52	52
Volume de vazão na coluna (mL)	26	26

*tempo teórico.

Antes da montagem da coluna de carvão ativado granular, os carvões foram lavados com água deionizada até se obter água o mais límpida possível, em seguida foram secados em estufa a 110°C e deixados esfriar em dessecador. Após esfriar uma massa equivalente à altura definida para cada coluna de CAG (15 cm) era pesada, transferida para erlenmeyers (1L) e fervida durante 10 minutos com água deionizada. Após resfriar em temperatura ambiente o CAG foi transferido para as colunas com o auxílio de um funil e água deionizado mantendo-o sempre submerso. Todos os procedimentos efetuados para a construção e preparação das colunas de carvão ativado granular seguiram as recomendações das normas da ASTM D.6586 - 03 e D.3922 – 89.

A quantidade de massa do composto adsorvido (no caso a MC-LR) por unidade de massa de carvão ativado (q_e) foi determinado de acordo com a Equação 6.

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{m_{CAG}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

q_e : massa do composto adsorvido por unidade de massa de carvão ativado ($\mu\text{g/g}$);

C_o : concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g/L}$);;

C_f : concentração final do adsorvato ($\mu\text{g/L}$);;

m_{CAG} : massa do carvão ativado granular (g);

A taxa de uso dos CAG em estudo foram calculadas de acordo com a Equação 7:

$$T.U = \frac{C_o - C_e}{q_e} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

T.U: taxa de uso do carvão (g de CAG por litro de água escoada);

C_o : concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g/L}$);

C_f : concentração final do adsorvato ($\mu\text{g/L}$);

q_e : massa do composto adsorvido por unidade de massa de carvão ativado ($\mu\text{g/g}$);

4.6 Tratamento estatístico dos dados

Os dados obtidos durante o monitoramento do sistema experimental foram tratados com o auxílio de ferramentas estatísticas, tais como a estatística descritiva (mínimo, máximo, média, coeficiente de variação), teste paramétrico de Kolmogorov-Smirnov usado para verificar a normalidade e a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5%, com o auxílio do software Minitab 14.

Para a realização dos testes paramétricos de Kolmogorov-Smirnov, a hipótese nula (H_0) era de que os dados apresentavam distribuição normal, enquanto que H_1 a distribuição não era considerada normal. Com relação à ANOVA a hipótese nula (H_0) foi a não existência de diferenças significativas entre as médias. Assim, se o valor da probabilidade calculada (p) for menor que 0,05 (p_0) rejeita-se H_0 ; caso contrário se aceita H_0 .

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização da água de estudo

Na Tabela 10 apresentam-se as características da água natural coletada na entrada da ETA de Itatuba (antes da pré-cloração), cuja captação realiza-se a 3,0 m de profundidade na chegada do Rio Paraibinha no açude de Acauã.

Tabela 10. Caracterização da água do Açude Acauã.

Parâmetros	Mínimo	Máximo	Média*	CV (%)	N*
pH	7,63	8,05	7,81	1,91	10
Temperatura (°C)	24,7	28,9	26,89	5,51	10
Turbidez (uT)	2,71	4,02	3,49	12,53	10
Cor aparente (uH)	68	113	83,10	15,24	10
Cor verdadeira (uH)	15	47	24,40	37,07	10
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	93,02	101,5	98,05	3,27	10
Dureza total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	192,50	255	223,50	8,47	10
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	854	1.019	924,5	7,14	5

*Dados médios de dez medições em dias diferentes

Durante o período de monitoramento (set/11 a fev/12) foram realizadas um total de 10 coletas e como pode ser observado, a água apresentou pH levemente alcalino, elevada condutividade elétrica, e valores de alcalinidade superiores aos indicados por APHA (2005) para águas de baixa alcalinidade (20 mgCaCO₃.L⁻¹), em função das próprias características geológicas locais. A turbidez manteve-se com valor inferior 5,0 uT, enquanto a cor aparente e verdadeira apresentaram algumas flutuações.

A contagem do fitoplâncton foi realizada em 6 do total de 10 coletas realizadas e, conforme se observa na Tabela 11, houve predomínio de espécies de cianobactérias filamentosas potencialmente toxigênicas com destaque para *Planktothrix agardhii* e *Pseudoanabaena limnetica*. Outras espécies de cianobactérias filamentosas foram *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Aphanizomenom sp*, que coexistiram no ambiente embora em concentrações inferiores.

Tabela 11: Resultados da diversidade e da concentração de células fitoplanctônicas no período entre nov/11 e mar/12 na água do Açude de Acauã*.

ORGANISMOS	DENSIDADE (cél.mL ⁻¹)*					
	30/11/11	26/12/11	18/01/12	08/02/12	20/02/12	20/03/12
<i>Planktothix agardhii</i>	8.401	3.600	13.980	2.761	944	2.027
<i>Fragilaria SP</i>	8.805	8.842	28.958	5.103	2.691	2.621
<i>Pseudoanabaena limnetica</i>	2.084	1.014	13.481	1.608	454	1.922
<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	269	-	499	419	839	3.180
<i>Clorella SP</i>	336	175	-	-	35	175
<i>Monoraphidium contortum</i>	1.008	524	3.745	384	524	2.062
<i>Monoraphidium griffithii</i>	202	175	-	105	35	559
<i>Aphanizomenom SP</i>	202	-	874	105	105	280
<i>Oocystis lacustris</i>	67	35	-	-	-	35
<i>Geiterinema SP</i>	403	105	1.623	-	-	70
<i>Anabaena circulares</i>	67	524	749	70	-	210
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	202	-	999	35	-	-
<i>Alaucoseira granulata</i>	67	-	-	-	-	105
<i>Chococcus minor</i>	67	-	499	-	-	315
DENSIDADE TOTAL	22.180	14.993	65.407	10.590	5.627	13.561
Densidade de algas	10.687	9.751	33.702	5.627	3.285	5.627
Densidade de cianobactérias	11.493	5.242	31.705	4.963	2.342	7.934
Clorofila a (µg.L ⁻¹)	VND**	11,16	18,6	7,44	16,8	VND**

*Água coletada na entrada da ETA de Itatuba/Paraíba; **VDN – Valor não determinado; Dados em vermelho: dias de floração.

O predomínio de espécies filamentosas como *Cylindrospermopsis raciborskii* foram apontada por Santiago (2008) como de mais difícil remoção nos sistemas de tratamento de água, em especial nos processos de coagulação/flotação ou coagulação/sedimentação, do que quando há predomínio de espécies coloniais como *Microcystis protocystis*. Bernhardt e Clasen (1991) já indicavam uma aproximação dessa tendência, ao definir doses menores de coagulante (mecanismo de adsorção-neutralização) diante do predomínio de espécies coloniais, e doses maiores de coagulante (mecanismo de varredura) quando predominavam espécies filamentosas.

Foram observadas algumas flutuações com relação à densidade de cianobactérias (Tabela 11). De acordo com o anexo XI da Portaria 2914/2011, quando a densidade de cianobactérias no manancial de abastecimento de água for menor ou igual a 10.000 cél.mL⁻¹, deve-se realizar monitoramento mensal da qualidade, em especial quantificação de cianobactérias na água no ponto de captação com frequência mensal. Ultrapassado esse valor passa a ser obrigatório o monitoramento semanal (Art. 40º e parágrafo 4º).

A análise de clorofila-*a* no manancial também deve ser monitorada com frequência semanal segundo a mesma Portaria, tendo em vista que a sua concentração será utilizada como indicador de potencial aumento da densidade de cianobactérias. Caso a concentração de clorofila-*a* tiver seus valores duplicados ou mais em duas semanas consecutivas, deverá ser feita uma nova coleta de amostra para quantificação de cianobactérias no ponto de captação do manancial, para reavaliação da frequência de amostragem (Art. 40º e parágrafos 2º e 3º).

5.2 Definição das condições ótimas de coagulação

Inicialmente, a partir de ensaios de *Jar Test* realizados aplicando-se os parâmetros mencionados na Tabela 7, foram elaborados diagramas de coagulação utilizando como coagulantes primários: polímero catiônico natural (Tanfloc) e sintético, polímero aniônico sintético, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio. Os melhores resultados obtidos para os cinco coagulantes testados apresentam-se na Tabela 12.

Os melhores resultados obtidos com os cinco coagulantes primários foram testados com a aplicação dos polímeros (inicialmente mencionados) como auxiliar de coagulação.

Para cada polímero avaliado como coagulante primário foram realizados 3 ensaios de *Jar Test* totalizando-se 18 resultados. Os diagramas para cada polímero avaliado encontram-se apresentados nos Apêndices A, B e C. Avaliaram-se dosagens de até 50 mg.L⁻¹ (em intervalos de 2,5 mg.L⁻¹), ainda que significativamente superiores às comumente aplicadas em escala real. Os diagramas foram elaborados considerando a remoção da cor aparente e verdadeira, em decorrência dos baixos valores de turbidez (média de 3,49 uT).

Os diagramas de coagulação para o Tanfloc evidenciaram que sua aplicação praticamente não alterou o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio. Para a água em estudo seu uso como coagulante primário culminou com o aumento na cor aparente remanescente à medida que se aumentava a dosagem. Esse fato foi associado à coloração natural apresentada pelo Tanfloc em consequência da cor que possui a própria planta do qual é extraído (*Acácia Negra - Acacia mearnsii de willd*).

Com relação à cor verdadeira observaram-se percentuais de remoção pouco significativos inviabilizando, portanto, seu emprego para a água em estudo como coagulante primário. Resultados contrários aos obtidos neste trabalho foram descritos por Piantá (2000) que obteve bons percentuais de remoção de cor e turbidez com o Tanfloc como coagulante primário, com valores desses parâmetros atendendo aos padrões de potabilidade.

Os ensaios com polímero catiônico sintético apresentaram resultados mais expressivos, quando comparado ao Tanfloc, tanto para remoção da cor aparente como verdadeira. Com relação à utilização do polímero aniônico sintético, pôde-se observar que os percentuais máximos de remoção da cor aparente não ultrapassaram os 30%, evidenciando que o mesmo é ainda menos eficaz do que o polímero catiônico sintético. Assim como foi observado com a utilização do Tanfloc, os polímeros sintéticos catiônico e aniônico apresentaram pouca variação do pH independente da dosagem aplicada.

Tabela 12: Parâmetros ótimos de coagulação obtidos sem aplicação de polímero com os cinco coagulantes primários estudados.

Coagulante	Dosagem (mg/L)	Al ³⁺ (mg/L)	pH	Turbidez		Cor aparente		Cor verdadeira		n de result.
				remanes. (uT)	remoção (%)	remanes. (uT)	remoção (%)	remanes. (uT)	Remoção (%)	
PAC	-	9,92	5,56	1,51	43	22	59	0	100	24
AS	17,5	1,5	7,4	2,04	37	36	50	19	35	36
PCN	5	-	7,59	3,75	-	97	-	26	10	18
PCS	15	-	7,82	2,67	18	44	39	15	48	18
PAS	32,5	-	7,77	2,62	19	54	25	22	24	18

O emprego do sulfato de alumínio como coagulante primário foi avaliado a partir da realização de 6 ensaios de *Jar Test*, apresentados na forma de diagrama no Apêndice D. Ao analisar os 36 resultados obtidos, foi verificado que as regiões com maiores remoções de cor aparente não coincidem com as de melhor remoção de cor verdadeira. Os percentuais máximos de remoção da cor aparente sem adição de alcalinizante ou acidificante apresentam-se na Tabela 12. Em pH inferior a 7,0 (com adição de acidificante), à medida que se aumentava a dosagem do coagulante aumentava a cor aparente. É provável que a elevada alcalinidade e o pH da água tenham dificultado a coagulação, uma vez que comumente a melhor remoção de matéria orgânica dá-se em pH mais baixo (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Em relação à cor verdadeira foi observada remoção máxima de 74% para dosagens maiores ($32,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $2,57 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al^{3+}). A cor verdadeira resulta principalmente da presença de matéria orgânica natural (NOM), a qual tem como principais componentes ácidos húmicos e fúlvicos. Segundo Matilainen et al. (2010) condições ideais para remoção da cor aparente e da turbidez geralmente não serão as mesmas que para a remoção da NOM, que geralmente requer um aumento na dosagem do coagulante e controle do pH de coagulação (geralmente menor ou igual a 6,0).

Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os diagramas de coagulação para remoção da cor aparente e verdadeira utilizando o cloreto de polialumínio (PAC 18% Al_2O_3).

Foram realizados 13 ensaios de *Jar Test* utilizando-se PAC como coagulante primário, com e sem o emprego de polímeros como auxiliares de coagulação, totalizando-se 78 resultados. Ao contrário do observado para o sulfato de alumínio, as regiões de maior remoção de cor aparente coincidem com as regiões de maior remoção da cor verdadeira. Para tanto foram utilizadas dosagens mais elevadas e pH típicos da coagulação melhorada sem a adição de alcalinizante ou acidificante, conforme observado na tabela 12.

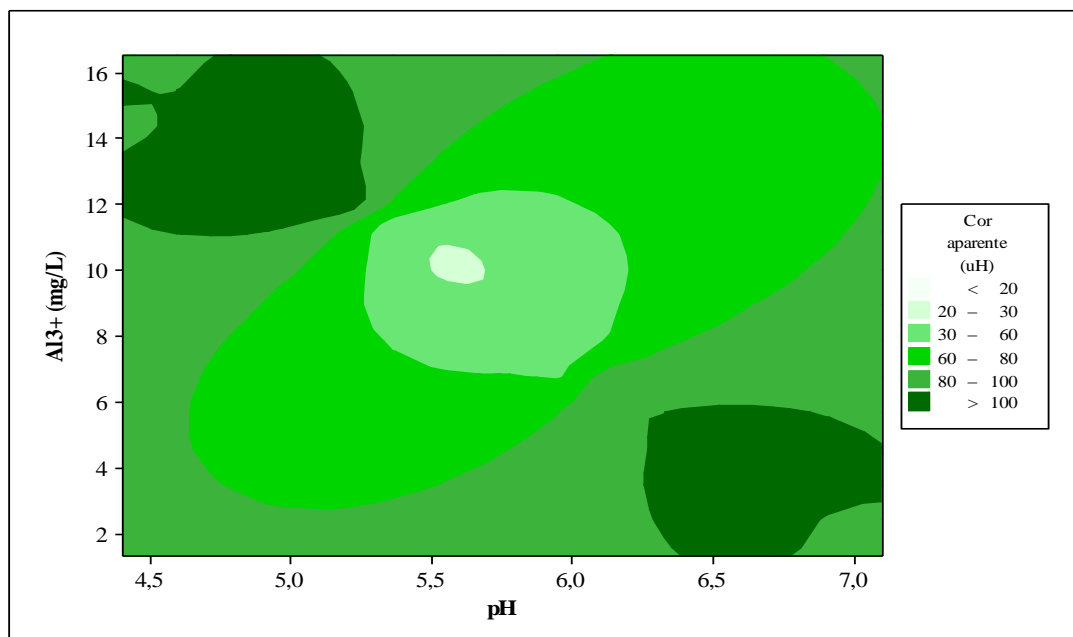


Figura 15. Diagrama de coagulação para cor aparente remanescente com cloreto de polialumínio. **Média de cor aparente inicial: 66 uH.**

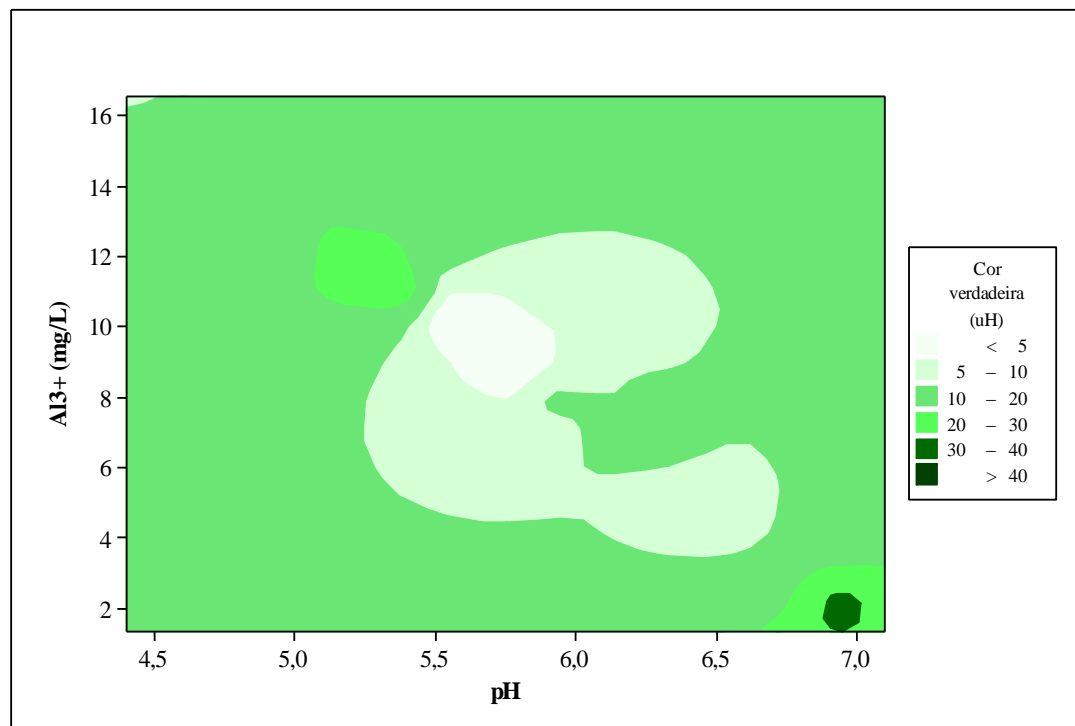


Figura 16. Diagrama de coagulação da cor verdadeira remanescente com cloreto de polialumínio. **Média de cor verdadeira inicial: 28 uH.**

5.2.1 Uso do PAC associado a polímeros como auxiliar de coagulação

Conforme observado no item 5.2, o cloreto de polialumínio (PAC) foi o coagulante que apresentou os maiores percentuais de remoção de cor aparente e verdadeira. Antes de estabelecer sua dosagem ótima e o pH de coagulação, avaliou-se seu emprego em combinação com os polímeros (como auxiliar de coagulação) na perspectiva de diminuir os custos do processo, ao reduzir a demanda de coagulante e resultar em agregados maiores de microflocos.

Os polímeros catiônicos tanto naturais como sintéticos avaliados como auxiliares de coagulação apresentaram pouca ou nenhuma remoção adicional de cor aparente e de turbidez (Tabela 13). O polímero catiônico sintético se sobressaiu em relação ao natural e ao polímero aniônico sintético, em função da maior remoção da cor verdadeira.

Segundo Matilainen et al. (2010) os polímeros catiônicos tem sido mais comumente aplicados para remoção da matéria orgânica natural (e por conseguinte da cor verdadeira), em função da NOM se apresentar carregada negativamente na água, sendo portanto o mecanismo

de neutralização, que geralmente acontece com emprego de polímero catiônico, mais eficiente do que o mecanismo de pontes químicas resultante da aplicação de polímeros aniônicos.

Tabela 13. Desempenho do PAC com polímeros como auxiliar de coagulação na remoção de turbidez, cor aparente e verdadeira.

Dosagem de Al^{3+} ($mg.L^{-1}$)	Tipo de polímero e dosagem ($mg.L^{-1}$)	pH	Turbidez		Cor aparente		Cor verdadeira	
			Remanes. (uT)	Remoção (%)	Remanes. (uT)	Remoção (%)	Remanes. (uT)	Remoção (%)
9,24	-	5,59	1,42	47	26	57	5	83
9,24	PCN (0,2)	5,79	4,44	-	52	-	8	69
9,24	PCN (0,6)	5,79	3,80	-	44	15	15	42
9,24	PCN (1,2)	5,78	2,60	3	36	31	12	54
9,24	PCS (0,2)	5,74	4,12	-	54	-	5	81
9,24	PCS (0,6)	5,81	2,77	-	42	19	5	81
9,24	PCS (1,2)	5,78	4,21	-	72	-	5	81
9,24	PAS (0,4)	5,64	2,26	15	28	46	12	54
9,24	PAS (0,8)	5,71	2,10	21	26	50	12	54
9,24	PAS (1,2)	5,70	2,07	23	29	44	5	81

PCN: polímero catiônico natural; **PCS:** polímero catiônico sintético; **PAS:** polímero aniônico sintético.

Ensaio com as melhores dosagens do PAC isolado e combinado com polímeros como auxiliar de coagulação foram repetidos e os resultados da remoção de cor aparente e verdadeira, turbidez e densidade de algas e cianobactérias são apresentados na Tabela 14. Conforme pode ser observado os maiores percentuais de remoção dos parâmetros supracitados são obtidos quando o PAC foi utilizado isolado, na dosagem de $9,92 mg.L^{-1}$ de Al^{3+} e pH de 6,0 sem adição de alcalinizante ou acidificante.

Tabela 14: Melhores dosagens de PAC isolado e combinado com Polímeros.

Dosagem de AL^{3+} ($mg.L^{-1}$)	Tipo de polímero e dosagem ($mg.L^{-1}$)	pH	Turbidez		Cor aparente		Cor verdadeira		Fitoplâncton	
			remanes. (uT)	remoção (%)	remanes. (uT)	remoção (%)	remanes. (uT)	remoção (%)	remanes. (cél/ml)	remoção (%)
9,92	-	5,98	2,84	16	26	70	0	100	$4,5 \times 10^3$	80
9,24	-	6,10	4,56	0	51	41	0	100	$4,3 \times 10^3$	81
8,60	-	6,12	3,55	0	49	43	0	100	$7,6 \times 10^3$	66
7,27	-	6,14	3,65	0	40	53	5	74	$6,3 \times 10^3$	71
9,24	PCS (0,6)	6,01	3,20	5	28	67	0	100	$4,9 \times 10^3$	78
9,24	PAS (0,8)	5,97	4,08	0	42	51	0	100	$7,6 \times 10^3$	66

PCS: polímero catiônico sintético; **PAS:** polímero aniônico sintético.

5.3 Uso do carvão ativado granular na remoção de MC-LR

Conforme descrito na metodologia, após a definição da dosagem e pH de coagulação mais apropriado, novos ensaios de coagulação foram realizados e o efluente final (após sedimentação) era armazenado e aduzido aos filtros de areia e por conseguinte para as colunas de CAG. O afluente e efluente de cada uma dessas etapas era avaliado quanto a remoção de MC-LR, e as principais características físicas e químicas como pH, cor, turbidez e temperatura.

5.3.1 Características do carvão ativado granular

Conforme se observa na figura 17, o pH_{pcz} do carvão ativado avaliado foi maior que 9, ou seja, maior que o pH da água afluente (média de 6,7) a coluna de carvão. Sendo, portanto, muito provável que a sua superfície apresente-se com carga positiva, fato que favorece a formação de forças eletrostáticas e a adsorção, uma vez que em solução alcalina (pH 6,0 a 8,5) a molécula de MC-LR apresenta-se carregada negativamente.

