



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

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA-LR POR COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO E FILTRAÇÃO SEGUIDA DE COLUNA DE
CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

ALUNO: SILVANIA NÓBREGA OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof^a. Dra. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS

CO-ORIENTADOR: Prof^o. Dr. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE
2012

SILVANIA NÓBREGA OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA – LR POR
COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO E FILTRAÇÃO SEGUIDA DE
COLUNA DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

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

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS

CO-ORIENTADOR: Prof^o. Dr. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE
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

O48r

Oliveira, Silvania Nóbrega.

Remoção de *Microcystis Aeruginosa* e Microcistina-LR por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular. [manuscrito] / Silvania Nóbrega Oliveira. – 2012.

82 f. : il. color.

Digitado

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

“Orientação: Profa. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos, Departamento de Enfermagem”

“Co-Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Matemática”.

1. Tratamento de água. 2. Carvão ativado granular. 3. Floculação. 4. Água potável. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

SILVANIA NÓBREGA OLIVEIRA

REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA-LR POR COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO E FILTRAÇÃO SEGUIDA DE COLUNA DE
CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Aprovado em 30 / 10 / 2012

BANCA EXAMINADORA



Profª. Dra. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
(Orientadora – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Profº. Dr. WILTON SILVA LOPES
(Co-orientador – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Profº. Dr. VALTER LÚCIO DE PÁDUA
(Examinador Externo – Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Profº. Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA
(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)

CAMPINA GRANDE
2012

*Aos meus dois pilares de sustentação,
Antônio Leonardo e Maria Salete, meus
pais, dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido forças e sabedoria por ter atingido mais uma conquista.

Aos meus avôs Francisca, Euclides e José Leonardo *in memoriam*.

À minha família e, sobretudo em especial os meus pais.

Aos meus orientadores Prof^a. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos e o Prof^o. Dr. Wilton Silva Lopes pela orientação e confiança na realização do trabalho.

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental Gpesa – EXTRABES, em especial ao professor Howard William Pearson e Valderi Duarte Leite pela paciência, motivação e disponibilidade em ajudar sempre que precisei.

A Lucrécia Maranhão e Nilza Lucena por me entender, apoiar e compartilhar cada momento de alegria ou tristeza.

A todos os colegas e amigos da turma de mestrado Andrezza Raphaella, Andressa Muniz, Catarina Andrade, Juliana Almeida, Sátiva Villar e Wagner Almeida.

Às colegas e bolsistas Elaine e Híndria pela troca de idéias, sugestões e apoio na fase laboratorial.

Ao amigo Josué Buriti que sempre me ajudou sem medir esforços durante a realização de todo trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do Laboratório da EXTRABES Albiery, Ana Paula, Angélica, Railson e Tales e aos voluntários Aluísio e Mayara pela ajuda durante a fase experimental.

Ao engenheiro Paulo Voltan pela gentileza em ajudar mesmo por telefone em tirar dúvidas do sistema experimental.

Ao engenheiro Pedro Ivo pela elaboração das figuras do sistema experimental.

Às mestrandas Erivanna e Natália, por toda a cooperação e dedicação na fase experimental.

À equipe do laboratório de Limnologia do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde (CCBS), no Complexo Integrado de Pesquisa Três Marias da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), especialmente a Janiele Vasconcelos pela colaboração nas análises de toxinas.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

A proliferação luxuriante de cianobactérias na água dos mananciais usados como fontes de água potável é cada vez mais frequente. A presença desses microrganismos na água bruta pode dificultar e encarecer o tratamento, mas a principal importância sanitária do florescimento de cianobactérias é a possível liberação de cianotoxinas na água, que podem causar sérios agravos à saúde humana e alterações na biota aquática em geral. No presente trabalho foram realizados ensaios, em escala de bancada, de avaliação da eficiência de remoção de células inteiras de *Microcystis aeruginosa* e de uma de suas toxinas, microcistina-LR extracelular, por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular produzido na região nordeste utilizando-se água bruta de um manancial eutrofizado adicionada de células de *M. aeruginosa* cultivadas em laboratório para obter concentração inicial de aproximadamente 10^5 cel.mL⁻¹. Observou-se eficiência de até 90% de remoção de células para dosagem superior a 45 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 5,5 na água decantada (para dosagens de 40 e 60 mg.L⁻¹ do coagulante e pH de 7,5 o percentual de remoção de células foi de 35%). Na água filtrada e na água efluente a coluna de carvão ativado granular, a concentração média de células de *M. aeruginosa* foi de 3,8 e 3,6 log cel.mL⁻¹ respectivamente. A concentração média de MC-LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) foi de 0,15 µg.L⁻¹ abaixo do limite de detecção do método (0,16 µg.L⁻¹) e após 60 horas variou de 0,18 a 0,28 µg.L⁻¹ valores abaixo do valor máximo permitido pela portaria 2914/11 do Ministério da Saúde de 1 µg.L⁻¹ de microcistinas na água de beber.

Palavras-chave: Carvão Ativado Granular. Coagulação. Floculação. Sedimentação. *Microcystis aeruginosa*. Microcistina-LR.

ABSTRACT

The luxuriant proliferation of cyanobacteria in the water used as sources of drinking water is increasing around the world. The presence of these microorganisms in raw water can difficult the water treatment and make it more expensive. The main importance of health cyanobacterial bloom is the possible release of cyanotoxins in the water, which can cause serious risks to human health and unknown changes in aquatic biota. In the present study tests were carried out in a bench scale to evaluate the efficiency of removal of whole cells of *Microcystis aeruginosa* and the cyanotoxin microcystin-LR extracellular using coagulation, flocculation, sedimentation and filtration followed by a column of activated granular carbon produced in the northeast of Brazil. The water used was raw water from an eutrophic reservoir with addition of *M. aeruginosa* cells from a fresh culture maintained in laboratory conditions in order to obtain an initial concentration approximately with 10^5 cells.mL⁻¹. The efficiency observed was up to 90% of cells removal using aluminum sulfate at the concentration of 45 mg.L⁻¹ and a coagulation pH equal at 5.5 in the water decanted (with dosages of 40 and 60 mg.L⁻¹ of the coagulant and pH equal at 7.5 the percentage of cells removal was 35%). The water effluent from the sand filter and the water effluent from the column of granular activated carbon had averages of *M. aeruginosa* cells equals to 3,8 and 3,6 log cel.mL⁻¹ respectively. The average concentration of microcystin-LR in the water effluent from the GACC was 0,15 µg.L⁻¹. Its value is below the limit of detection of the method (0,16 µg.L⁻¹) and after 60 hours ranged from 0,18 to 0,28 µg.L⁻¹. Both values were below the maximum allowed by ordinance 2914/11 Ministry of Health of 1 µg.L⁻¹ microcystins in drinking water.

Keywords: Granular Activated Carbon. Coagulation. Flocculation. Sedimentation. *Microcystis aeruginosa*. Microcystin-LR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral das microcistinas.....	21
Figura 2 – Estrutura química geral da nodularina.....	22
Figura 3 – Estrutura química da cilindrospermopsina.....	23
Figura 4 – Estrutura química das neurotoxinas: (a) anatoxina-a, (b) anatoxina-a (s) e (c) estrutura química geral das saxitoxinas.....	24
Figura 5 – Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio.....	32
Figura 6 – Mapa de localização do açude de Acauã Paraíba – Brasil.....	45
Figura 7 – Fluxograma das etapas metodológicas.....	47
Figura 8 – Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i>	49
Figura 9 – Equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.....	51
Figura 10 – Esquema do sistema experimental (A) equipamento de <i>Jar Test</i> ; (B) reservatório com água decantada; (C) bomba peristáltica; (D) Filtro de Laboratório de Areia (FLA); (E) Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG); (F) erlenmeyer para coleta das amostras.....	53
Figura 11 – Esquema do Filtro de laboratório de areia – FLA.....	54
Figura 12 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio em função da turbidez remanescente para água de estudo contendo <i>M. aeruginosa</i> na concentração de $1,22E+05 \text{ cel.mL}^{-1}$	58
Figura 13 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente pra água de estudo contendo <i>M. aeruginosa</i> na concentração de $1,22E+05 \text{ cel.mL}^{-1}$	59
Figura 14 – Espectro de Infravermelho (FTIR) do CAG de casca de coco de dendê usado na coluna de adsorção.....	63
Figura 15 – Gráfico do pH _{pcz} do CAGde casca de coco de dendê usado na coluna de adsorção.....	64

Figura 16 – <i>Box Plot</i> da turbidez na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento. Dosagem de sulfato de alumínio 45 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 6,5.....	66
Figura 17 – <i>Box Box Plot</i> da cor aparente na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.....	67
Figura 18 – <i>Box Plot</i> do Log10 de células de <i>M. aeruginosa</i> na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.....	68
Figura 19 – <i>Box Plot</i> do pH da água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.....	69
Figura 20 – <i>Box Plot</i> da concentração de MC – LR extracelular na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.....	70
Figura 21 – Concentração de MC–LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) ao longo das 120 horas de monitoramento.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aspectos gerais das cianotoxinas.....	20
Tabela 2 – Variantes das moléculas de microcistinas e peso molecular.....	22
Tabela 3 – Classificação dos poros típicos de carvão ativado.....	38
Tabela 4 – Parâmetros e métodos utilizados para caracterização da água bruta do Açude de Acauã usada na preparação da água de estudo.....	48
Tabela 5 – Parâmetros operacionais usados nos ensaios de bancada.....	51
Tabela 6 – Características do CAG e da CCAG utilizada no sistema experimental.....	55
Tabela 7 – Caracterização da água bruta do açude de Acauã e da água de estudo utilizada nos ensaios de coagulação.....	57
Tabela 8 – Caracterização da água de estudo – AE (água bruta de Acauã + inóculo de cultura de <i>M. aeruginosa</i>) utilizada nos ensaios de coagulação para repetição das melhores dosagens.....	60
Tabela 9 – Melhores dosagens do sulfato de alumínio, pH de coagulação turbidez e cor aparente remanescentes e concentração de células de <i>M. aeruginosa</i> na água decantada.....	61
Tabela 10 – Caracterização do CAG.....	63
Tabela 11 – Bandas e tipos de vibrações detectadas por FTIR para o CAG.....	64
Tabela 12 – Caracterização da água de Estudo – AE (água bruta de Acauã + inóculo de cultura de <i>M. aeruginosa</i> = 10^5 cel.mL ⁻¹).....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	–	Água Bruta
AE	–	Água de Estudo
AD	–	Água decantada
AF	–	Água filtrada
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
CAGEPA	–	Companhia de Água e Esgoto da Paraíba
CAG	–	Carvão Ativado Granular
CAP	–	Carvão Ativado em Pó
CCAG	–	Coluna de Carvão Ativado Granular
COD	–	Carbono orgânico dissolvido
CYN	–	Cilindropermopsina
ELISA	–	Enzyme Linked Immunosorbent Assay
ETA	–	Estação de Tratamento de Água
EXTRABES	–	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
FAD	–	Flotação por ar dissolvido
FLA	–	Filtro de Laboratório de Areia
FTIR	–	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
Gmf	–	Gradiente de velocidade médio de floculação
Gmr	–	Gradiente de velocidade médio mistura rápida
MAD	–	Madeira
MC	–	Microcistina
MIB	–	2-metilisoborneol
MF	–	Microfiltração
MON	–	Matéria Orgânica Natural
MOA	–	Matéria Orgânica Alógênica
MOS	–	Matéria Orgânica Superficial
NF	–	Nanofiltração
OI	–	Osmose inversa
STX	–	Saxitoxina
TAS	–	Taxa de aplicação superficial
Tf	–	Tempo de floculação

THM – Trihalometanos

Tmr – Tempo de mistura rápida

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

UF – Ultrafiltração

VMP – Valor Máximo Permitido

Vs – Velocidade de sedimentação

WAC – poliidroxíclicosulfato de alumínio

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS.....	18
3.1.1 Cianobactérias.....	18
3.1.2 Cianotoxinas.....	19
3.1.2.1 Hepatotoxinas.....	21
3.1.2.2 Neurotoxinas.....	24
3.1.3 Ocorrências de florações de cianobactérias e evidências de intoxicações humanas por cianotoxinas.....	25
3.1.4 Padrão de potabilidade exigidos pela portaria N° 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da saúde.....	28
3.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO E REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS.....	29
3.2.1 Coagulação e floculação.....	29
3.2.2 Sedimentação.....	34
3.2.3 Filtração.....	36
3.3 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO.....	37
3.4 EMPREGO DO CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	38
3.4.1 Carvão ativado em pó – CAP.....	39
3.4.2 Carvão ativado granular – CAG.....	40
3.5 APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PARA A REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS.....	41

3.6 OUTROS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CIANOTOXINAS.....	43
3.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	44
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	46
4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA.....	48
4.2 CULTIVO DE <i>Microcystis aeruginosa</i>	49
4.3 PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO.....	50
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	50
4.5 ENSAIOS DE BANCADA.....	50
4.6 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	52
4.6.1 Filtro de Laboratório de Areia (FLA).....	53
4.6.2 Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG).....	54
4.7 PARÂMETROS DE CONTROLE ANALISADOS.....	55
4.8 QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO EXTRACELULAR DE MC–LR.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 ETAPA I. DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	58
5.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE <i>Microcystis aeruginosa</i> POR SEDIMENTAÇÃO.....	60
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	62
5.4 ETAPA II. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA SEGUIDA DE COLUNA DE CAG PARA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE <i>Microcystis aeruginosa</i> E MC – LR.....	65
6 CONCLUSÃO.....	72
7 REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os registros de florações de cianobactérias em reservatórios destinados ao consumo humano vêm aumentando nos últimos 15 a 20 anos, associadas às condições ambientais, de aumento da poluição nas bacias hidrográficas e enriquecimento dos corpos aquáticos com compostos diversos de fósforo e de nitrogênio. São ambientes favoráveis corpos aquáticos com escassa turbulência e longos tempos de detenção hidráulica, temperaturas elevadas, longos períodos de incidência luminosa, pH neutro-alcalino e abundância de macronutrientes (em particular-fósforo e nitrogênio).

Metabólitos secundários, produtos do metabolismo celular das cianobactérias, podem causar odor e gosto desagradáveis na água do manancial, e, ainda, potentes toxinas para a biota em geral, incluído o homem. Compostos como MIB (2 – metilisoborneol) e geosmina, são os principais responsáveis pelo gosto e odor desagradáveis na água potável (MARCHETTO et al., 2005). Entre os diferentes gêneros que podem produzir odores de terra ou de mofo estão *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Schizothrix* (FALCONER et al., 1999). Embora aparentemente essas duas substâncias não apresentem toxicidade, são percebidos pelos consumidores em níveis muito baixos (concentrações inferiores a 5 ng.L⁻¹). O que as torna um problema sério para as Estações de Tratamento de Água (ETAs) (NEWCOMBE et al., 2002; MARCHETTO et al., 2005).

Um grave problema de saúde causado pela proliferação luxuriante de cianobactérias nos mananciais é a produção de toxinas. As toxinas das cianobactérias (ou cianotoxinas) conhecidas são reunidas em três grupos, de acordo com seus alvos de ação: neurotoxinas (anatoxina-a, anatoxina-a (s), saxitoxina e neo-saxitoxina), as hepatoxinas (microcistinas, cilindrospermopsinas) e as dermatoxinas, que afetam pele. Destacam-se as neurotoxinas e as hepatoxinas, por exercerem efeitos deletérios sobre a biota, quando presentes no manancial, e ao longo das cadeias e teias alimentares causam alterações genéticas, intoxicações agudas e crônicas que afetam os peixes, seja o sistema nervoso ou diferentes órgãos, com destaque para o fígado, o coração e os rins, podendo provocar tumores, cânceres e morte (SIVONEN E JONES, 1999; CARMICHAEL, 1992; FALCONER, 2005; CALIJURI, 2006; FROSCIO et al., 2008).

Os principais problemas das florações de cianobactérias para as ETAs se referem às dificuldades que elevados números de células causam ao tratamento, ao dificultar a

coagulação, sendo necessárias maiores dosagens de coagulantes e a verificação da eficiência na etapa de sedimentação (DRIKAS et al., 2001; SUN et al., 2012). O excesso de células tende a favorecer a formação de flocos de difícil sedimentação que podem persistir na unidade de decantação e serem carregados para os filtros, diminuindo o tempo das carreiras de filtração devido à colmatação. Esse fenômeno pode ocorrer após poucas horas de funcionamento. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; HENDERSON et al., 2008; 2010).

Para remover as cianotoxinas é importante o uso de processos avançados de tratamento. Pela sua simplicidade e elevada eficiência, o método mais usado consiste na aplicação de carvão ativado, que pode ser usado na forma de pó – CAP ou granular – CAG. Estes carvões são fabricados a partir de materiais com alto teor de carbono, tais como minerais (antracito, betuminoso e linhito), ossos de animais e diferentes vegetais (madeira, caroços de azeitona, de pêssegos, casca de coco do dendê, entre outros). No Brasil a fabricação de carvão ativado é feita, principalmente, a partir da madeira, carvão betuminoso, sub-betumimoso, osso e casca de coco (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Dados da literatura reportam que tanto o carvão ativado em pó (CAP) quanto o carvão ativado granular (CAG) removem satisfatoriamente cianotoxinas extracelulares dissolvidas na água (KURODA et al., 2005; WANG et al., 2007; MULLER et al., 2009; HO et al., 2011). O CAP é mais utilizado por requer menor adaptação do sistema de tratamento, em relação à dosagem aplicada, a grande desvantagem é que contribui para aumentar o volume de lodo gerado nas ETAs. O CAG, embora precise de uma adaptação ao sistema de tratamento porque se deve adicionar uma unidade de filtração, resulta de mais fácil uso e não produz aumento do volume de lodo, porque o carvão fica retido nessa coluna, a qual, por sua vez, proporciona uma barreira constante contra eventos inesperados de diversas fontes de contaminação da água. Em geral o CAG é utilizado antes da desinfecção e após o tratamento convencional. Quando usado no final do tratamento pode adsorver compostos orgânicos dissolvidos diversos não ocorrendo competição pelos sítios de adsorção com a matéria orgânica natural (MON) e também pode ser reaproveitado após passar por processo de regeneração (BRADY, 1997; NEWCOMBE E DÍXON, 2006).

No Brasil, crescem os relatos de ocorrência de cianobactérias especialmente na região Nordeste do país por apresentar fatores climáticos favoráveis a esses blooms como longos períodos de estiagem, elevada incidência luminosa durante o ano todo associados às características morfológicas dos açudes, geralmente com formas dendríticas, que favorecem ambientes de menor fluxo hidráulico e maior aquecimento da água, entre outros fatores.

O conhecimento desse problema tem conduzido à necessidade de otimização das técnicas de tratamento que favoreçam uma elevada remoção de cianobactérias e cianotoxinas na água. Portanto, pesquisas que visam à remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas por tratamento convencional seguido de coluna de carvão ativado granular sob condições climáticas regionais e com águas de reservatórios eutrofizados representam contribuição relevante para o saneamento nacional.

No presente trabalho foram realizados ensaios (em escala de bancada) para avaliar a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR extracelular por coagulação, floculação, sedimentação, filtração seguida de coluna de carvão ativado granular, produzido na região nordeste e utilizando-se água de açude eutrofizado, usada para abastecimento humano após tratamento convencional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar, em água de manancial destinado ao abastecimento público e sob condições controladas em laboratório, a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e de uma de suas toxinas, a microcistina–LR, por tratamento convencional seguido de adsorção por coluna de carvão ativado granular (CAG) produzido a partir de casa de coco de dendê.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as condições ótimas de coagulação [construção de diagramas de coagulação] utilizando o [coagulante] sulfato de alumínio sob diferentes valores de pH, para remoção de turbidez e cor.
 - Avaliar a eficiência das etapas de coagulação, floculação e sedimentação para remoção de células de *Microcystis aeruginosa* [para o sulfato de alumínio].
 - Avaliar a liberação de microcistina–LR extracelular após coagulação, floculação, sedimentação e filtração.
 - Avaliar a eficiência do carvão ativado granular de casca de coco de dendê para remoção de microcistina–LR extracelular.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

3.1.1 Cianobactérias

As cianobactérias são microrganismos procariontes autotróficos com semelhanças bioquímicas e estruturais das bactérias. Estão entre os grupos de seres vivos mais primitivos existentes na terra, cujos fósseis remontam há aproximadamente 3,5 bilhões de anos. São considerados os primeiros organismos com fotossíntese oxigênica, ou seja, com liberação de oxigênio molecular para a atmosfera. Fazem parte da comunidade fitoplanctônica e contribuem com grande parte da produtividade primária e fluxo de energia nos ecossistemas, em especial nos aquáticos eutrofizados. Apresentam grande diversidade de gêneros e espécies e compreendem formas unicelulares (*Synechocystis*, *Synechococcus*), coloniais (*Microcystis*) e filamentosas (*Cylindrospermopsis*, *Anabena*, *Oscillatoria*) (CHORUS e BARTRAM, 1999; CARMICHAEL, 1994).

Em decorrência de suas características morfológicas e propriedades fisiológicas as cianobactérias têm grande capacidade adaptativa e ampla distribuição ao redor do mundo. Estão presentes em diversos ambientes de águas doces e salinas como lagos, rios, mares, estuários e mananciais com elevado aporte de nutrientes. Os ambientes lênticos de água doce em regiões de clima quente são os mais propícios ao seu desenvolvimento. Favorecem o surgimento de florações a alta radiação solar e as prolongadas horas de luz, os longos tempos de permanência da água nos reservatórios, a baixa transparência da água, as elevadas temperaturas (15°C a 30°C), as condições neutro-alcalinas (pH entre 6 a 9), e o excesso de macronutrientes (compostos de N e P), condições estas que se evidenciam principalmente em regiões tropicais (CODD, 2000; FUNASA, 2003; CALIJURI, 2006; SANT'ANNA et al., 2008; MOLICA e AZEVEDO, 2009).

As florações são caracterizadas pelo aumento explosivo da biomassa fitoplanctônica que forma densas massas verdes que se acumulam na superfície da água ou próxima da superfície causando o sombreamento das camadas inferiores com alterações ambientais e

bióticas (menor intensidade de luz na coluna de água, diminuição da produção fotossintética de oxigênio, e, portanto, menor concentração de oxigênio dissolvido na água com a profundidade, predominância de processos anaeróbios com liberação de gases tóxicos e mais odores dos processos de putrefação, morte de peixes, etc). A produção de cianotoxinas em geral acompanha as situações de florações e surgem, então, sérios riscos à biota e à saúde humana.

No Brasil, os reservatórios de água geralmente apresentam pouca profundidade e longos tempos de detenção hidráulica, fatores que intensificam a ocorrência de florações na região (SANT'ANNA et al., 2008). Florações de cianobactérias tóxicas são eventos bastantes frequentes na maioria dos reservatórios brasileiros destinados ao consumo humano. A maioria deles são ambientes com elevados aportes de nutrientes (hipereutróficos) (SANT'ANNA e AZEVEDO, 2000; MOLICA et al., 2005). A região Nordeste do Brasil é a mais afetada por apresentar fatores climáticos favoráveis a essas florações, como longos períodos de estiagem, elevada incidência luminosa durante o ano todo associados às características morfológicas dos açudes, geralmente dendríticos, que favorecem ambientes com menor fluxo hidráulico, entre outros (SANT'ANNA e AZEVEDO, 2000).

3.1.2 Cianotoxinas

As florações de cianobactérias, geralmente, são acompanhadas da produção de cianotoxinas. Estas são endotoxinas denominadas metabólitos secundários ou biotoxinas, que ficam retidas no interior das células produtoras, e quando ocorre lise celular, em geral por senescência ou por efeito de algicidas, são liberadas para o meio externo. A presença de cianotoxinas nos ecossistemas aquáticos compromete a qualidade da água para abastecimento público, e aumenta os custos do tratamento (CARMICHAEL, 1992; CARMICHAEL, 1994; CODD, 2000).

São conhecidas até o momento três tipos de cianotoxinas de acordo com o alvo de ação: hepatotóxicos, neurotóxicos e dermatotóxicos. No Brasil, já foram isoladas linhagens produtoras dos três tipos de toxinas. Apenas não há registros de cepas que sintetiza duas variantes de neurotoxinas, a anatoxina-a e a nodularina. Há maior predominância de microcistinas e saxitoxinas (MOLICA e AZEVEDO, 2009).