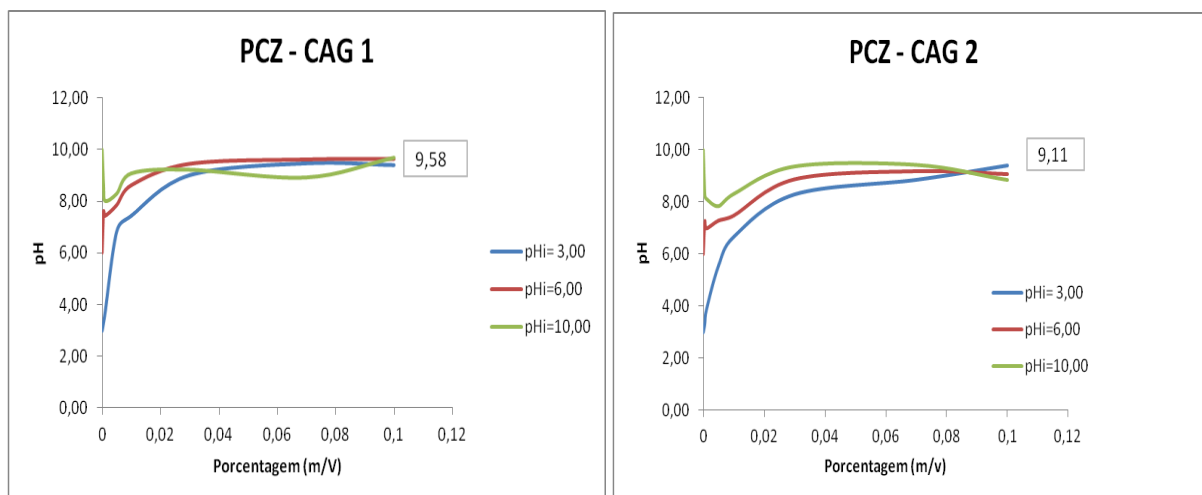


Figura 17: Gráfico com pH_{pcz} do carvão ativado granular de casca de coco com diferentes granulometrias - CAG 1 (0,42 – 1,40 mm) e CAG 2 (0,60 -2,36 mm).

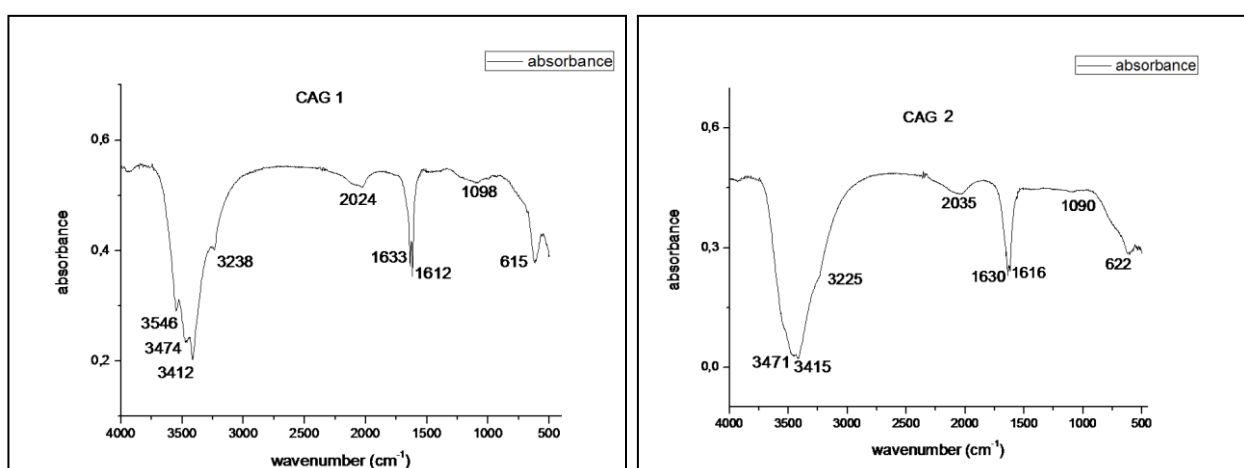
Quanto maior o valor da superfície específica do carvão, maior será a adsorção. Os carvões avaliados apresentaram valor de superfície específica (Tabela 15), pouco abaixo do que geralmente são apresentados pelos carvões ativados usados no tratamento de água (S_{BET} 500 e $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (MASSACHELEIN, 1992).

Com relação ao diâmetro médio dos poros observam-se valores situados na faixa menor que 20 \AA , o que classifica os carvões como microporosos. Como o comprimento máximo possível da MC-LR em qualquer ângulo é de 29 \AA e o menor de 14 \AA , é possível que a MC-LR apresente dificuldades em penetrar nos microporos dos carvões em estudo, especialmente na coluna de carvão ativado de maior granulometria (CC2), cujo tamanho médio de microporos é de 8. Vários autores (DONATI et.al. 1994; PENDLETON et al., 2001) vêm atribuindo à mesoporosidade bem desenvolvida, a capacidade máxima de adsorção de microcistina-LR.

Tabela 15: Resumo da caracterização do CAG de distintas granulometrias.

CARACTERÍSTICAS	CAG 1 (0,42 – 1,40mm)	CAG 2 (0,60 – 2,36 mm)
pH _{pcz}	9,58	9,11
Densidade (g.cm ⁻³)	1,607	1,674
Superfície Específica BET (m ² .g ⁻¹)	374,036	402,641
Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,20900	0,21000
Área de Microporos (m ² .g ⁻¹)	587,930	591,356
Tamanho médio dos Microporos (Å)	14,202	8,565
Volume Total de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,22510	0,22860
Diâmetro Máximo dos Poros (Å)	754,00	637,00
Diâmetro Médio dos Poros (Å)	18,22	12,03

Os grupos funcionais presentes no carvão ativado granular foram detectados pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 18). Trata-se de um método espectroanalítico geralmente utilizado em carvões ativados para identificar os grupos funcionais presentes. Como cada grupo origina várias bandas com diferentes comprimentos de onda, ou seja, cada banda inclui vários grupos funcionais, a interpretação pode ser complexa.

**Figura 18:** Espectro FTIR do carvão ativado granular de casca de coco com diferentes granulometrias - CAG 1 (0,42 – 1,40 mm) e CAG 2 (0,60 -2,36 mm).

Os grupos funcionais e os tipos de vibração observados para os carvões avaliados apresentam-se na Tabela 16.

Tabela 16: Grupos funcionais do carvão detectados por espectroscopia FTIR.

BANDAS DE VIBRAÇÃO (cm ⁻¹)	TIPO DE VIBRAÇÃO
3546	Estiramento vibracional phenol O - H
3474	Estiramento vibracional fraco 3500-3400 em n-heterociclico Ex: Pyridine - Pyrrole ou Estiramento de Amida -CONH ₂ primaria livre
3412	
3238	Estiramento vibracional ≡ C - H
2024	Estiramento de alcinos terminais
1633	Vibração de CH ₂ no plano em R - NH ₂
1612	
1098	Estiramento vibracional C - OH
615	Estiramento fora do plano N - CH ₂

5.3.2 Remoção de MC-LR

Na Figura 19 apresenta-se a concentração de MC-LR em cada uma das etapas que compõem o tratamento convencional: água de estudo (AE), água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), água após filtração em areia (EFA1 e EFA2) e após adsorção em colunas de carvão ativado granular de granulometria de 0,42 a 1,40 mm (CC1) e 0,60 a 2,36 mm (CC 2).

A água de estudo (AE) apresentou concentração inicial média de MC-LR de 22,4 µg.L⁻¹, e houve percentuais médios de remoção de 13 a 14% após a sedimentação e de apenas 6 a 7% após a filtração em areia, afluindo portanto, as colunas de CAG uma concentração média de 18 µg.L⁻¹ de MC-LR.

Como os dados referentes à MC-LR apresentaram distribuição normal, foi realizada a análise de variância (ANOVA) e os resultados médios dos afluentes e efluentes dos dois filtros de areia não apresentaram diferenças significativas ($p = 0,750$ - AFA1 e AFA2; $p = 0,740$ - EFA1 e EFA2), indicando comportamento semelhante entre os filtros. No mesmo contexto, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de MC-LR entre o

afluente e o efluente de cada filtro de areia ($p = 0,168$ - AFA1 e EFA1; e $p = 0,174$ - AFA2 e EFA2) ficando claro nos resultados obtidos, as limitações da filtração em areia na remoção de toxinas dissolvidas. Desta forma, em uma estação de tratamento em escala real, à posterior etapa de desinfecção caberá eventual adequação ao padrão de potabilidade da concentração final de MC-LR.

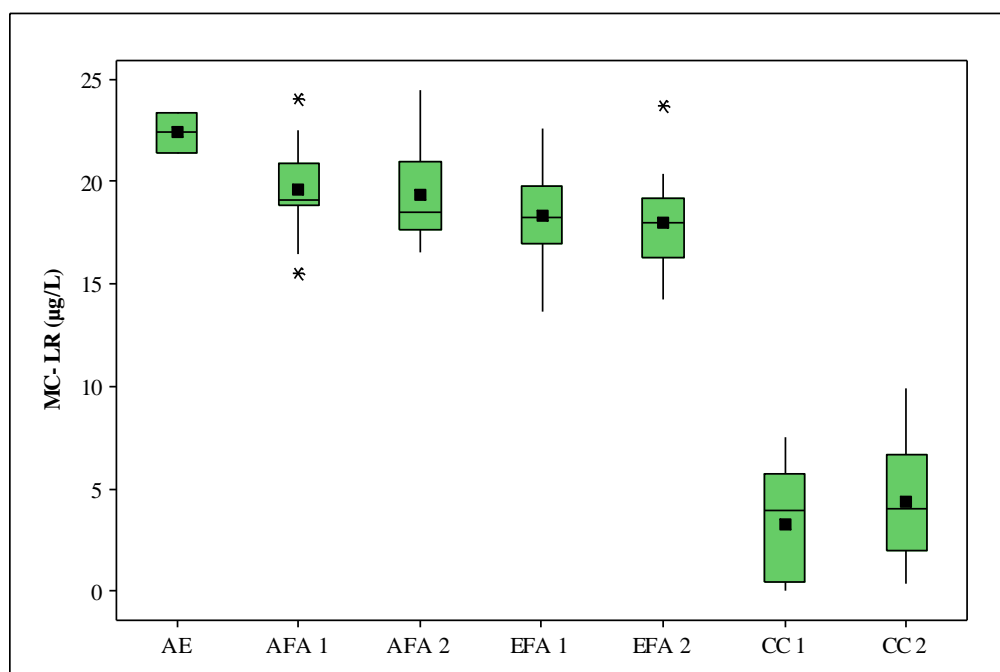


Figura 19. Box Plot da concentração de MC-LR na água de estudo (AE), água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento.

Para Jurczak et al. (2005) a remoção eficaz de microcistinas dissolvidas depende dos produtos químicos, concentrações aplicadas nos processos de tratamento de água, e também da concentração de cianotoxinas que afluem à ETA. Ao avaliar em escala real a eficiência da remoção de microcistinas em uma ETA convencional e outra de filtração direta com pré-oxidação, os autores observaram que as técnicas foram eficientes, não sendo detectadas concentrações de microcistinas na maioria das amostras coletadas no efluente dos filtros de cada ETA. É preciso ressaltar que no estudo de Jurczak et al. (2005) como as maiores concentrações quantificadas estavam presentes no interior das células, o desempenho observado corresponde mais à remoção de células do que das concentrações de microcistinas dissolvidas propriamente ditas.

Foram observadas diferenças significativas entre os efluentes dos filtros de areia e os das colunas de carvão ativado granular ($p = 0,000$ entre EFA1 e CC1 e EFA2 e CC2), evidenciando, portanto, significativa redução da concentração de MC-LR.

Conforme mencionado na literatura, o carvão ativado apresenta elevados percentuais de remoção e os resultados do presente estudo seguem essa mesma tendência, com valores médios de remoção de 75 a 85% durante as 72 horas de monitoramento. Percentuais maiores, porém considerando uma menor concentração de microcistina foram observados por Wang et al. (2007). Ao avaliar a adsorção na água tratada acrescida de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR utilizando coluna com GAC estéril observou-se diminuição gradativa após remoção completa inicial nos primeiros dias e de aproximadamente 70% após seis meses.