Ainda são desconhecidos os motivos de sua produção, embora possam estar relacionados com ação alelopática contra organismos predadores e com as condições de crescimento, desenvolvimento celular ou reprodução dos organismos ou à competição por recursos como disponibilidade de nutrientes (CARMICHAEL, 1994; CALIJURI, 2006).

Quanto à estrutura química, as cianotoxinas são classificadas em três principais grupos: peptídeos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos (LPS). Quanto ao peso molecular varia entre 165 a 1000 Da (SIVONEN e JONES, 1999). A Tabela 1 mostra os grupos químicos, os órgãos alvos e as principais espécies de cianobactérias.

Tabela 1 – Aspectos gerais das cianotoxinas.

GRUPO DE TOXINAS	ÓRGÃOS AFETADOS	GÊNEROS DE CIANOBACTÉRIAS
Peptídeos cíclicos		
Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Planktothrix</i> (<i>Oscillatoria</i>), <i>Nostoc</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Anabaenopsis</i>
Nodularinas	Fígado	<i>Nodularina</i>
Alcalóides		
Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Planktothrix</i> (<i>Oscillatoria</i>)
Anatoxina-a (s)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxinas	Pele	<i>Lyngbya</i> , <i>Schizothrix</i> , <i>Planktothrix</i> (<i>Oscillatoria</i>)
Cilindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Umezakia</i>
Lingbiatoxinas	Pele e trato gastro-intestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxinas	Axônio da célula nervosa	<i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i>
Lipopolissacarídeos (LPS)	Irritante potencial-afeta alguns tecidos expostos	Todas

FONTE – SIVONEN e JONES, 1999.

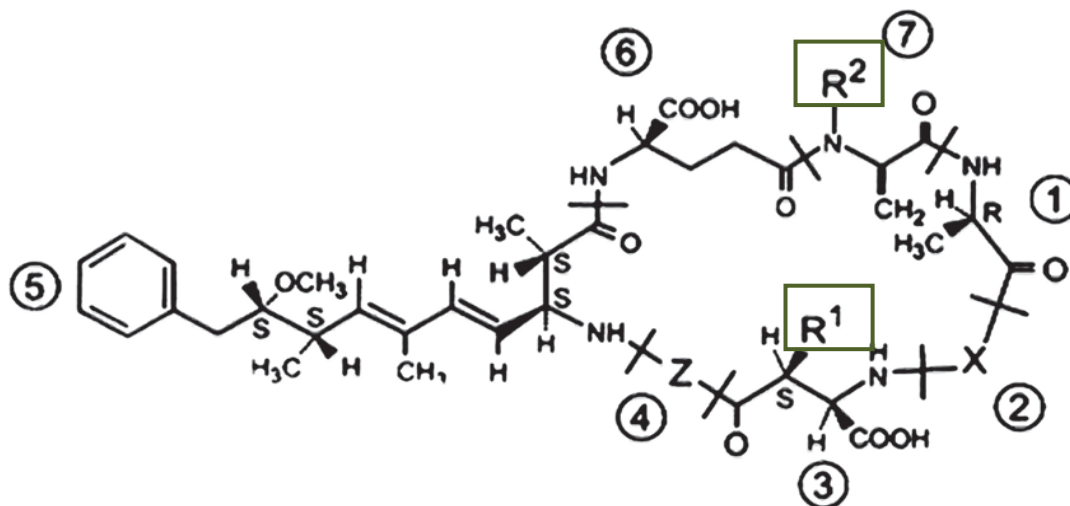
3.1.2.1 Hepatotoxinas

As cianotoxinas pertencentes aos grupos funcionais das hepatotoxinas e neurotoxinas podem ser consideradas, até o momento, os principais agentes tóxicos produzidos pelas cianobactérias. As hepatotoxinas incluem microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsinas (CARMICHAEL, 2001).

As microcistinas são heptapeptídios cíclico, com estrutura geral caracterizada por D-alanina₁-X₂-D-MeAsp₃-Z₄-Adda₅-D-glutamato₆-Mdha₇, em que X e Z representam dois L-aminoácidos variáveis (R¹ e R² na Figura 1), D-MeAsp corresponde a D-eritro-β-metil ácido aspártico e Mdha equivale a Nmetildehidroalanina (Figura 1).

O grupo Adda representa um aminoácido exclusivo de cianobactérias caracterizado por: (2S, 3S, 8S, 9S)-3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenildeca-4,6-ácido dienóico (CARMICHAEL, 1994). Esse aminoácido também está presente nas nodularinas e é essencial para a atividade biológica dessas hepatotoxinas (HARADA et al., 1994).

Figura 1 – Estrutura química geral das microcistinas.



FONTE – CHORUS e BARTRAM (1999).

As variações estruturais mais frequentes nas moléculas de microcistina ocorrem nas posições dois e quatro, resultados de substituições de L-aminoácidos e desmetilações de resíduos nas posições três e sete. A nomenclatura atual adotada baseia-se nas variações do L-aminoácidos das moléculas. Dentre os análogos tóxicos mais frequentes destacam-se: MC-LR constituída dos aminoácidos leucina e arginina; MC-RR (arginina-arginina); MC-LA (leucina-alanina) e MC-YR (tirosina-arginina) (CARMICHAEL, 1994). A massa molecular

das moléculas de microcistinas varia de 1.038,20; 1.045,19; 995,17 e 910,06 para MC-RR, YR, LR e LA respectivamente, conforme se mostra na Tabela 2 (HO et al., 2011).

Tabela 2 – Variações na composição química das moléculas de microcistinas e peso molecular

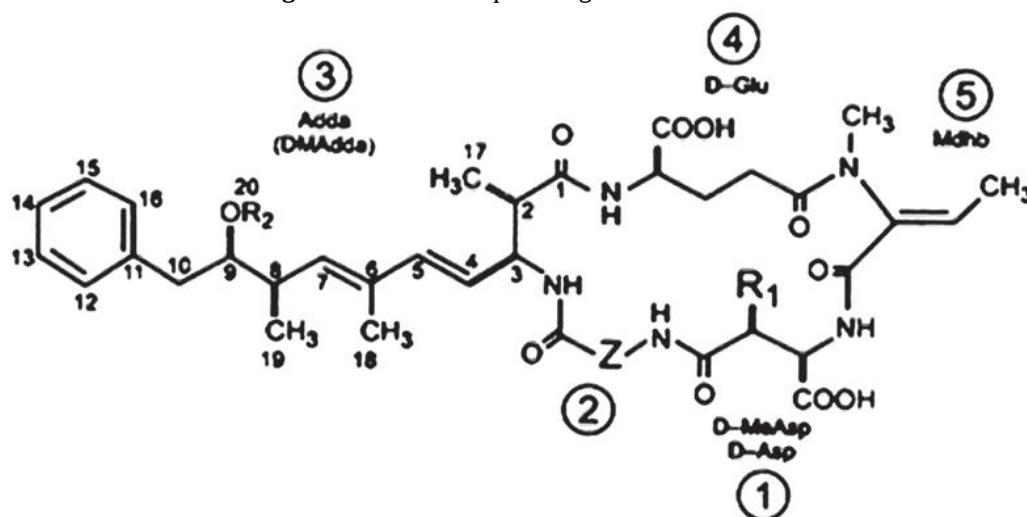
VARIANTES	R ¹	R ²	PM Da
MC-RR	Arg	Arg	1038,20
MC-YR	Tyr	Arg	1045,19
MC-LR	Leu	Arg	995,17
MC-LA	Leu	Ala	910,06

FONTE – HO et al., 2011.

Em animais de laboratório, a DL₅₀ dessas microcistinas por via intraperitoneal (i.p) está entre 50 e 1.200 µg.kg⁻¹ de peso corpóreo e se for por administração oral, é aproximadamente entre 5.000 e 10.900 µg.kg⁻¹ de peso corpóreo (CHORUS e BARTRAM 1999).

As nodularinas são pentapeptídios cíclicos, que foram identificadas primeiro na espécie *Nodularia spumigena*. Atualmente, são conhecidas sete diferentes nodularinas (APELDOORN et al., 2007). Quanto à estrutura química geral é semelhante a da microcistina, formada por D-MeAsp-L-Arg-Adda-d-glutamato-Mdhb (Figura 2).

Figura 2 – Estrutura química geral da nodularina.

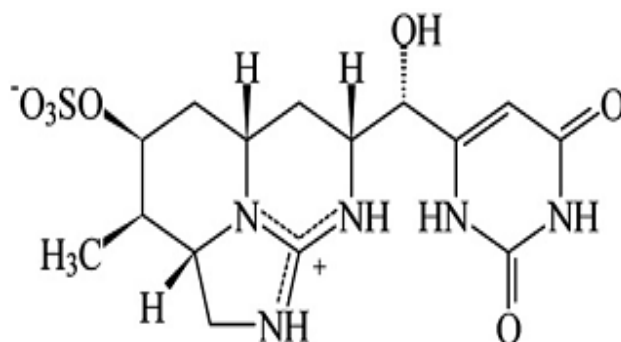


FONTE – CHORUS e BARTRAM (1999).

A cilindrospermopsina (CYN) é sintetizada por várias espécies de cianobactérias entre elas: *Aphanizomenon ovalisporum* (BANKER et al., 1997); *Aphanizomenon flos-aquae* (PREUßEL, et al., 2006); *Cylindrospermopsis raciborskii* (OHTANI et al., 1992); *Raphidiopsis curvata* (LI et al., 2001); *Anabaena bergii* (SCHEMBRI et al., 2001) e *Umezakia natans* (HARADA et al., 1994).

A CYN é um alcalóide carcinogênico hepatotóxico de natureza hidrofílica com peso molecular 415 Da ($C_{15}H_{21}N_5O_7S$) que possui uma guanina cíclica ligada ao grupo hidroximetiluracil (OHTANI et al., 1992). A Figura 3 representa a estrutura química da cilindrospermopsina.

Figura 3 – Estrutura química da cilindrospermopsina.



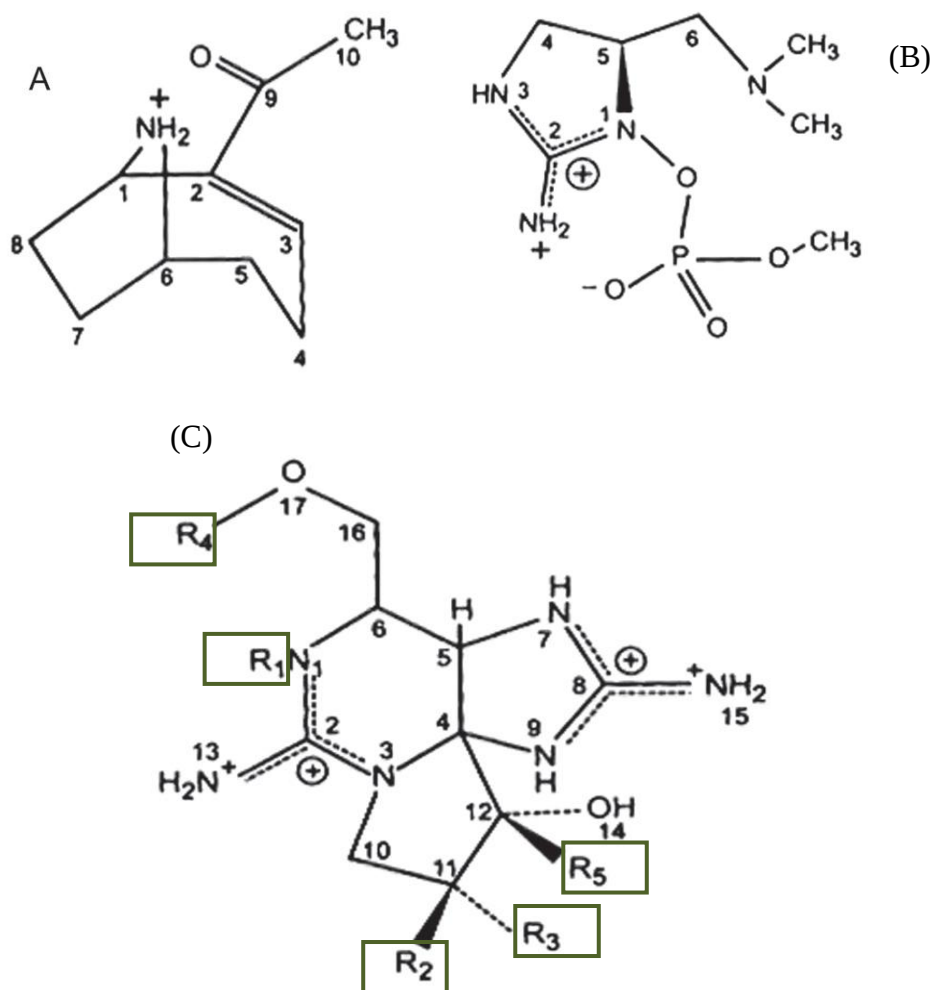
FONTE – CHORUS e BARTRAM (1999).

A destruição parcial do grupo uracil, responsável pela atividade biológica celular, reduz a toxicidade in vivo em mais de 50 vezes (FROSCIO et al., 2009). O mecanismo de ação da CYN se baseia na interferência direta da síntese protéica e causa efeitos irreversíveis em células de mamíferos (TERAO et al., 1994, FROSCIO et al., 2008). Geralmente, as hepatotoxinas são absorvidas pelos hepatócitos primários, no entanto, foram observados, em testes com animais, danos das células do baço, dos rins, do pulmão, do coração e do intestino (SIVONEN e JONES, 1999; ROGERS et al., 2007). O mecanismo de ação dessa toxina, de inibir a síntese protéica, tem a capacidade de provocar efeitos em diversos tipos celulares causando danos genéticos às células sobre as quais atuam com formação de tumores (FALCONER et al., 2005; FROSCIO et al., 2008).

3.1.2.2 Neurotoxinas

As neurotoxinas incluem a anatoxina-a e anatoxina-a (s), e as toxinas paralisantes (saxitoxinas e seus análogos), representadas na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura química das neurotoxinas: (A) anatoxina-a, (B) anatoxina-a (s) e (C) estrutura geral das saxitoxinas.



FONTE – CHORUS e BARTRAM (1999).

Anatoxina-a é um alcaloide neurotóxico que bloqueia os músculos pós-simpáticos de receptores nicotínicos e colinérgicos. Os gêneros *Aphanizomenon*, *Arthrospira*, *Cylindrospermopsis*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Planktothrix*, *Anabaena*, *Raphidiopsis* são os principais produtores dessa toxina.

A Anatoxina (s) é um organofosforado natural (N-hidroxiguanidina fosfato de metila) e possui mecanismo de ação semelhante à anatoxina-a, inibe a ação da acetilcolinesterase,

impede a degradação da acetilcolina ligada aos receptores. O “s” no nome da toxina deve-se à intensa salivação observada em animais intoxicados por esta neurotoxina. As espécies *Anabaena flos-aquae*, *Anabaena lemmermanni* são produtoras dessa toxina e no Brasil, já foi confirmada sua presença pelo teste de inibição de acetilcolinesterase em florações de *Anabaena spiroides*, no Rio Grande do Sul (MONSERRAT et al., 2001) e no estado de Pernambuco (MOLICA et al., 2005).

A saxitoxina é uma neurotoxina associada com o envenenamento paralisante de mariscos (PSPs). Pertence ao grupo de alcalóides dos carbamatos neurotóxicos não sulfatados (saxitoxinas e neosaxitoxinas), com um único grupo sulfatado (goniautoxinas) ou com dois grupos sulfatados (C-toxinas), derivados de carbamoil (dcSTX ou dcGTX) e uma nova variante (LWTX). Apresenta efeito de inibição da condução nervosa por bloqueio dos canais de sódio, afetando a permeabilidade ao potássio (SIVONEN e JONES, 1999).

No Brasil, as satixoxinas (STXs) são produzidas em ambientes de água doce por diferentes gêneros de cianobactérias *Anabaena* (MONTSERRAT et al., 2001), *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Lyngbya* (YUNES et al., 2003) e *Cylindrospermopsis* (LAGOS et al., 1999; MOLICA et al., 2002; FERRÃO-FILHO et al., 2010). As variantes de saxitoxinas identificadas a partir de cepas de *C. raciborskii* foram: saxitoxina, neosaxitoxina, dc-saxitoxina, dc-neosaxitoxina, GTX-2, GTX-3, GTX-6 e uma nova variante ainda não descrita (BITTENCOURT-OLIVEIRA e MOLICA, 2003).

3.1.3 Ocorrências de florações de cianobactérias e evidências de intoxicações humanas por cianotoxinas

Diversos gêneros de cianobactérias causam florações e até o momento, em todo o mundo os mais frequentes são: *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Nostoc* e *Planktothrix* (CARMICHAEL, 2001; CODD et al., 2000).

Na Austrália, em regiões tropicais e subtropicais, especialmente em Queensland, reservatórios destinados ao abastecimento público apresentam frequentes florações de cianobactérias produtoras de toxinas, as quais foram reconhecidas como um sério problema de qualidade da água dos mananciais superficiais nos últimos 20 anos. Dentre as espécies registradas encontram-se: *Microcystis spp.*, *Anabaena circinalis* e *Cilindrospermopsis*

raciborskii (KEMP e JONH, 2006). Foram realizados estudos em 47 fontes de água superficial e em 14 dessas houve predominância de *C. raciborskii* (15.000 cel.mL⁻¹) e concentração média de 3,4 µg.L⁻¹ da toxina cilindrospermopsina (MCGREGGOR e FABRO, 2000).

Trabalhos realizados no Brasil confirmaram a ocorrência de florações de cianobactérias tóxicas em corpos de água (reservatórios de abastecimento público, lagos artificiais, lagoas salobras e rios) em todas as regiões (MONTSERRAT et al., 2001; MOLICA e AZEVEDO, 2009). Sant'Anna e Azevedo (2000) constataram a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros, em diferentes ambientes aquáticos. Dos 26 estados brasileiros, em 11 deles já foram identificadas espécies tóxicas produtoras de cianotoxinas. Dessas cepas, a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta distribuição mais ampla no país e *Anabaena* é o gênero com o maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. flos-aquae*, *A. planctonica*, *A. solitaria* e *A. spiroides*). Entretanto, na última década têm sido registradas maiores ocorrências da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*, em diferentes regiões do Brasil (CONTE, et al., 2000; MOLICA e AZEVEDO, 2009).

Bittencourt-Oliveira et al. (2010), afirmam que no Brasil as espécies *Microcystis aeruginosa*, *M. panniformis*, *M. novacekii*, *Planktothrix agardhii* e o gênero *Anabaena* ocorrem com maior frequência nos ecossistemas aquáticos.

Estudos em reservatórios eutrofizados na bacia do Rio Piranhas – Assu, RN, em períodos de estiagem e de chuva, mostraram presença de abundantes cianobactérias potencialmente toxigênicas com predominância de *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Microcystis spp*, *Aphanizomenon ssp*, *Anabaena circinalis* e *Planktothrix agardii* (COSTA et al., 2006; PANOSSO et al., 2007).

Mollica et al. (2005), reportaram a presença de cianotoxinas neurotóxicas de três tipos (saxitoxina, neosaxitoxina e dc-saxitoxina) na água do reservatório de Tapacurá – PE, que abastece cerca de 1,3 milhão de habitantes da região metropolitana de Recife. As neurotoxinas na água do manancial eram, provavelmente, devido à dominância de *Cylindrospermopsis raciborskii* produtora das mesmas.

No reservatório de Acauã, na bacia do médio rio Paraíba – PB, utilizado para abastecimento público, ocorrem florações frequentes de cianobactérias. As espécies predominantes e potencialmente produtoras de toxinas identificadas até o momento são *Aphanizomenon gracile*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Planktothrix agardii*, *Microcystis aeruginosa*, *Anabena circinalis*, *Lyngbya sp* (LUNA, 2008; MACEDO, 2009; ARRUDA,

2009). As condições tróficas desse reservatório, como altas concentrações de nitrogênio e fósforo, e elevada salinidade favorecem a predominância de cianobactérias (LUNA, 2008; LINS, 2006, 2011).

Em diversos países como Austrália, Inglaterra, China e África do Sul já foram registrados a ocorrência de intoxicações de populações humanas causadas pelo consumo oral de água contaminada por cepas tóxicas de cianobactérias (FALCONER, 2005). Em 1988, o trabalho de Teixeira et al. (1993) descreveu uma forte evidência de correlação entre a ocorrência de florações de cianobactérias, no reservatório de Itaparica (Bahia) e a morte de 88 pessoas, entre as 200 intoxicadas, pelo consumo de água desse reservatório. Entretanto, em 1996, ocorreram os primeiros casos de mortes de seres humanos comprovadamente causados por intoxicação com cianotoxinas, em uma clínica de hemodiálise na cidade de Caruaru, Pernambuco. Um total de 131 pacientes apresentou diversos sintomas como distúrbios visuais, náuseas, vômitos e fraqueza muscular, após terem realizado tratamento de hemodiálise. Foi constatada insuficiência hepática aguda em 100 desses doentes, e dez meses depois ocorreu a morte de 52 deles. A causa dos óbitos, por intoxicação com hepatotoxinas, foi confirmada pela presença de cianotoxinas no carvão ativado e nas resinas do sistema de filtração de água da clínica. Também foram positivos os exames sorológicos e dos tecidos hepáticos dos pacientes, onde foram encontradas cianotoxinas hepatotóxicas cíclicas, em particular microcistinas (MC-LR), assim como o alcalóide hepatotóxico cilindrospermopsina (AZEVEDO et al., 2002; YUAN et al., 2006).

Algumas cianobactérias produzem o aminoácido neurotóxico β -N-Metilanino-L-alanina (BMAA) (COX et al., 2005). Estudos no sul da Flórida indicaram que a neurotoxina do tipo β -N-metilamino-L-alanina pode ser encontrada em elevadas concentrações nos animais aquáticos que cresceram em ambientes sujeitos a florações por cianobactérias. A exposição humana a essa toxina pode aumentar a incidência de doenças neurodegenerativas como esclerose amiotrófica lateral (ASL), Parkinson e Alzheimer (BRAND et al., 2010).

3.1.4 Padrão de potabilidade exigido pela Portaria N° 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da saúde

A portaria N° 2.914, do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011 *“Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”* para as águas de consumo humano no Brasil. De acordo com a mesma, para minimizar os riscos de contaminação da água para consumo humano com cianotoxinas deve ser realizado o monitoramento qualitativo e quantitativo de cianobactérias no ponto de captação do manancial superficial, com a finalidade de identificar o aparecimento dos principais gêneros potencialmente toxigênicos e acompanhar a variação do número de células por mL de água (ou densidade celular). Quando a densidade de células de cianobactérias por mL de água for inferior ou igual a $10.000 \text{ cel.mL}^{-1}$, a portaria estabelece frequência mensal de monitoramento, e semanal quando exceder esse valor. É proibido o uso de algicidas para controle do crescimento de microalgas e cianobactérias ou qualquer medida que possa destruir as células desses microrganismos no manancial porque a morte celular provoca a liberação de maior quantidade de toxinas, as quais são principalmente intracelulares. Fica incluída a proibição da pré-cloração da água, na entrada da água na ETA, pelas mesmas razões.

Quando detectada a presença de cianotoxinas na água [tratada] na saída do tratamento, é obrigatório informar imediatamente às clínicas de hemodiálise e às indústrias de injetáveis (BRASIL, 2011). A portaria torna obrigatória a análise das cianotoxinas (microcistinas e saxitoxinas) na água para consumo humano, na saída do tratamento, quando a densidade de células de cianobactérias na água do manancial superficial for igual ou superior a $20.000 \text{ cel.mL}^{-1}$, observando o valor máximo permitido de $1,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistinas na água potável; esse valor representa o somatório de todas as variantes de microcistinas, e de $3,0 \text{ } \mu\text{g}$ equivalentes STX/L [exigido pela portaria]. A portaria recomenda que as análises para cianotoxinas incluam a determinação de cilindrospermopsina e anatoxina-a (s), quando for detectada a presença de gêneros de cianobactérias potencialmente produtores dessas toxinas. A análise da água para consumo humano deve satisfazer ao valor máximo permitido de $1,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para cilindrospermopsina.