Ao avaliar a remoção de MC-LR na coluna de carvão ativado granular de menor granulometria (CC1) (Figura 20), observam-se percentuais de remoção superiores a 60% até 72 horas de monitoramento. As maiores remoções ocorreram nas 10 primeiras horas de funcionamento do sistema, com porcentagens entre 90 e 100%. Apesar da elevada remoção, verificou-se que após as 10 horas, o efluente do CC1 já apresentava concentração de MCLR de $1,9 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, superior e próxima ao dobro do valor limite estabelecido pela Portaria MS 2914/11 ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$). O pico de MC-LR ($1,9 \mu\text{g/L} - 10 \text{ h}$) e a redução da concentração logo em seguida (após 12 horas - $0,5 \mu\text{g/L}$), foram atribuídos a possíveis erros de análise.

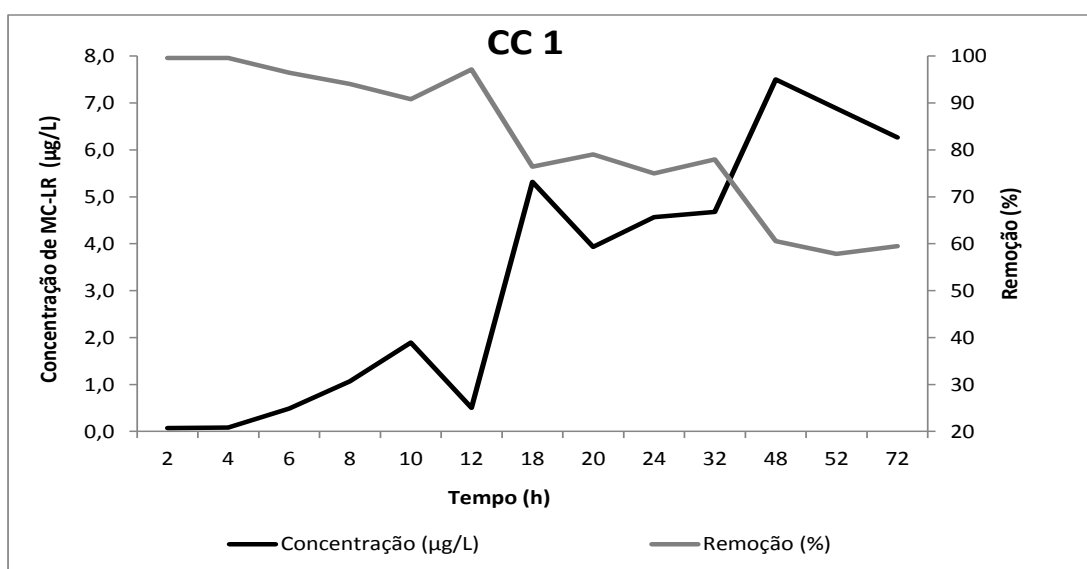


Figura 20. Concentração de MC-LR e percentuais de remoção no efluente da coluna de CC1 em função do tempo de coleta.

Com relação a CC2, os percentuais de remoção foram superiores a 50% durante as 72 horas de monitoramento e concentrações acima do que estabelece a Portaria foram observadas após 2 horas de funcionamento, com concentrações de 1,9 $\mu\text{g/L}$ após 4 horas e 1,2 $\mu\text{g/L}$ após 6 horas de funcionamento (Figura 21).

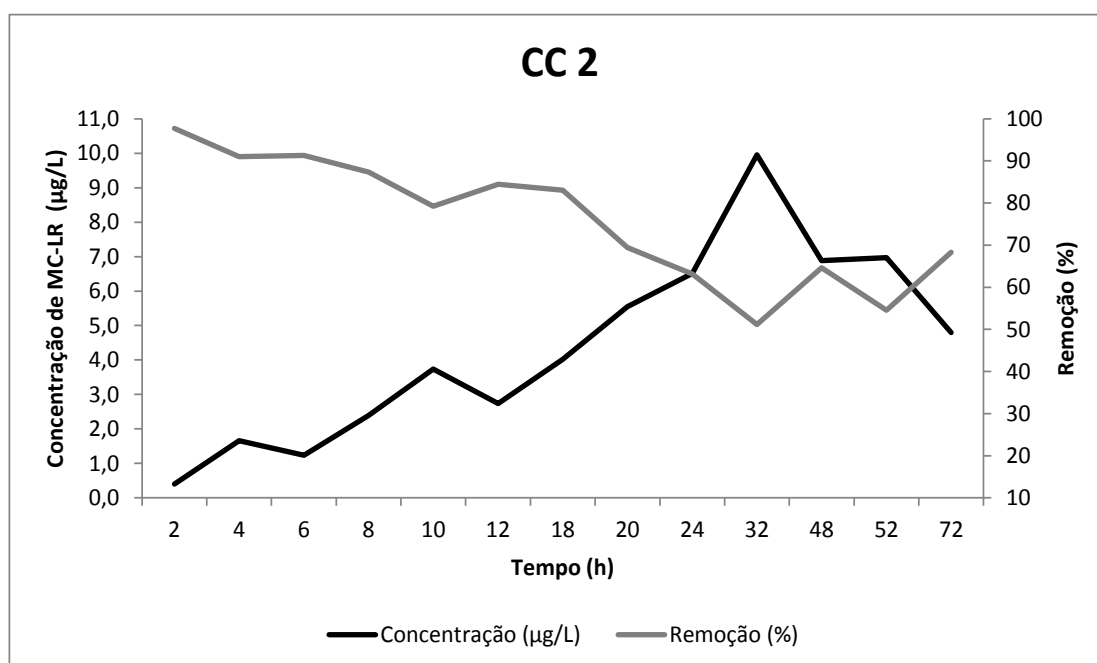


Figura 21. Concentração de MC-LR e percentuais de remoção no efluente da coluna de CAG 2 em função do tempo de coleta.

A análise de variância entre as duas colunas de carvão ativado granular (CC1 x CC2), não mostrou diferenças significativas das concentrações médias de MC-LR ($p = 0,342$ - CC1 e CC2), evidenciando semelhanças na eficiência dos dois carvões avaliados, independentemente das granulometrias testadas.

Loureiro e Coelho (2011), ao comparar a eficiência de remoção do herbicida 2,4-D em carvão ativado granular na sua granulometria original (08x30 mesh) e após ter sua granulometria reduzida (≤ 325 mesh), por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando água destilada, observaram que a moagem do carvão ativado granular não interferiu de forma significativa na capacidade de adsorção do carvão. Os autores ressaltam que, apesar do carvão moído ter apresentado granulometria de carvão ativado em pó (menor ou igual a

325 mesh), ele não se comportou como tal, pois precisou da mesma massa do carvão não moído para ter uma boa eficiência de remoção do adsorvato nos ensaios de isotermas.

Apesar da elevada remoção e de não terem sido observadas diferenças significativas entre os carvões de diferentes granulometrias, o início do transpasse (aumento contínuo da concentração do contaminante no efluente da coluna de CAG, especialmente após alcançar concentração superior a $1\mu\text{g/L}$), em CC2 ocorreu com menor tempo (após 2 horas) de funcionamento do que em CC1 (após 8 horas), o que acabou refletindo em uma maior diferença na quantidade de massa do composto adsorvido (MC-LR) por unidade de massa de carvão ativado (q_e) conforme se observa na tabela 17. Vale ressaltar que o tempo de contato adotado na determinação de q_e , corresponde ao tempo em que o efluente as colunas de CAG apresentaram uma concentração igual ou inferior ao que é estabelecido pela Portaria 2914/11 ($1\mu\text{g/L}$).

Tabela 17: Parâmetros adotados e os resultados obtidos na determinação do q_e para as duas colunas de carvão ativado avaliado.

Carvão ativado	Conc. média inicial de MC-LR ($\mu\text{g/L}$)	Conc. final de MC-LR ($\mu\text{g/L}$)	Vazão (L/h)	Tempo de contato (h)	Massa de CAG (g)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
CC1	18	1,0	2	8	30,63	8,9
CC2	18	1,0	2	2	31,79	2,1

A estimativa da taxa de uso do carvão nas colunas de CAG ($m_{\text{CC1}}=30,63\text{g}$ e $m_{\text{CC2}}=31,79\text{g}$) usadas para adsorver $18\mu\text{g/L}$ de MC-LR (concentração média afluyente as colunas de CAG) na água com vazão de 2L/h , são apresentadas abaixo:

Para CC1, temos:

$$T.U = \frac{C_o - C_e}{q_e} = \frac{(18 - 1)\mu\text{g/L}}{8,8\mu\text{g/g}} = \frac{1,93\text{gCAG}}{\text{Lágua}}$$

Para CC2, temos:

$$T.U = \frac{C_o - C_e}{q_e} = \frac{(18-1)\mu\text{g/L}}{2,1\mu\text{g/g}} = \frac{8,09\text{gCAG}}{\text{Lágu}}a$$

5.4 Características físico-químicas

Assim como a MC-LR, os dados dos principais parâmetros físico-químicos apresentaram distribuição normal (a exceção da cor aparente) sendo, portanto utilizado a análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de diferenças significativas nos resultados das distintas etapas que compõem o tratamento.

Ao avaliar o pH da água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), observa-se valores ligeiramente mais elevados (média de 6,6) do que os obtidos previamente nos ensaios de coagulação (pH entre 5,5 e 6,0). Essa pequena variação não culminou em nenhum efeito na remoção da cor aparente, cujos valores remanescentes mantiveram-se na ordem de 20 uH e nem tão pouco na remoção da cor verdadeira que apresentou-se completamente removida.

Observa-se na Figura 21 aumentos significativos de pH entre a água afluente (AFA) e efluente aos filtros de areia (EFA) ($p = 0,034$ (AFA1 e EFA1); $p = 0,035$ (AFA2 e EFA2)), assim como entre o efluente dos filtros de areia e das colunas de carvão ($p = 0,024$ (EFA1 e CC1); $p = 0,036$ (EFA2 e CC2)).

Os valores de pH próximos a neutralidade se enquadram na faixa recomendada pela Portaria 2914/11 (6,0 a 9,5) no sistema de distribuição e se mostram favoráveis ao processo de adsorção. Na faixa de pH entre 6,0 - 8,5 as moléculas de MC-LR apresentam-se com carga negativa (Ho et al., 2011) e a superfície do carvão em estudo positiva, já que o pH da solução é inferior ao pH_{pcz} do carvão (9,11 - 9,58), garantindo portanto, uma maior força de aproximação e adsorção.

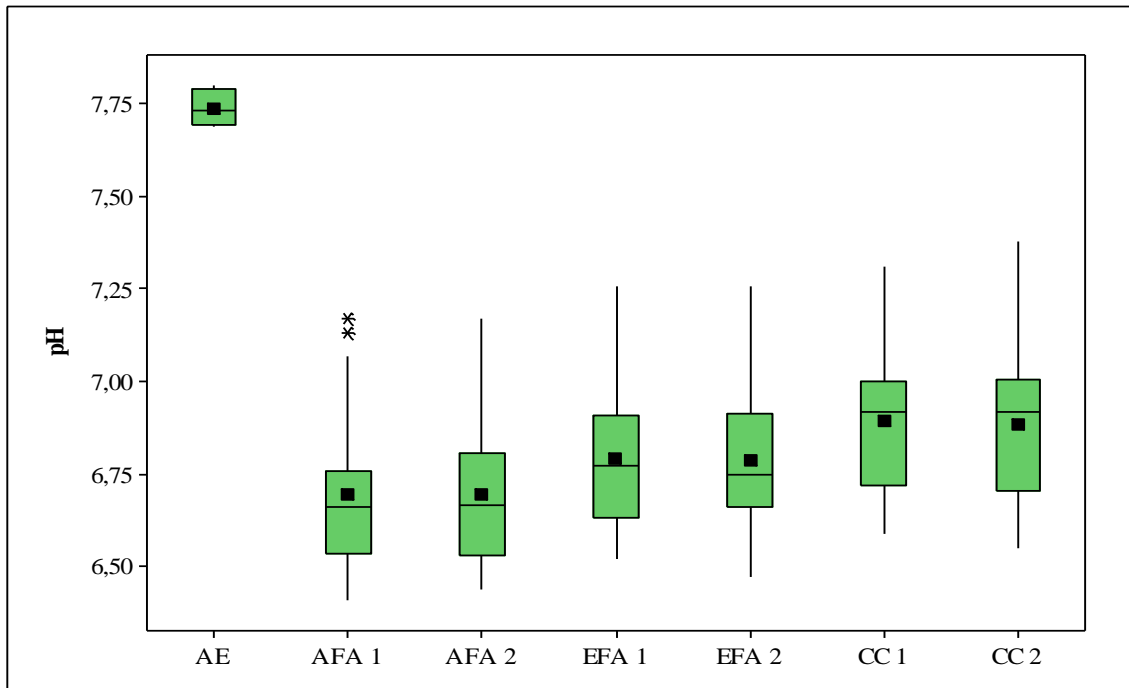


Figura 22. *Box Plot* do pH na água de estudo (AE), água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento.

A temperatura tem relação direta com a coagulação e assume grande relevância no processo adsorativo. Aumento na temperatura implica em diminuição de substância adsorvida, e a temperatura constante a quantidade adsorvida passa a aumentar ou diminuir em função da concentração do adsorbato (SNOEYINK e SUMMERS, 1990). No experimento a temperatura apresentou pequenas variações (média de 26°C e CV entre 2 e 3%) indicando grande possibilidade de que o processo de adsorção tenha ocorrido em função da concentração de adsorbato disponível.

5.5 Remoção de cor aparente, verdadeira e turbidez

Na Figura 22 apresentam-se os resultados da cor aparente em cada unidade que compõe o tratamento convencional e nas colunas de carvão ativado granular durante as 72 horas de monitoramento do sistema. Antes do tratamento a água de estudo apresentava cor aparente média de 77 uH. Após a sedimentação esse valor foi reduzido a uma média de 20 uH. Como já era esperado, após a filtração em areia esse valor foi reduzido, passando a apresentar valores médios distintos em cada filtro (8 uH - EFA1 e 11 uH - EFA2). Apesar das concentrações observadas após filtração em areia se apresentarem abaixo do que estabelece a

Portaria 2914/2011 (cor aparente de 15 uH), ao passar pelas colunas de carvão ativado essa concentração foi reduzida a um valor médio de 3 uH indicando remoção de parcela da matéria orgânica devido à baixa turbidez.

A cor verdadeira na água de estudo apresentou valor médio de 24 uH, valor próximo aos observados durante a realização dos diagramas de coagulação. A etapa de clarificação, conforme já havia sido observada na definição dos pares dosagem x pH de coagulação, foi suficiente para remover completamente a concentração supracitada, não sendo entretanto descartada a possibilidade de erros associados ao método utilizado (espectrofotométrico), podendo portanto ainda haver MON remanescente à clarificação.

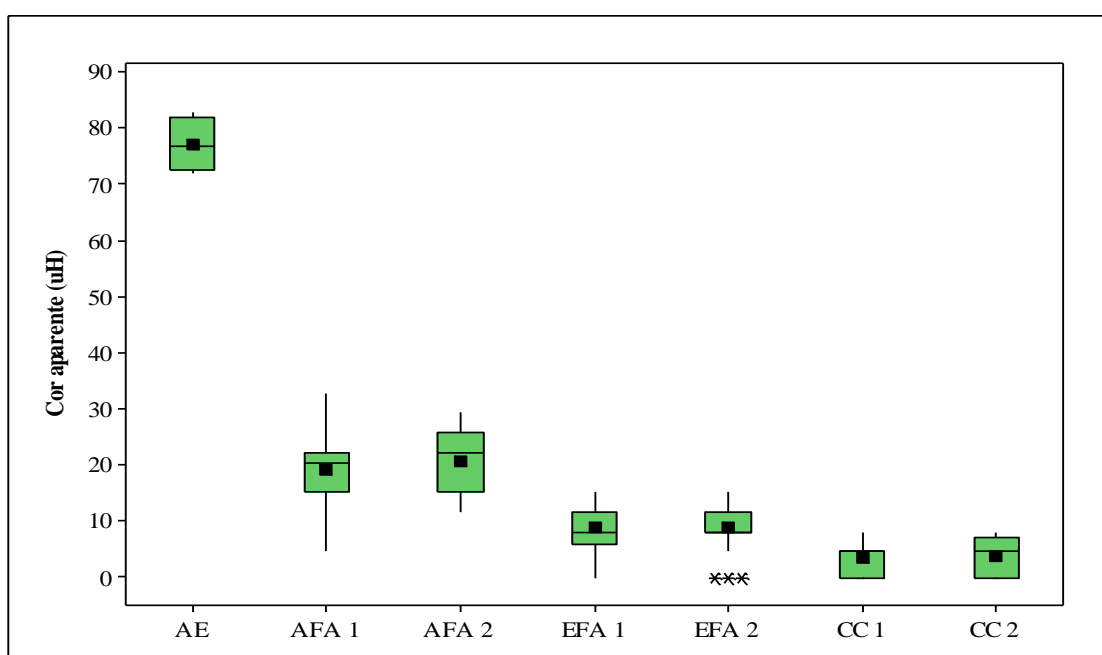


Figura 23. *Box Plot* da cor aparente na água de estudo (AE), água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e EFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado (CC1 e CC2) após 72 horas de monitoramento.

Os produtos da decomposição da matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos) são as principais substâncias causadoras da cor verdadeira, que estabelecem uma relação direta com a formação de subprodutos e se apresentam como um forte competidor na adsorção utilizando carvão ativado. Cook et al. (2001), por exemplo, atribuem à redução da capacidade de adsorção de MIB e geosmina a competição pelos sítios de adsorção no carvão pela matéria orgânica presente na água. Portanto, é de grande importância sua remoção nas etapas que antecedem a adsorção por CAG.

O valor médio da turbidez da água de estudo (AE) foi de 4,49 uT e se reduziu a uma média de 2,73 uT após a clarificação. Ainda, após a filtração, esse valor foi reduzido significativamente para 0,76 uT (valor médio no EFA1) e a 0,70 uT (valor médio no EFA2) valores ligeiramente mais elevados aos preconizados pela Portaria 2914/11 (de < 0,5 uT). Após passar pelas colunas de carvão ativado foram observadas remoções significativas da turbidez ($p = 0,002$ - EFA1 e CC1; $p = 0,030$ - EFA2 e CC2) atingindo valor igual e inferior ao estabelecido pela Portaria supracitada (média de 0,45 uT para CC1 e 0,50 uT CC2), conforme evidencia-se na Figura 23.

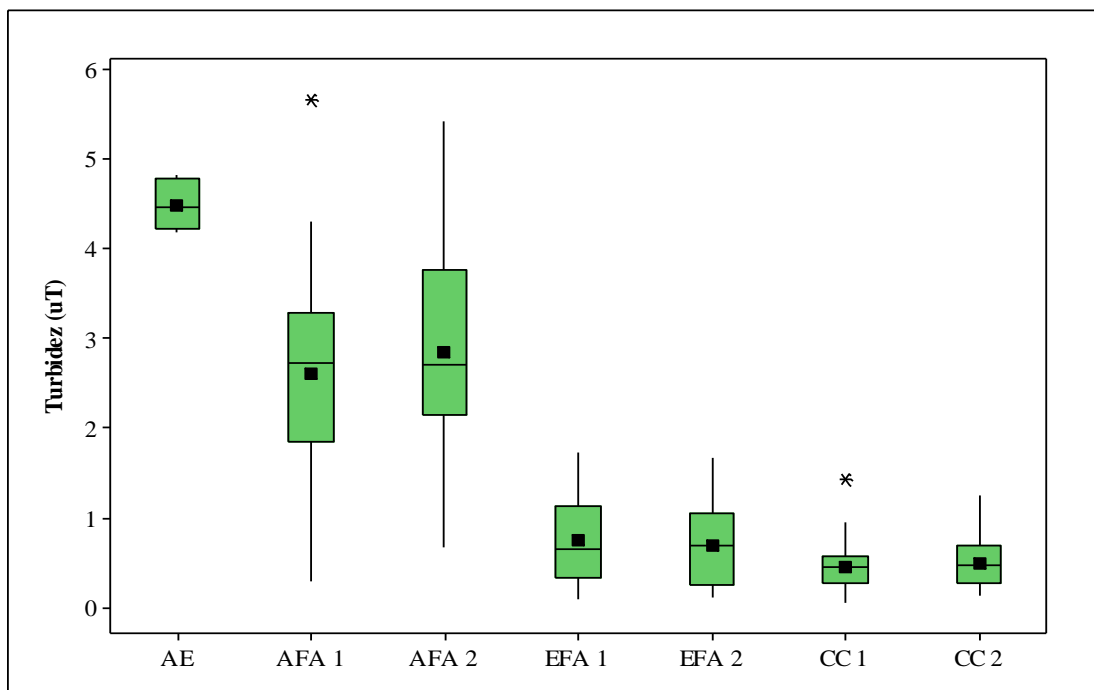


Figura 24. Box Plot da Turbidez na água de estudo (AE), água decantada afluente aos filtros de areia (AFA1 e AFA2), efluentes dos filtros de areia (EFA1 e EFA2) e nas colunas de carvão ativado (CC1 e CC2).

6. CONCLUSÕES

- O cloreto de polialumínio apresentou-se como coagulante mais adequado à água do açude Acauã, tendo em vista a elevada remoção da cor aparente, turbidez, fitoplâncton e em especial da cor verdadeira que se apresenta como forte competidora pelos sítios de adsorção do CAG. Além disso, o pH de coagulação próximo a neutralidade obtido nessa etapa sem adição de alcalinizante e acidificante, além de minimizar os custos do tratamento, pode ter favorecido o processo de adsorção.
- As etapas que compõem o tratamento convencional se mostraram pouco eficientes na remoção de microcistina-LR, sendo, portanto, de fundamental importância à utilização do carvão ativado para atender os limites estabelecidos pela Portaria 2914/11.
- O carvão ativado granular de casca de coco manteve elevados percentuais de remoção da MC-LR, mostrando-se eficiente, mesmo diante de concentrações de toxina que representam um caso extremo de contaminação.
- Apesar de não ter sido observada diferenças estatisticamente significativas na remoção da MC-LR entre as diferentes granulometrias, o transpasse no carvão de maior granulometria (CC2) ocorreu em um menor tempo de contato (2 horas) o que acabou refletindo em um menor q_e (2,1 $\mu\text{g/g}$) e uma maior taxa de uso (8,09 $\text{g}_{\text{CAG}}/\text{L}_{\text{água}}$) quando comparado ao de menor granulometria (CC1) que apresentou melhor desempenho tanto em relação ao q_e (8,9 $\mu\text{g/g}$) como pela taxa de uso de (1,93 $\text{g}_{\text{CAG}}/\text{L}_{\text{água}}$) confirmando seu uso em escala real, uma vez que garante um efluente com concentração inferior ao que estabelece a Portaria 2914/11 por mais tempo e utilizando uma menor quantidade de carvão.
- Apesar das 72 horas de funcionamento do sistema não terem sido suficientes para se observar a saturação dos carvões (momento em que não há mais adsorção do composto, ou seja, quando a taxa de dessorção é igual à taxa de adsorção) quantidades relativamente altas e superiores ao limite permitido pela Portaria MS 2914/2011 (concentração máxima de 7,5 $\mu\text{g/L}$ em CC1 e 9,95 CC2) já se apresentavam no efluente após esse curto tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - **Projeto de Estações de Tratamento de Água para Abastecimento Público**. NBR12216. Rio de Janeiro: 1992.

AESA, Agência Executiva de Gestão das águas do Estado da Paraíba. Disponível em: < www.aesa.pb.gov.br >. Acesso em: 14 de maio de 2010.

AKTAS, O; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**.v.59. p. 257–272, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. APHA, 2005.

AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS.; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Clarification. In: **Water treatment plant design**. 3 ed.:McGraw-Hill, Inc, 1998.