3.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO E REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS

3.2.1 Coagulação e floculação

A matéria orgânica natural (MON) dos ambientes aquáticos é composta de substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas. A maior fração da MON presente em águas superficiais é constituída de componentes húmicos (ácido húmico, ácido fúlvico, humina) que são provenientes da biodegradação microbiana de resíduos vegetais, animais e da decomposição dos microrganismos; já as substâncias não húmicos (proteínas, carboidratos, aminoácidos, gorduras, ácidos graxos e compostos de baixo peso molecular) geralmente são produzida por microrganismos aquáticos (BRINKMAN e HOZALSKI, 2011). Esses materiais geralmente possuem carga negativa e a adição de íons de carga positiva desestabiliza as partículas coloidais e suspensas. Esse fenômeno, denominado de coagulação, tem a capacidade de remover as partículas em suspensão e reduzir a concentração de matéria orgânica, inorgânica e a turbidez (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), os coagulantes adicionados à água bruta na maioria das vezes são sais de alumínio [$Al_2(SO_4)_3$] ou de ferro [$FeCl_3$] no entanto, polímeros sintéticos e orgânicos naturais são também utilizados como auxiliares de coagulação no processo de formação dos flocos. A escolha do coagulante a ser empregado depende das características da água natural e da tecnologia de tratamento. Os processos usuais de tratamento de água utilizam a coagulação, com exceção da filtração em meio não granular e filtração lenta, e resulta da ação de quatro mecanismos distintos, que podem ocorrer individual ou simultaneamente. São eles:

- **Compressão da dupla camada elétrica**

Este mecanismo consiste na desestabilização do sistema coloidal pela adição de íons de carga contrária à das partículas coloidais. O fenômeno é explicado pela elevada concentração de íons que comprimem a camada difusa reduzindo seu volume devido à

diminuição do potencial elétrico (potencial zeta) tornando-se eletricamente neutra em decorrência de interações eletrostáticas. Elevadas concentrações de íons positivos na água aumentam a concentração de íons na camada difusa, que para se manter eletricamente neutra, necessariamente, ocorre diminuição da espessura da camada com predominância das forças de atração de van der Waals, eliminando a estabilização eletrostática (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

- **Adsorção e neutralização de cargas**

Quando espécies hidrolisadas de carga positiva são adsorvidas às superfícies das partículas coloidais de carga contrária, ocorre a desestabilização dos colóides. É possível a reversão de cargas ou reestabilização dos colóides tornando-os carregados positivamente pelo excesso de íons. Esse mecanismo é importante quando o sistema de tratamento é realizado através da tecnologia de filtração direta, pois os microflocos formados apresentam baixa velocidade de sedimentação e ficam retidos no meio filtrante da unidade de filtração (LIBÂNIO, 2010).

- **Varredura**

Neste mecanismo, que usa dosagens elevadas de sais metálicos, dependendo do pH e das concentrações de alguns tipos de íons presentes na água, pode ocorrer a formação de precipitados como hidróxido de alumínio ou de ferro. Esse fenômeno é bastante utilizado nas estações de tratamento de água que utilizam o tratamento convencional (coagulação, floculação/sedimentação antecedendo à filtração). Os flocos formados são maiores do que os obtidos pelo processo de adsorção e neutralização de cargas e consequentemente a velocidade de sedimentação é superior.

▪ Adsorção e formação de pontes

Utilizam-se compostos orgânicos sintéticos ou naturais que podem ser catiônicos, aniônicos e não iônicos, como auxiliares na formação dos flocos. Esses polímeros são compostos de cadeias longas as quais servem de suporte para a adsorção das partículas coloidais (LIBÂNIO, 2010). Nesse mecanismo, os polímeros podem adsorver mais de uma partícula em suspensão devido ao seu tamanho, servindo como pontes entre elas. É por este motivo que muitas vezes utilizam-se polímeros como auxiliares de coagulação, no intuito de que flocos maiores sejam formados, o que facilita a remoção por outros processos.

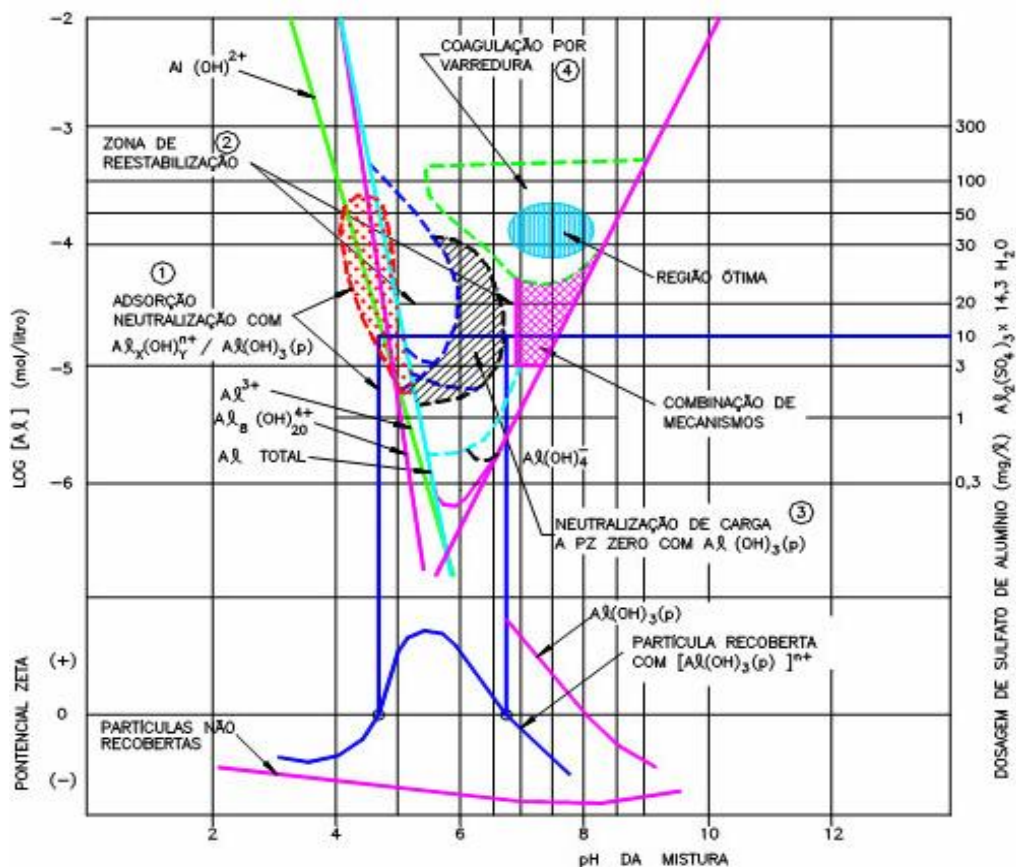
A desestabilização por “pontes” ocorre quando um segmento de uma cadeia de polímeros fica retido sobre mais de uma partícula, ligando-as. Quando a molécula de um polímero entra em contato com a partícula coloidal, alguns grupos reagem sobre o polímero retido na superfície da partícula até que a carga eletrostática das partículas, normalmente negativa seja neutralizada, o que causa o fim da repulsão entre as partículas e a formação de flocos.

Se polímeros em excesso forem adicionados à partícula poderá adsorver uma carga maior do que a necessária para neutralizar a sua superfície e quando esse processo ocorre a coagulação é falha e o fenômeno é denominado “reestabilização de carga da partícula”.

Os diagramas de coagulação são ferramentas úteis para predizer as condições químicas em que ocorre a coagulação; são fundamentais para interpretar estudos em testes de jarros em escala piloto, contribuindo dessa maneira para definição da dosagem do coagulante e as condições de pH, para redução de turbidez e cor ou de outros parâmetros de interesse.

Em 1982, Amirtharajah e Mills desenvolveram um diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio (Figura 5), para águas de origem natural ou sintetizadas em laboratório, com base na solubilidade do alumínio, nas condições de pH da mistura e a dose do coagulante. No diagrama apresentado na Figura 5, podem-se observar quatro regiões que representam diferentes mecanismos de coagulação e a reestabilização das partículas coloidais (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982).

Figura 5 – Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio.



FONTE – AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982 *apud* DI BERNARDO e DANTAS, 2005,

▪ Fatores que dificultam o processo de coagulação

Diversos fatores físicos e químicos afetam o processo de coagulação em especial pH, alcalinidade, temperatura, natureza e tamanho das partículas coloidais da água a ser tratada, como também os tipos e dosagens dos produtos químicos e idade das soluções. Dependendo do mecanismo de coagulação utilizado, também pode interferir o gradiente de velocidade e o tempo de agitação na unidade de mistura rápida (SANTOS et al., 2007; SUN et al., 2012). A predominância de um dos fatores acima citados, seja físico ou químico, influenciará de forma significativa a etapa de coagulação, tanto na dosagem do coagulante, quanto no pH de coagulação (SUN et al., 2012).

Quando o processo de coagulação é realizado com o emprego de sais de alumínio ou de ferro, independente do mecanismo de ação, o pH é de fundamental importância na predominância de espécies hidrolisadas provenientes do coagulante. A alcalinidade presente

na água natural ou sintética atua como tampão minimizando a diminuição do pH de coagulação. Para a coagulação realizada pelo mecanismo de varredura, quando empregado o sulfato de alumínio, o espectro de variação do pH de coagulação para formação do hidróxido é menor que quando se usa o cloreto férrico (LIBÂNIO, 2010).

A matéria orgânica algogênica (MOA) resultante da biomassa gerada pelas atividades metabólicas de células de algas e de cianobactérias, é formada por diversos compostos orgânicos que incluem polissacarídeos, oligossacarídeos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, ácidos nucleicos e lipopolissacarídeos (SIVONEN e JONES, 1999; TAKAARA et al., 2010). O tratamento convencional da água pode ser ineficiente pela presença dessas substâncias que formam a MOA intracelular como também pelos aspectos morfológicos celulares (SANO et al., 2011; HENDERSON et al., 2008; 2010; TAKAARA et al., 2007; 2010).

Dificuldade no processo de coagulação devido à presença de matéria orgânica algogênica é bastante frequente, uma vez que não ocorrem de forma eficiente as etapas subsequentes do tratamento de água, as que podem ser prejudicadas inclusive, com diminuição das carreiras de filtração devido à deposição de excesso de flocos nos interstícios do meio filtrante. A redução dessa matéria orgânica pode ser obtida com o aumento da dosagem dos coagulantes. Entretanto, esse processo causaria problemas para a ETA pelo aumento nos custos dos produtos químicos e pela produção de lodo em excesso e consequente necessidade de seu tratamento (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; HENDERSON et al., 2008; 2010).

Os compostos protéicos com peso molecular de aproximadamente 60 kDa extraídos da matéria orgânica extracelular produzidos pelas cianobactérias (*Anabaena flos-aquae* e *Microcystis aeruginosa*) têm maior afinidade pelos cátions provenientes da hidrólise dos coagulantes cloreto de polialumínio, sulfato de alumínio e cloreto férrico, com os quais formam ligações do tipo covalentes dativas. As proteínas têm maior afinidade com os cátions de alumínio do que com os de ferro. O complexo formado por íons metálicos positivos e proteínas é fator limitante para o desempenho da etapa de coagulação e pode ser parcialmente minimizado pela adição de íons de cálcio (TAKAARA et al., 2007, 2010; PIVOKONSKY et al., 2006).

Os aminoácidos polares que formam as proteínas da matéria orgânica algogênica, que são liberadas na água com a senescência celular ou pela destruição físico-química das células, dificultam o processo de coagulação. A redução ou inativação dessas proteínas inibidoras antes da etapa de desestabilização das partículas coloidais pode ser um método eficaz de melhorar o desempenho das etapas do tratamento convencional (SANO et al., 2011). As

concentrações de matéria orgânica produzida por cianobactérias aumentam com o envelhecimento celular (PIVOKONSKY et al., 2006).

Takaara et al. (2010), analisaram o potencial inibitório da matéria orgânica superficial (MOS) produzida por *Microcystis aeruginosa* na etapa de coagulação e verificaram que compostos hidrofílicos de cianobactérias carregados negativamente, com peso molecular superior a 10 KDa, têm efeito significativo na inibição da coagulação com o uso de cloreto de polialumínio. Compostos de lipopolissacarídeos (LPS) e/ou RNA da MOS de cianobactérias diminuem a desestabilização das partículas.