AMIRTHARAJAH, A. Design of flocculation systems. In: SANK, R. **Water treatment plant design**. Michigan,USA: An Arbor Science Publisher,1978.

AMIRTHARAJAH, A; MILLS, K. M. Rapid mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal AWWA**. v.74, n.4, 1982.

APELDOORN, M.E.et al. Toxins of cyanobacteria. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.51, p.7-60, 2007.

ARAÓZ, R.; MOLGÓ, J.; MARSAC, N.T. Neuroxic cyanobacterial toxins. **Toxicon.**, v.56 p.813–828, 2010.

AZEVEDO, S.M.F.O. et al. Human intoxication by microcystin during renal dialysis treatment in Caruaru. **Brazil Toxicology**. p. 441-446, 2002.

AZEVEDO, S.M.F.O. South and Central America: Toxic cyanobacteria. In: Codd, G.A. et al. (ed.) **Cyanonet: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management**. Paris: IHPUnesco, p. 115-126, 2005.

BAGCHI, S.N. Western Asia: cyanobacteria, cyanotoxins and health issues. In: Codd, G.A. et al. (ed.) **Cyanonet: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management**. Paris: IHPUnesco , 2005.

BARBOSA, J.E.L; MENDES, J. Estrutura da comunidade fitoplanctônica e aspectos físicos e químicos das águas do reservatório Acauã, semi-árido paraibano. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FICOLOGIA, 10. , 2004, Salvador. **Anais...**, Rio de Janeiro, Museu Nacional, p.339-390.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C; SANTOS, D.M.S; MOURA, N.A. Toxic cyanobacteria in reservoirs in northeastern Brazil: detection using a molecular method. **Braz. J. Biol.**, vol. 70, n. 4, p. 1005-1010, 2010.

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. 3ed Copyright: New Jersey, 2005.

BRADY, R.D. Activated Carbon Process. In: **Water treatment Plant design**. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. p. 14.1-14.38, 1990.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Portaria 1469. Brasília, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Portaria 518. Brasília, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Portaria 2914. Brasília, 2011.

CARMICHAEL, W.W. et al. Human fatalities from Cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**.v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

CARMICHAEL, W.W. Cyanobacteria secondary metabolites - the cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**. v.7, p.445-459, 1992.

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

CHEN, X. et al. Laboratory investigation of reducing two algae from eutrophic water treated with light-shading plus aeration. **Chemosphere**. v.76, p. 1303–1307, 2009.

CHORUS, I. BARTRAM, J. Toxic Cyanobacteria in Water. In: **A Guide to their public health consequences, monitoring and management**. London: E&FN Spon, 1999.

CHOW, C.W.K. et al. The impact of conventional water treatment processes on cells of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3253-3262, 1999.

CODD, G.A. et al. **Cyanonet**: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management. Paris: IHP Unesco, p. 115-126, 2005.

COOK, D. NEWCOMBE, G. STAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and Geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. **Water Research**, n.35,v.5, p. 1325-1333, 2001.

COOK, D.; NEWCOMBE, G., Removal of microcystin variants with powdered activated carbon. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, p.201-207, 2002.

COSTA, V.O. et al. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semiárido do Rio Grande do Norte. **Oecologia Brasiliensis.**, v.13, p.382-401, 2009.

DEBORDE, M.; GUNTEN, U.V. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. **Water Research**. v.42, p. 13 – 51, 2008.

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

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Vol. 1 e 2. 2ªed. Editora Rima, São Carlos, 2005.

DIXON et al., A coagulation–powdered activated carbon–ultrafiltration – Multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms. **Journal of Hazardous Materials**. n.186, p. 1553–1559, 2011.

DORR, F.A; PINTO, E.; SOARES, R, M; AZEVEDO, S.M.F.O. Microcystins in South American aquatic ecosystems: Occurrence, toxicity and toxicological assays. **Toxicon**. v.56, p.1247-1256, 2010.

DRIKAS, M ; DIXON, M ; MORRAM, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. **Water Research**. v. 43, p. 5151-5159, 2009.

DRIKAS, M. et al. Using Coagulation, Flocculation, and Settling to Remove Toxic Cyanobacteria. **Journal AWWA**. v. 93, n.2, p.100-111, 2001.

ERIKSSON, J. E., GRONBERG, L., NYGARD, S., SLOTTE, J. P., MERILUOTO, J. Hepatocellular uptake of 3H-dihydromicrocystin-LR a cyclic peptide toxin. **Biochim.Biophys.Acta**. v.1025. n.1, p. 60-66, 1990.

FALCONER, I.R.; HUMPAGE, A.R. Health Risk Assessment of Cyanobacterial (Blue-green Algal) Toxins in Drinking Water. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v.1, n. 2, p. 43–50, 2005.

FERNANDES, et al. Ecologia de cianobactérias: fatores promotores e consequências das florações. **Oecologia Brasiliensis**. v.13, n.2, p. 247-258, 2009.

GOMES, L. L. **Estudo da associação entre parâmetros bióticos e abióticos e a ocorrência de florações de cianobactérias no reservatório de Vargem das Flores – MG**. 125 f. 2008. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, BH, 2008.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v.327, p. 9–16, 2008.

HARADA, K. et al. Comprehensive analysis system using liquid chromatography–mass spectrometry for the biosynthetic study of peptides produced by cyanobacteria. **Journal of Chromatography**., v.1033, p.107–113, 2004.

HARDING, W.R. Africa: situation assessment. In: Codd, G.A. et al. (ed.) **Cyanonet**: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management. Paris: IHP Unesco, p. 115-126, 2005.

HELLER, L; PÁDUA, V.L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Ed:UFMG, Belo Horizonte, 2006.

HENDERSON, R.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid–liquid separation of algae, **Water Research**. v.42, p. 1827–1845, 2008.

- HO, L; et al. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**. 2011.
- HO.L et al. Differences in the chlorine reactivity of four microcystin analogues. **Water Research**. v.40, p. 1200-1209, 2006.
- HOEGER, S.J et al. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. **Toxicon**. n.43, p. 639–649, 2004.
- HUANG, W.J; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. n.141, p. 115–122, 2007.
- HUMPAGE, A.R.; FALCONER, I.R. Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in male Swiss Albino mice: determination of No Observed Adverse Effect Level for deriving a drinking water guideline value. **Environmental Toxicology**, v.18: p.94-103, 2003.
- ISLAMI, H. R; FILIZADEH, Y. Use of barley straw to control nuisance freshwater algae. **Journal AWWA**. p.111-118. 2011.
- JACOBY, J.M. et al. Environmental factors associated with toxic bloom of *Microcystis aeruginosa*. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**. v. 57, p.231–240, 2000.
- JURCZAK, T. et al. Elimination of microcystins by water treatment processes - examples from Sulejow Reservoir, Poland. **Water Research**. v.39, p.2394–2406, 2005.
- KEARNS, K.D.; HUNTER, M.D. Green algal extracellular products regulate anti-algal toxin production in a cyanobacterium. **Environmental Microbiology**, v.2, p.291-297, 2000.
- KOMÁREK, J. **Cocoid and colonial cyanobacteria**. Freshwater Algae of North America. Copyright, Elsevier Science (USA), 2003.
- KURODA, E.K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de água contendo microcistinas. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**. Campo Grande. Anais Eletrônicos, Campo Grande, 2005.
- LEAL, A.C; SOARES, M.C.P. Hepatotoxicidade da cianobactéria microcistina. **Revista da sociedade Brasileira de Medicina Tropical**. v. 37 (Suplemento II), 2004.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. Campinas, Átomo. 2010.
- LINS, R. P. **Estrutura dinâmica da comunidade fitoplanctônica em um reservatório eutrófico do trópico semiárido brasileiro**. 113 p. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). CTRN. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2011.
- LINS, R. P. **Limnologia da Barragem de Acauã e seus codeterminantes socioeconômicos do seu entorno: Uma nova interação do Limnólogo com sua Unidade de estudo**. 133 p. 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente)-PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba - Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa- PB, 2006.
- LIU, X; LU, X; CHEN, Y. The effects of temperature and nutrient ratios on *Microcystis* blooms in Lake Taihu, China: An 11- year investigation. **Harmful Algae**, 2011.

LOUREIRO, F. L.; COELHO, E.R.C. Estudo comparativo da eficiência de remoção do herbicida 2,4-D em carvão ativado granular com granulometria original e reduzida. **26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2011.**

LUNA, B.J.C. **Características espaço-temporais do sistema do Açude Acauã, e seu atual Índice de estado trófico.** 118f. 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande- PB, 2009.

MACEDO, Daniel. R.G. **Microcistina na água e biomagnificação em peixes de reservatórios de abastecimento público do Estado da Paraíba.** 103 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa- PB.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock.** 10º ed. Prentice-Hall. 2004. 624 p.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 159, p. 189–197, 2010.

MATTHIENSEN, A.; YUNES, J. S.; CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos, RS. **Rev. Brasil. Biol.,** v.59, n.3, p. 361-376, 2009.

MEREL. S.; CLÉMENT, M.; THOMAS, O. State of the art on cyanotoxins in water and their behavior towards chlorine. **Toxicon.** n. 55, p. 677–691, 2010.

MERILUOTO, J.; CODD, G. **Cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis.** Abo Akademi University Press. p.149, 2005.

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

MOUCHET, P. BONNÉLYE, V. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. **Journal Water Supply: Research and Technology – Aqua,** v.47, p. 125-141.

NASCIMENTO, D.P. **Ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas na barragem Acauã.** 43 f. 2008. Monografia. Centro de Ciências Biológicas. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, 2008.

NEWCOMBE, G. Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: NEWCOMBE, G; DIXON, D. (Ed.) **Interface Science in Drinking Water Treatment – Theory and Applications,** Elsevier Ltd. p.133-177, 2006.

NEWCOMBE, G; NICHOLSON, B. Water treatment options for dissolved cyanotoxins. **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua,** v. 53, p.227-239, 2004.

OEHRLEI, S.A; WESTRICK, J. **Analysis of various Cyanobacteriae.** Toxins by LM-MS, EUA, 2002.

PAERL, H.W. Nutrient and other environmental control for harmful cyanobacterial blooms along the freshwater-marina continuum. In: HUDNELL, K.H. (Ed). **Cyanobacterial**

harmfull algal blooms state of the sciences and research needs. New York, Springer, p.215-241, 2008.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. Microcystin adsorption by activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, 2001.

PIANTÁ, C.A.V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água.** TCC – Departamento de Engenharia Civil da Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, 2008.

PINOTTI, M.H.P. & SEGATO, R. Cianobactérias: importância econômica. **Semina**, v. 12, n. 4, p.275-280, 1999.

RASMUSSEN, B.; FLETCHER, I.R.; BROCKS, J.J.; KILBURN, M.R.. Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria. **Nature**. v.455. n.7216, p.1101–1104, 2008.

REYNOLDS, C.S. **Ecology of phytoplankton.** Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

RUNNEGAR, M.; FALCONER, I. R.; SILVER, J. Deformation of Isolated Rat Hepatocytes by a Peptide Hepatotoxin from the Blue-green Alga *Microcystis aeruginosa*. **Archives of Pharmacology**. v.317, p. 268-272, 1981.

SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P. WERNER, V. R. DOGO, C. R.; RIOS, F. R.; CARVALHO, L. R. Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. **Algal Studies**. v. 126, p. 251-265, 2008.

SANTIAGO, L. M. **Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada.** 125 f. 2008. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte. 2008.

SANTOS, K.R.S.; SANT'ANNA, C.L. Cianobactérias de diferentes tipos de lagoas (“salina”, “salitrada” e “baía”) representativas do Pantanal da Nhecolândia, MS, Brasil. **Revista Brasil. Bot.**, v.33, n.1, p.61-83, 2010.

SATHISHKUMAR et al. Concomitant uptake of microcystin-LR and -RR by peat under various environmental conditions. **Chemical Engineering Journal**. v.172, p.754– 762, 2011.

SATHISHKUMAR et al. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. **Journal of Hazardous Materials**. n.184, p. 417–424, 2010.