3.2.2 Sedimentação

A sedimentação é uma operação física em que as partículas suspensas com densidade superior à do meio líquido apresentam movimento descendente pela gravidade. É um processo que ocorre após a desestabilização das partículas e posterior formação de flocos nas etapas de coagulação e floculação, que tem como objetivo principal produzir um efluente clarificado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O emprego da sedimentação para remover células de cianobactérias foi avaliado por Drikas et al. (2001), em ensaios de bancada usando equipamentos de *Jar Teste* e em escala piloto. A água de estudo foi sintetizada a partir de água tratada com adição de *Microcystis aeruginosa* na concentração de $1,50\text{E}+05$ células. mL^{-1} . O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio na dosagem de 65 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 7,2 e resultou na remoção de 70% das células, na sua forma intacta, após 15 min de sedimentação. Em escala piloto, os resultados de dois experimentos com duração de seis horas mostraram remoção de aproximadamente 99,9% das células na água após os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

Sun et al. (2012), avaliaram a remoção de *Microcystis aeruginosa* na concentração de aproximadamente $2,00\text{E}+06$ cel. mL^{-1} , por processos de coagulação e sedimentação na água natural após filtração em membrana de $0,45 \mu\text{m}$. Os autores relataram que para dosagem de 15 mg.L^{-1} do coagulante cloreto de alumínio (AlCl_3) e otimização das condições de coagulação, que foram de 250 rpm, Tmr 1 min e 40 rpm para floculação e Tfl de 20 min, houve remoção de todas as células após 30 min de sedimentação. Não ocorreu liberação de

toxina intracelular, MC-LR, na água decantada durante a realização dos experimentos, ou seja, as células foram removidas sem causar a destruição de sua membrana.

Teixeira e Rosa (2006) avaliaram em escala de bancada, utilizando *Jar Test*, a remoção de células intactas de *Microcystis aeruginosa* por flotação por ar dissolvido (FAD) e sedimentação. Os autores obtiveram resultados que indicam melhor funcionamento do processo de FAD sobre a sedimentação, quando foram comparadas as eficiências de remoção entre ambos. Os parâmetros experimentais para a sedimentação foram: gradiente de velocidade médio mistura rápida de 743 s^{-1} por 2 min, gradiente de velocidade médio de floculação de 24 s^{-1} por 15 min e tempo de sedimentação de 20 min, que corresponde à taxa de aplicação de $5,0\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ou velocidade de sedimentação de $0,35\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram feitos ensaios de sedimentação e de FAD com água de torneira e células iniciais na concentração de $10^6\text{ cel}\cdot\text{mL}^{-1}$ com dois coagulantes: sulfato de alumínio e polímero inorgânico, poliidroxíclorosulfato de alumínio (WAC). O polímero apresentou melhores resultados que o sulfato de alumínio para os dois processos, atingindo maiores eficiências de remoção, menor decréscimo de pH, menor dose ótima e menor geração de resíduos no lodo. Os autores listaram os resultados do sulfato de alumínio e do WAC em função da concentração de Al_2O_3 . Os resultados obtidos com FAD aplicando-se coagulação prévia com sulfato de alumínio na dosagem de $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de $3,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ indicaram remoção de células de 90% para WAC. Os resultados da sedimentação indicaram 95% de remoção das células para o sulfato de alumínio na dose de $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para WAC.

3.2.3 Filtração

A filtração consiste na remoção de partículas responsáveis pela cor e turbidez (argilas, microrganismos, substâncias húmicas, partículas orgânicas, etc) provenientes da água bruta ou resultantes do processo de tratamento da água. É essencial à produção de água que atenda o padrão de potabilidade, podendo ser utilizados filtros lentos, de grande área superficial (filtração lenta) ou filtros rápidos (filtração rápida), que é a tecnologia de tratamento mais utilizada na América. Essa classificação se dá em função do processo (biológico ou físico-químico), da taxa e da profundidade de penetração de impurezas no meio filtrante. A filtração no filtro lento é biológica, sendo realizada, predominantemente, nas camadas superficiais do material filtrante, onde os sólidos são removidos, e a taxa de filtração geralmente é inferior a $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Para o filtro rápido, o processo é físico-químico e a taxa de filtração varia usualmente entre 180 e $360 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (NBR 12216/1992), os sólidos são removidos dentro do material granular (filtração de profundidade). De acordo com o sentido do escoamento, a filtração pode ser ascendente ou descendente.

A filtração rápida é utilizada tanto no tratamento convencional quanto na filtração direta. No tratamento de água convencional, a filtração remove as partículas que não foram retidas nos flotores ou decantadores. Já no tratamento simplificado, como não há flotor ou decantador, os filtros recebem diretamente a água coagulada ou floculada. (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). As longas carreiras de filtração no tratamento de águas com cianobactérias pode causar a morte das células retidas e a subsequente lise celular e liberação das cianotoxinas (CHORUS e BARTRAM, 1999).

Os processos de tratamentos convencionais de água que incluem etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração são ineficientes na remoção de cianotoxinas extracelulares dissolvidas na água. No entanto, são eficazes na eliminação de células de cianobactérias. Estudos de Chow et al. (1999), utilizando *Jar Test* com água natural (filtrada em membrana de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$) após coagulação, floculação e sedimentação, indicam que a remoção de células intactas de *Microcystis aeruginosa* pode ser conseguida usando sulfato de alumínio.

3.3 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material adsorvente que proporciona ampla área superficial e inúmeros sítios de adsorção sobre os quais íons e moléculas na fase líquida ou gasosa podem ficar concentrados (BRADY, 1997). É amplamente utilizado para diversos fins como adsorvente de compostos orgânicos na descoloração de açúcares, no tratamento de água e na recuperação de solventes (RUTHVEN, 1984; NEWCOMBE e DÍXON, 2006). Pode ser obtido a partir de materiais ricos em carbono como madeira, casca de coco, caroços de azeitona, turfa, lignita, petróleo, etc. No Brasil sua fabricação mais frequente é a partir de madeira, carvão betuminoso, sub-betumimoso, osso e casca de coco (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A produção de carvão ativado envolve dois processos: a carbonização pela pirólise do material carbonáceo na ausência do ar e em temperaturas de 500 e 800°C seguido da ativação que ocorre a temperaturas de 700 a 1.100°C. O processo de ativação envolve, essencialmente, a remoção dos produtos carbonáceos, aumento da porosidade e definição da estrutura do poro (RUTHVEN, 1984; NEWCOMBE e DIXON, 2006). Elevadas temperaturas e o tempo de ativação destroem os poros menores e conseqüentemente, ocorre o alargamento da abertura dos poros aumentando a quantidade de mesoporos (BAÇAOUUI et al., 2001). Quanto maior a quantidade de microporos secundários e mesoporos do carvão ativado melhor ocorrerá o processo de adsorção para as moléculas com diâmetro médio entre 0,8 e 50 nm (PENDLETON et al., 2001; KURODA et al., 2005).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é resultado da elevada área superficial, da estrutura dos poros e da ampla faixa de grupos funcionais que podem ser adsorvidos em sua superfície. As propriedades do produto dependem da matéria prima e do método de ativação utilizado (BAÇAOUUI et al., 2001). A superfície do carvão ativado é normalmente apolar, assim esse adsorvente tende a ser hidrofóbico.

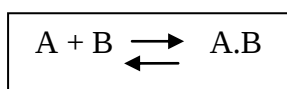
Quanto à estrutura porosa o carvão ativado pode apresentar microporos primários, microporos secundários, mesoporos e macroporos (NEWCOMBE e DÍXON, 2006) conforme indica a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos poros típicos de carvão ativado.

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO MÉDIO
Microporo primário	< 0,8 nm
Microporo secundário	0,8 - 2 nm
Mesoporo	2 - 50 nm
Macroporo	> 50 nm

FONTE – NEWCOMB e DIXON, 2006.

A adsorção de substâncias no carvão ativado pode ser representada pela Equação química 1.



Em que: A é a substância adsorvida (adsorvato), B o adsorvente e AB o composto adsorvido.

No processo de adsorção os compostos são mantidos na superfície do adsorvente por forças químicas como pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Se a reação for reversível, como acontece com diferentes compostos adsorvidos por carvão ativado, as moléculas continuam a se aglomerar na superfície até que a taxa de adsorção seja igual à de desorção (SNOEYINK, 1990).

3.4 EMPREGO DO CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

O carvão ativado pode ser empregado no tratamento de água potável sobre duas formas: em pó ou granular (em leitos fixos) para remoção de compostos orgânicos que conferem riscos à saúde humana tais como agrotóxicos, subprodutos da cloração (os trihalometanos [(THM)]), toxinas, perturbadores endócrinos e substâncias naturais produzidas por microrganismos que causam alterações na qualidade da água como gosto e odor desagradáveis, tais como o 2-metilisoborneol (MIB) e a geosmina, difíceis de serem removidos pelo tratamento convencional de forma a atender aos padrões de potabilidade.

Diversos autores investigaram a eficiência de diferentes tipos de carvão ativado na remoção de cianotoxinas, e confirmaram a aplicabilidade deste produto para tal finalidade (PENDLENTON et al., 2001; KURODA et al., 2005; WANG et al., 2007; MULLER et al., 2009; HO et al., 2011).

3.4.1 Carvão ativado em pó – CAP

O carvão ativado em pó pode ser empregado no tratamento de água de abastecimento público em situações de emergência como, por exemplo, na presença de substâncias que causam gosto e odor na água potável. Estas podem estar associadas às florações causadas por algas e cianobactérias, que tem ocorrência sazonal (BRADY, 1997; NEWCOMBE e DIXON, 2006). Uma das desvantagens do CAP é que não pode ser reutilizado, sendo eliminado juntamente com os resíduos do lodo ou da lavagem dos filtros, aumentando a massa de lodo descartado. Outro fator negativo é que dependendo do ponto de aplicação do carvão em pó, quando em contato com a água, tende a competir com a matéria orgânica natural que poderia ser removida pelo processo de coagulação, diminuindo assim a taxa de adsorção (BRADY, 1997).

O carvão ativado em pó pode ser adicionado no pré-tratamento, durante a etapa de coagulação, ou antes, da filtração. Quando empregado antes ou durante a mistura rápida é removido no processo de coagulação juntamente com os flocos formados; se aplicado antes da filtração, as partículas de CAP com tamanho de 10 a 100 µm de diâmetro ficam retidas nos filtros e são eliminadas durante a lavagem dos mesmos. Nesse caso se devem ter cuidados especiais com a operação dos filtros devido ao pequeno tamanho das partículas de CAP que podem transcorrer pela filtração e causar coloração escura na água tratada, a qual provocaria rejeição dos consumidores (BRADY, 1997; NEWCOMBE e DIXON, 2006).

3.4.2 Carvão ativado granular – CAG

Os filtros de CAG são usados para purificação de água no processo de potabilização e constitui um processo de tratamento avançado. O carvão ativado granular pode ser utilizado em três pontos do tratamento convencional de água: no pré – tratamento, na pós-filtração e na filtração/adsorção que é um processo combinado de filtração convencional com o CAG (BRADY, 1997). A opção mais usual é após a filtração e antes da desinfecção. O sistema constituído pelos filtros de CAG recebe água tratada para remover compostos orgânicos dissolvidos (BRADY, 1997; NEWCOMBE e DIXON, 2006).

Uma grande vantagem da coluna de CAG como material filtrante nas ETAs é que fornece uma barreira constante contra inesperados eventos de contaminação da água e a massa de carvão proporciona ampla área superficial para que ocorra a adsorção. O CAG pode ser utilizado como suporte por bactérias formadoras de biofilme que se visualiza como uma superfície mucilaginosa onde proliferam microrganismos que biodegradam e estabilizam a matéria orgânica em processos bioquímicos ou biológicos. O CAG possui tempo de vida útil limitada que constitui uma desvantagem, porque quando atinge o ponto de saturação, o material filtrante deve ser substituído ou regenerado (NEWCOMBE e DIXON, 2006).

A eficiência de adsorção por carvão ativado depende das características físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato que inclui diversos fatores como: distribuição do tamanho dos poros do carvão com relação às dimensões das partículas, interações hidrofóbicas entre a superfície do carvão e as substâncias com caráter hidrofóbico, interações eletrostáticas, concentração dos compostos competidores pelos sítios adsorventes, condições de pH, temperatura e força iônica (NEWCOMBE e DIXON, 2006; HO et al., 2011).

A capacidade de adsorção do carvão ativado pode ser reduzida de forma significativa pela matéria orgânica natural presente na água, ainda que em baixas concentrações. A competição dos micropoluentes da água natural com a substância que se deseja adsorver restringe os sítios de adsorção disponíveis ao causar obstrução dos poros do adsorvente (SNOEYINK, 1990; NEWCOMBE et al., 2002). De acordo com Wang et al. (2007), a matéria orgânica natural é um dos principais fatores que contribuem na diminuição da capacidade adsortiva do CAG e conseqüentemente, na redução do tempo de vida útil operacional do carvão ativado. Nos experimentos dos pesquisadores citados, a competição observada pelos poros foi da matéria orgânica natural com as toxinas (microcistinas) pelos

sítios de adsorção na superfície do adsorvente (CAG), a qual causou a redução da remoção de microcistinas, pela obstrução dos poros.

3.5 APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PARA A REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS

Diversos trabalhos mostram resultados satisfatórios com o carvão ativado em pó e granular na remoção de microcistina (PENDLETON et al., 2001; ORR et al., 2004; KURODA et al., 2005; WANG et al., 2007; MULLER et al., 2009; HO et al., 2011).

Estudos realizados por Ho et al. (2011) utilizando CAP na água bruta coletada no ponto de entrada de três ETAs (Warragamba, Waikerie e Swau Reach, no sul da Austrália) demonstraram ótima capacidade de remoção de cianotoxinas. As águas naturais apresentavam concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) de 5 mg.L⁻¹, 4,3 mg.L⁻¹ e 3,9 mg.L⁻¹ respectivamente. Os autores afirmaram que o CAP (dosagem de 20 mg.L⁻¹ e tempo de contato 30 min) removeu, satisfatoriamente, quatro variantes de microcistinas na ordem de MCRR > MCYR > MCLR > MCLA e CYN, que foi semelhante a MCRR. A concentração de carbono orgânico dissolvido na água bruta não afetou o processo de adsorção das cianotoxinas em estudo.

Kuroda et al. (2005) estudaram 10 tipos de carvão ativado sendo quatro granulares (endocarpo de coco e osso) e seis pulverizados (madeira e osso) produzidos no Brasil. Verificaram a capacidade adsortiva dos carvões em função do número de iodo e índice de azul de metileno para estimar o volume dos micro e mesoporos, determinando baixos volumes de mesoporos, entre 0,04 e 0,09 cm³/g. Esses resultados indicaram baixa capacidade adsortiva dos carvões para remoção de microcistina não purificada, com capacidade máxima de adsorção na ordem de 3,0 µg/mg para o CAG e de 10 µg/mg para o CAP. A capacidade máxima de adsorção para MC-LR, entre 100 e 200 µg/mg, pode ser atingida com uso de carvão ativado que possua volume de mesoporos de 0,2 a 0,5 cm³/g (BAÇAOUÍ et al., 2001; PENDLETON et al., 2001).

Pendleton et al. (2001) avaliaram cinco carvões ativados de madeira e dois de coco, e concluíram que os primeiros apresentavam maior volume de mesoporos e tiveram melhor desempenho na adsorção de MC-LR. A correlação entre a adsorção de microcistina e o

volume de mesoporos foi de $R^2 = 0,93$ e para microporos $R^2 = 0,54$. É importante considerar que a MC-LR é uma molécula relativamente grande, com diâmetro estimado de 1,2 a 2,6 nm e que possui agregados de aminoácidos complexos, os quais apresentam características hidrofóbicas em solução aquosa. O tamanho da molécula e as características de hidrofobicidade influenciam no processo de adsorção por carvão ativado (PENDLETON et al., 2001; HO et al., 2011).

Muller et al. (2009) avaliaram a capacidade adsortiva de quatro tipos de carvão ativado em pó (dois de madeira, coco, osso e antracita) e constataram que o CAP de coco apresentou maior número de microporos total ($1,29 \text{ cm}^3/\text{g}$) e menor mesoporos ($0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$), no entanto, os CAPs de madeira (MAD1 e MAD2) apresentaram maior volume de mesoporos de 0,21 e $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. De acordo com os autores os CAPs de madeira foram mais eficientes na adsorção de microcistina.

Wang et al. (2007) utilizaram água natural com carbono orgânico dissolvido de 6 mg.L^{-1} após tratamento (coagulação, flotação por ar dissolvido e filtração rápida) em filtros de carvão ativado granular e obtiveram capacidade de adsorção de MC-LR e MC-LA de aproximadamente 70% e 40%, respectivamente. O tempo de operação foi de seis meses e usaram filtros de CAG estéreis. Os resultados indicaram que a MC-LA tem menor capacidade de adsorção quando comparada a MC-LR, porque apresenta caráter mais hidrofóbico devido ao baixo número de grupos funcionais ionizáveis e possivelmente por ter menor peso molecular. Observações semelhantes foram relatadas por Ho et al., (2011).

Viana-Veronezi et al. (2009) avaliaram a eficiência da adsorção de três tipos de CAP: de madeira, osso e mineral durante um tempo de contato de duas horas para remoção de saxitoxinas para dosagem de 20 mg.L^{-1} de CAP. Obtiveram eficiência de remoção de 58%, 45% e 40% para os CAPs de madeira, osso e mineral, respectivamente. Verificou-se melhor remoção de saxitoxinas com CAP de madeira, que apresentava maior número de iodo, consequentemente, o maior número de microporos.

Silva (2005) estudou cinco tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil para remoção de saxitoxinas purificadas sendo três de origem vegetal (dois de madeira e um de coco), um animal (osso) e um mineral. O percentual de remoção foi de 48% para neoSTX e 65% para STX, após tempo de contato de 12 horas com dosagem de 12 mg.L^{-1} de CAP. Os carvões de origem vegetal, com maior volume de mesoporos, apresentaram maior percentual de remoção. O CAP de coco teve eficiência de remoção de 33%, enquanto o de madeira de 26%.

Orr et al. (2004) em experimentos realizados em escala de laboratório avaliaram a remoção de saxitoxinas após tratamento por oxidação (ozônio e peróxido de hidrogênio) seguido de filtração em coluna de CAG. Utilizou-se água bruta da ETA antes de qualquer tratamento químico e a mesma foi submetida à ozonização e enriquecida com extratos de saxitoxinas de *Anabaena circinalis* até a concentração final de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ (SXT equivalente). Para o sistema de CAG, com tempo de contato de 15 minutos, a remoção foi de 100% para dcSTX, GTX-2/GTX-3, GTX-S e STX. Entretanto, para as, C-toxinas, menos potentes, a remoção foi parcial, entre 56 e 74%. Os autores sugerem que para remoção completa de C-toxinas o sistema precisa ser otimizado com o aumento do tempo de contato ou pela seleção de outro tipo de carvão.

3.6 OUTROS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CIANOTOXINAS

Atualmente, diversas tecnologias de tratamento de água são utilizadas para remoção de cianotoxinas dissolvidas na água. Dentre as mais comumente usadas encontram-se os métodos oxidativos, de filtração por membrana e de adsorção.

O uso do ozônio é uma alternativa para o tratamento de água contaminada por cianobactérias. A tecnologia tem-se mostrado bastante eficiente pelo ozônio ser um potente agente oxidante. Dosagens relativamente baixas podem resultar na remoção total de neurotoxinas e hepatoxinas (ORR et al., 2004; BROOK et al., 2006).

Estudos de Brook et al. (2006), demonstraram que uma combinação das etapas do tratamento convencional flotação por ar dissolvido e filtração em areia/antracito seguida de oxidação com ozônio são eficientes na remoção completa de microcistinas presentes em água natural fortificada com $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ para cada uma das variantes de microcistinas, MC-LR e MC-LA. A dosagem de ozônio foi de aproximadamente 15 mL.L^{-1} e o tempo de contato de 5 min. Observou-se também que o ozônio não contribuiu com a formação de subprodutos tóxicos após oxidação das moléculas de microcistinas. A principal desvantagem dessa tecnologia é o custo elevado, que impede sua aplicação em grande escala.

Os diversos tipos de processos de separação por membranas: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF) têm excelentes vantagens sobre os sistemas convencionais de tratamento por apresentarem barreira absoluta, são eficientes na

separação de partículas sólidas de pequenas dimensões, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, os quais são removidos de forma ilimitada pelo tratamento convencional. Dixon et al. (2011), estudaram a remoção de quatro variantes de microcistinas (MC-RR, MC-YR, MC-LR e MC-LA), CYN, geosmina e MIB em água tratada proveniente de duas ETAs. Verificou-se que o processo de membrana de NF foi eficiente na remoção de até 90% para CYN, 75% para geosmina e MIB e 90% para as variantes de microcistinas. Atualmente, muitas companhias de abastecimento de água da Holanda, Inglaterra, Estados Unidos, Austrália, Nações Árabes, Japão e outras estão construindo várias instalações de filtração por membranas para a produção de água potável (DIXON et al., 2011).

A OI é um método bastante eficaz utilizado no o tratamento de água em indústrias, clínicas de hemodiálise ou de nutrição parenteral. Embora, seja um método extremamente eficaz de purificação, é impróprio para tratar água com elevada carga orgânica. Além disso, por ser método físico de tratamento, o processo permite somente a remoção e não a destruição dos metabólitos poluentes havendo apenas transferência de fase dos mesmos.

3.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste estudo, foi utilizada água natural proveniente do reservatório de Acauã por apresentar florações constantes de cianobactérias produtoras de toxinas. De acordo com Lins, (2011) foram encontradas concentrações de até $27,29 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR.

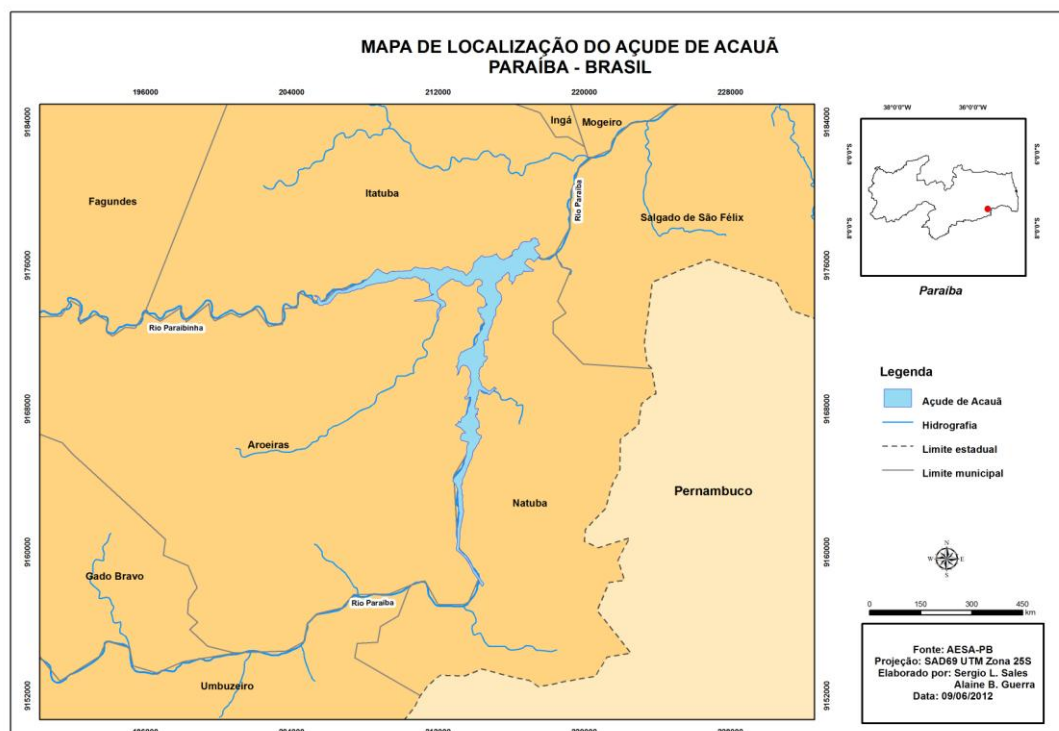
O açude localiza-se na bacia do médio Rio Paraíba (Figura 6). A Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba apresenta área de $20.071,83 \text{ km}^2$, compreendida entre as latitudes $6^{\circ}51'31''$ e $8^{\circ}26'21''$ sul e as longitudes $34^{\circ}48'35''$ e $37^{\circ}2'15''$ a oeste de Greenwich. É a segunda maior do Estado da Paraíba, considerada uma das mais importantes do semiárido nordestino, a mesma é composta pela sub bacia do rio Taperoá e regiões do alto e médio e baixo curso do Rio Paraíba.