SHAW, G. et al. **The cyanobacterial toxin, Cylindropermopsin: Human health risk assessment.** Report from the National Research Center for Environmental Toxicology – Australia. Queensland: National Research Center for Environmental Toxicology; 2000.

SHI, L. CARMICHAEL, W.W. MILLER, I. Immuno-gold localization of hepatotoxins in Cyanobacterial Cells. **Arch. Microbiol**, 1994.

SICIN'SKA, et al., Damage of cell membrane and antioxidative system in human erythrocytes incubated with microcystin-LR in vitro. **Toxicon**. v. 47, p. 387–397, 2006

SILVA, R.B.S. **Identificação das cianobactérias potencialmente tóxicas ocorrentes em águas da barragem de Acauã, Itatuba** – PB. 52 f. 2006. Monografia. Centro de Ciências Biológicas. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, 2006.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (ed.). **Toxic cyanobacteria in water**. London: E & FN Spon. p.41-112,1999.

SNOEYINK, V. SUMMERS, R, S. Adsorption of organic compounds. In: **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, p. 13.1 -13.76, 1990.

SRINIVASAN, P.T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K,S. Aluminium in drinking water: An overview. **Water SA**. v.25. n.1,1999.

TEIXEIRA, M.R; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions. **Separation and Purification Technology**. n. 52, p. 84–94, 2006.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, **Environmental Science Technology**. v.39, p. 6245, 2005.

TUCCI, A ; SANT'ANNA, C.L. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya & Subba Raju (Cyanobacteria): variação semanal e relações com fatores ambientais em um reservatório eutrófico, São Paulo, SP, Brasil. **Revista Brasil. Bot**. v.26, n.1, p.97-112, 2003.

VALENCIA, J.A. **Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del Agua**. Lima: CEPIS,1973.

VAN GINKEL, C.E . **A national survey of the incidence of cyanobacterial blooms and toxin production in major impoundments**. Department of Water Affairs and Forestry, 2004.

VASCONCELOS et al., Cianobactérias em reservatórios do Estado da Paraíba: ocorrência, toxicidade e fatores reguladores. **Boletim Ablimno**, nº 39, 2011.

VASCONCELOS, et al. First report on the occurrence of microcystins in planktonic cyanobacteria from Central Mexico. **Toxicon**. n. 56, p. 425–431, 2010.

VERONESI - VIANA, et al. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.14 n.2, p. 193-204, 2009.

VIEIRA, J.M.S. et al. Toxic cyanobacteria and microcystin concentrations in a public water supply reservoir in the Brazilian Amazonia region. **Toxicon**. v. 45.p. 901–909, 2005.

WANG, W. et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**. n. 41. p. 4262 – 4270, 2007.

WHO. **Guidelines for Drinking Water Quality**. World Health Organization. Geneva, 1998.

WHO. **Guidelines for Drinking Water Quality**. World Health Organization. Geneva, 2011.

WIEGAND, C.; PFLUGMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. **Toxicology and Applied Pharmacology**. n. 203, p. 201– 218, 2005.

WILHELM., et al. The relationships between nutrients, cyanobacterial toxins and the microbial community in Taihu (Lake Tai), China. **Harmful Algae**. n.10, p. 207–215, 2011.

XIE, L; YOKOYAMA, A.; NAKAMURA, K.; PARK, H. Accumulation of microcystins in various organs of the freshwater snail *Sinotaia histrica* and three fishes in a temperate lake, the eutrophic Lake Suwa, Japan. **Toxicon**. n.49, p.646–652, 2007.

ZAMYADI, A. Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: A monitoring and treatment challenge. **Water Research**, Article in Press, 2011.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Diagramas de coagulação para o polímero catiônico natural (Tanfloc)

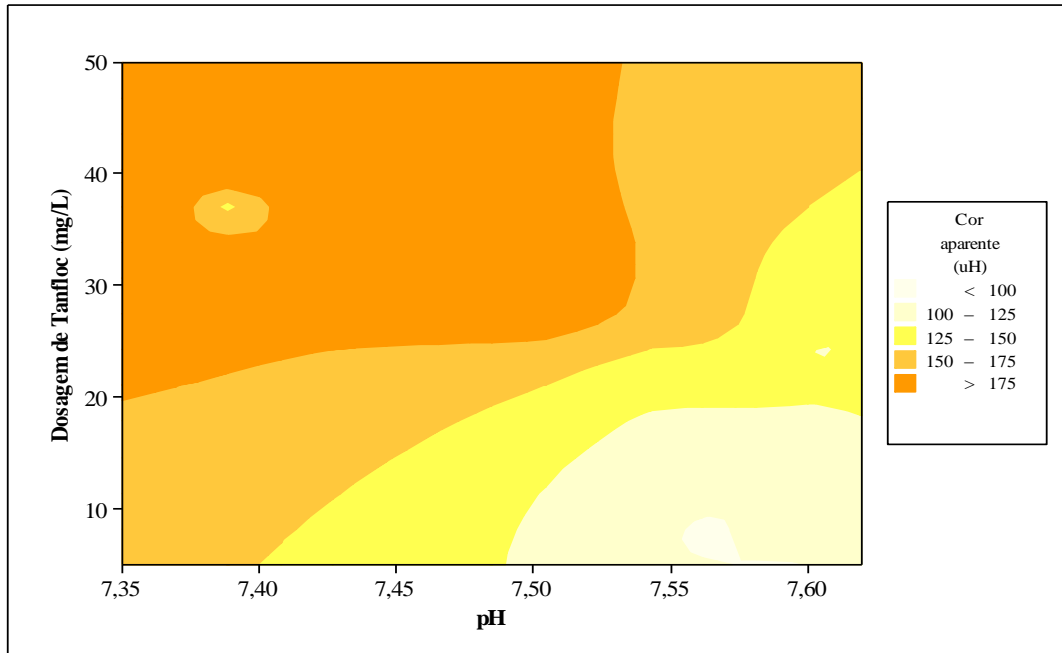


Figura A1. Diagrama de coagulação de cor aparente remanescente com polímero catiônico natural (Tanfloc). **Cor aparente inicial: 60 uH.**

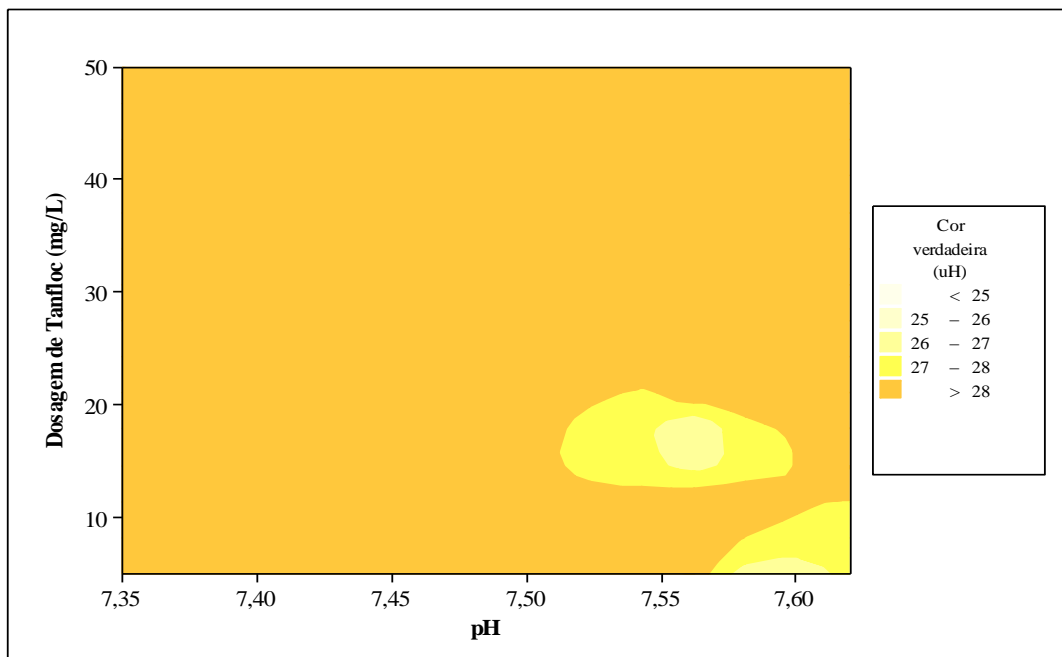


Figura A2. Diagrama de coagulação da cor verdadeira remanescente com polímero catiônico natural (Tanfloc). **Cor verdadeira inicial: 29 uH.**

APÊNDICE B: Diagramas de coagulação para polímero catiônico sintético

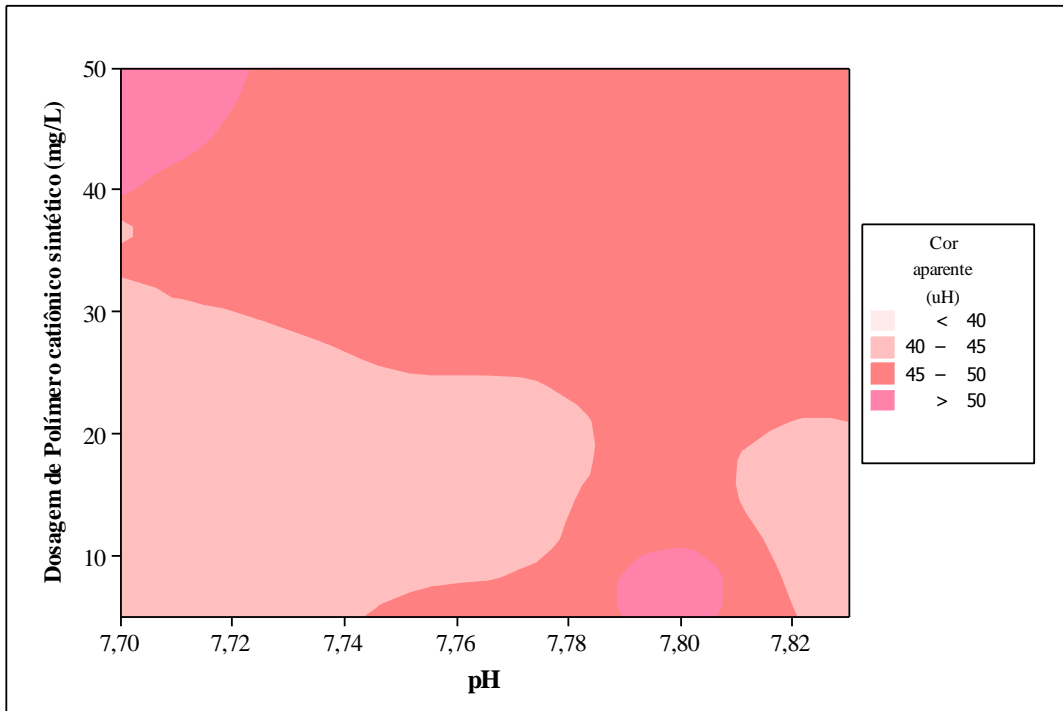


Figura B1. Diagrama de coagulação de cor aparente remanescente com Polímero catiônico sintético. **Cor aparente inicial: 72 uH.**

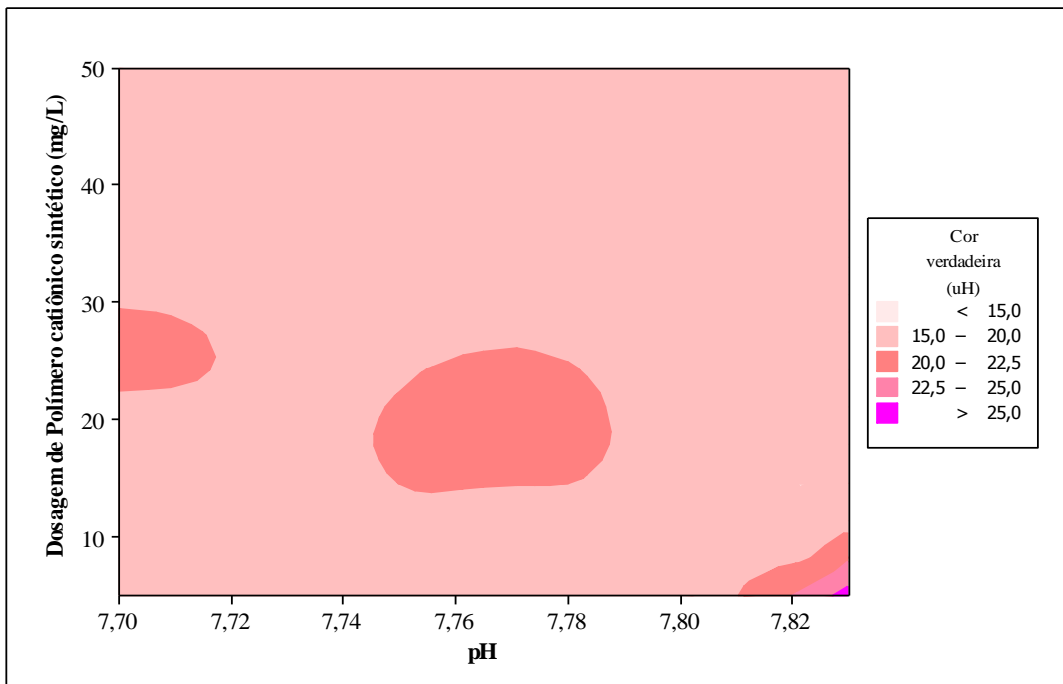


Figura B2. Diagrama de coagulação da cor verdadeira remanescente com Polímero catiônico sintético. **Cor verdadeira inicial: 29 uH.**

APÊNDICE C: Diagramas de coagulação para polímero aniônico sintético

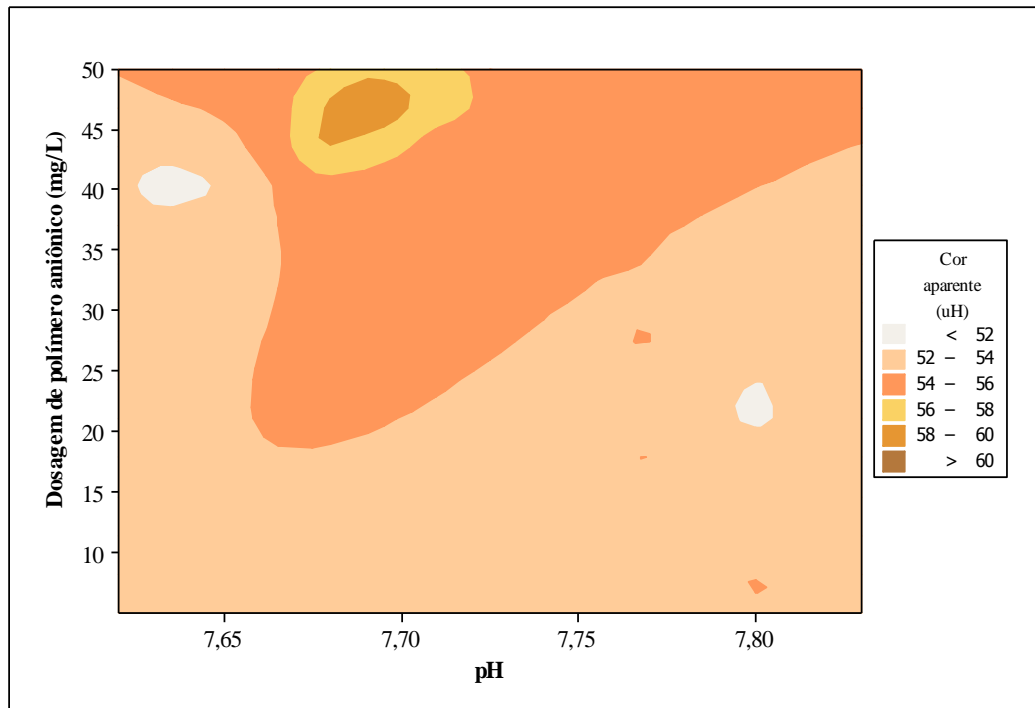


Figura C1. Diagrama de coagulação de cor aparente remanescente com Polímero aniônico sintético. **Cor aparente inicial: 72 uH.**

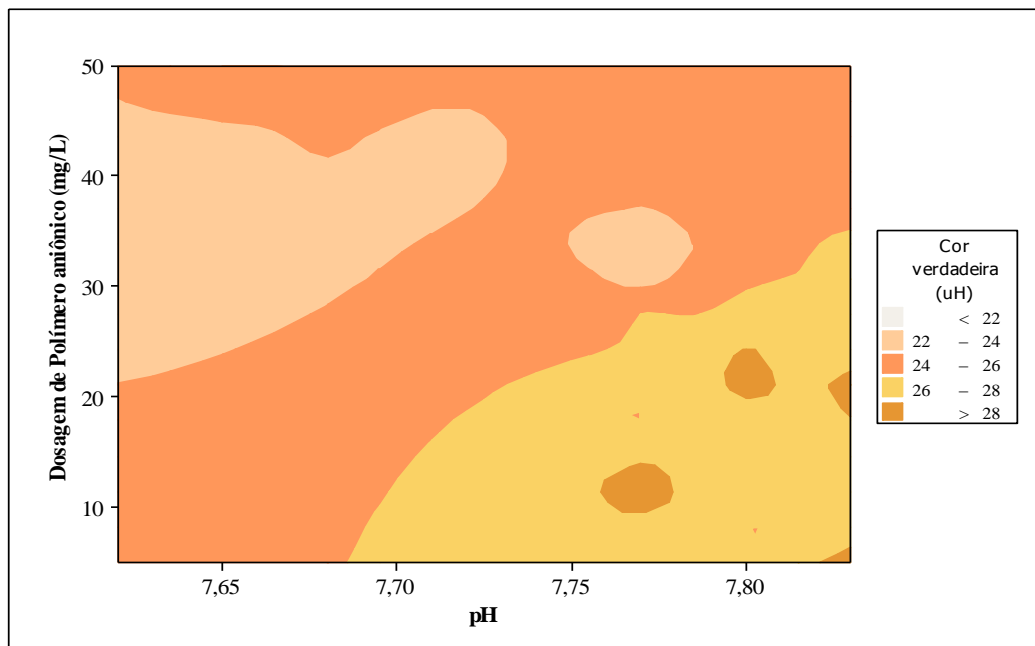


Figura C2. Diagrama de coagulação da cor verdadeira remanescente com Polímero aniônico sintético. **Cor verdadeira inicial: 29 uH.**

APÊNDICE D: Diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio

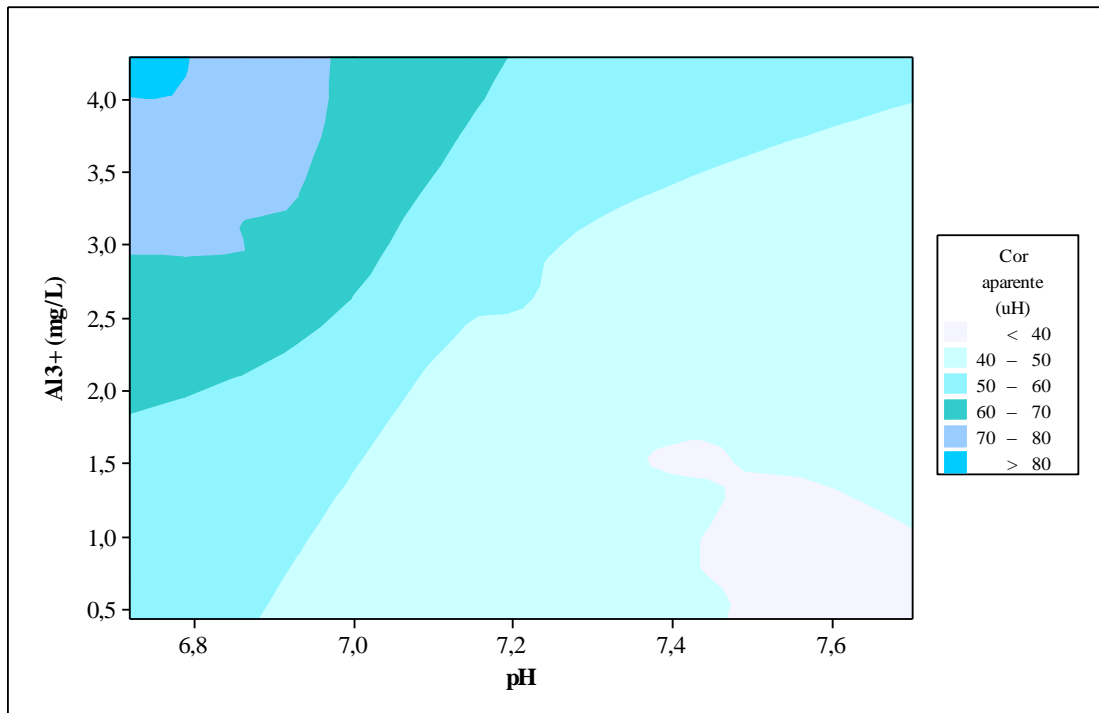


Figura D1. Diagrama de coagulação para cor aparente remanescente utilizando sulfato de alumínio. Média da cor aparente inicial de 65 uH

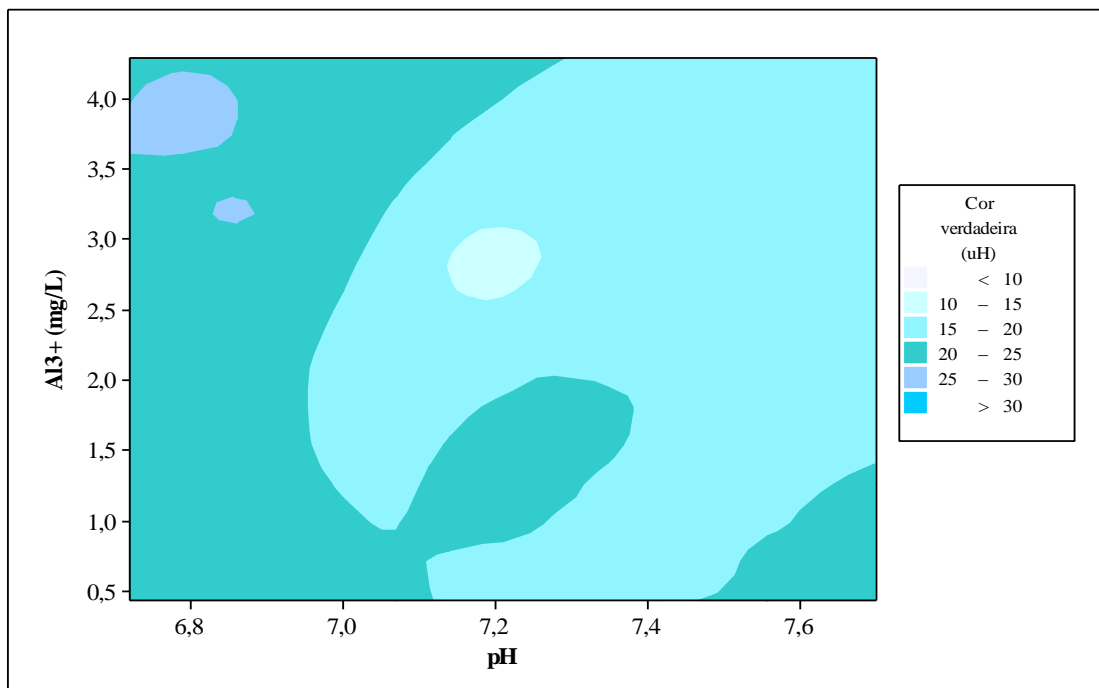


Figura D2. Diagrama de coagulação para cor verdadeira remanescente utilizando sulfato de alumínio. Média da cor verdadeira inicial de 26 uH.