O reservatório de Acauã, inaugurada em 2002, possui capacidade de acumulação superior a 253 milhões de metros cúbicos e representa o terceiro maior reservatório de água do Estado da Paraíba. Foi construído com o objetivo de fornecer água para consumo humano às populações da bacia do Médio Paraíba. Esse açude abastece duas estações de tratamento de água: uma, com vazão de $90 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, forma parte do sistema integrado de Itatuba, que fornece água para as cidades de Ingá, Itatuba e Juarez Távora. O outro sistema, com a ETA em

Aroeiras, possui vazão de chegada à ETA de $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e fornece água para as cidades Gado Bravo e Aroeiras.

O reservatório de Acauã é um ambiente com elevado grau de eutrofização, processo iniciado desde o momento de formação do lago. A causa maior dessa situação é a descarga de esgotos domésticos, agrícolas e industriais oriundos da bacia de drenagem do meio Paraíba, com forte contribuição do Rio Bodocongó que drena esgotos da cidade de Campina Grande, com 380.000 habitantes. O outro rio afluente, Rio Paraibinha também transporta elevada carga de nutrientes. Contribui também o desenvolvimento de atividades de piscicultura, para o qual o açude não possui capacidade suporte (LUNA, 2008; ARRUDA, 2009; LINS, 2011).

Figura 6 – Mapa de localização do açude de Acauã Paraíba – Brasil.



FONTE – AESA – PB.

4 MATERIAL E MÉTODOS

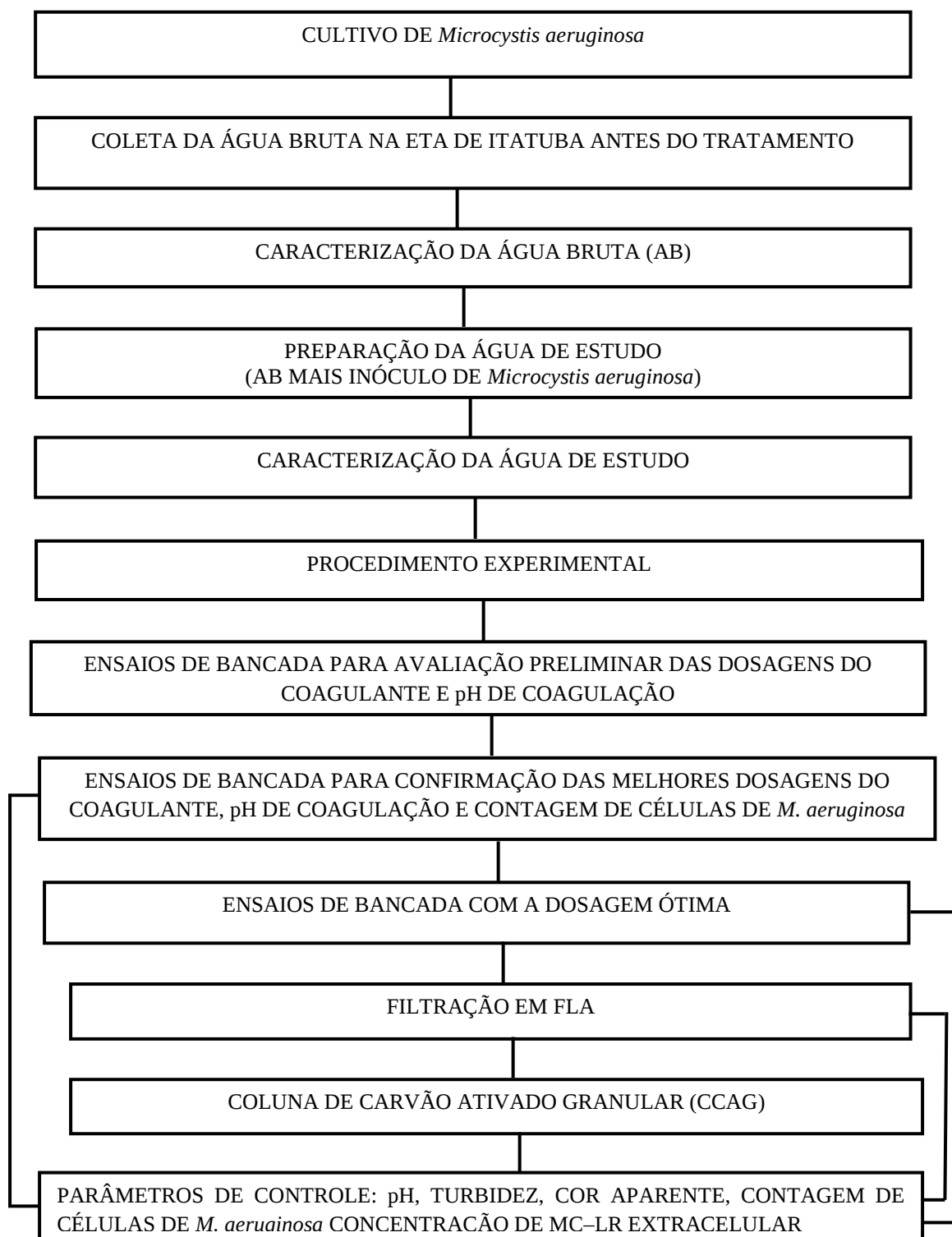
A parte experimental desta pesquisa foi realizada em escala de bancada no laboratório da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES) pertencente às Universidades Estadual da Paraíba e Federal de Campina Grande.

Neste capítulo é detalhada a metodologia, a coleta da água bruta na ETA de Itatuba, a caracterização física, química e biológica da água natural e da água de estudo, o procedimento de cultivo de *Microcystis aeruginosa* e o procedimento experimental. Na Figura 7 se apresenta o fluxograma da metodologia aplicada na realização dos experimentos.

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas: a primeira foi constituída pelos ensaios de bancada com uso de *Jar Test*. Esses ensaios foram desenvolvidos para realizar uma avaliação preliminar das melhores dosagens do coagulante sulfato de alumínio e do pH de coagulação e de ensaios para confirmação das melhores dosagens e efetuar a contagem de células de *Microcystis aeruginosa* na água decantada.

Na segunda etapa utilizou-se um Filtro de Laboratório de Areia (FLA) seguido de Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG). A água de estudo (AE), após coagulação, floculação e sedimentação, serviu como afluente ao filtro de areia e a água filtrada (AF) alimentava a CCAG.

Os parâmetros de controle monitorados na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na coluna de carvão foram: pH, temperatura, cor aparente, turbidez e contagem de células de *Microcystis aeruginosa* e concentração de microcistina-LR extracelular.

Figura 7 – Fluxograma das etapas metodológicas.

4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

A água utilizada foi água natural do açude de Acauã, coletada na Estação de Tratamento de Água de Itatuba, no Município do mesmo nome, na Paraíba, antes do tratamento. A ETA emprega tratamento convencional que consta de pré – cloração, coagulação, floculação, filtração e desinfecção. A vazão afluente é da ordem de 60 L.s^{-1} . De acordo com a Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA) a ETA de Itatuba abastece os municípios de Itatuba, Ingá, Juarez Távora e Zumbi, perfazendo uma população total na ordem de 27 mil habitantes que são abastecidos por essa ETA, com uma demanda diária de aproximadamente 58 L.s^{-1} .

A água bruta (AB) foi coletada em bombonas de plástico, com volume de 80 litros na entrada da ETA e antes de qualquer tratamento. A água foi transportada até o laboratório (EXTRABES), onde foi acondicionada em caixa de fibra de vidro com capacidade de 500 L e mantida em temperatura inferior ou igual a 25°C . Foram analisados parâmetros de qualidade físicos, químicos e biológicos para a caracterização da água bruta em estudo conforme a Tabela 4. As técnicas usadas para as determinações dos parâmetros de caracterização da qualidade da água seguiram as recomendações do Standard Methods (APHA, 2005).

Foram construídos diagramas de coagulação em função das características físicas da água como cor aparente e turbidez remanescentes com a finalidade de definir a dosagem ótima do coagulante (sulfato de alumínio) a ser empregada, e o pH de coagulação.

Tabela 4 – Parâmetros e métodos de detecção utilizados para caracterizar a água bruta do Açude de Acauã usada na preparação da água de estudo.

PARÂMETROS	MÉTODO
pH	Potenciométrico (4500-B*)
Dureza total ($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	Titulométrico (2340-C*)
Cor aparente (uH)	Espectrofotometro (2120-C*)
Turbidez (uT)	Nefelométrico (2130-B*)
Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	Titulométrico (2320-B*)
Clorofila- <i>a</i> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Di Bernardo et al. (2010)
Quantificação de <i>M. aeruginosa</i> (cel.mL^{-1})	UTHERMÖHL (1958)

*APHA, 2005.

4.2 CULTIVO DE *Microcystis aeruginosa*

A cepa, *Microcystis aeruginosa*, produtora de microcistina-LR foi fornecida pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos – São Paulo e seu cultivo foi realizado no laboratório da EXTRABES.

A sala de cultivo foi mantida sob condições controladas de temperatura (24°C) e fotoperíodo de 12 horas com intensidade luminosa aproximada de 1.200 LUX, fornecida por lâmpadas tubulares fluorescentes de 40W, reproduzindo um ambiente ideal para o crescimento e desenvolvimento da cepa.

O cultivo foi realizado no meio líquido ASM-1. Geralmente, eram produzidos de 5 a 10 litros de cultivo para cada fase experimental. Devido ao grande volume do cultivo, era mantido com aeração contínua, no intuito de conservar as células em suspensão e fornecer oxigênio molecular em quantidades suficientes para mantê-las saudáveis.

O crescimento celular foi monitorado através da contagem de células com uso de microscópio invertido e aplicando-se o método de UTHERMÖHL (1958), até atingirem o crescimento exponencial, na ordem de 10^7 cel.mL⁻¹ (o qual se alcançava após 15 a 18 dias de cultivo). Algumas horas antes dos ensaios se fazia um novo repique para manter cultura nova e estéril para continuar com a manutenção de células jovens em ativo crescimento (cultura nova). A Figura 8 mostra frascos com cultivo de *Microcystis aeruginosa*.

Figura 8 – Cultivo de *Microcystis aeruginosa*.



4.3 PREPARAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO

Para a realização dos ensaios de bancada foi produzida a “água de estudo” a partir da água bruta coletada na ETA de Itatuba com adição da cultura de *Microcystis aeruginosa* para se obter a concentração final na ordem de 10^5 cel.mL⁻¹. Esse valor foi arbitrado com base na portaria N° 2.914/2011 do Ministério da Saúde que estabelece que o monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer frequência mensal, quando o número de células de cianobactérias não exceder 10.000 cel.mL⁻¹, e semanal quando o número de células exceder esse valor. E também pelo fato desse valor ser comumente empregado em trabalhos que visam remoção de células de cianobactérias (CHOW et al., 1999; DRIKAS et al., 2001).

Inicialmente foram preparados 100 L de AE (água bruta de Acauã com adição de cultura de *M. aeruginosa* para obter concentração final na água de estudo de 10^5 cel.mL⁻¹). Utilizou-se, aproximadamente 1L de cultura para cada 100 L de água de Acauã: o volume da amostra da cultura a ser adicionado na AB era calculado após a contagem prévia de células na cultura de *M. aeruginosa* que deveria estar na concentração aproximada de 10^7 cel.mL⁻¹. Após a preparação da água de estudo era coletada uma amostra da água e fixada com lugol a 1% para posterior contagem das células e amostras, sem o fixador para a medição dos parâmetros físicos e químicos: pH, temperatura, alcalinidade total, dureza, turbidez, cor aparente e clorofila-*a*. Para evitar a degradação da qualidade da água de estudo, a mesma era preparada, no máximo, a cada 10 horas de ensaios e mantida em uma caixa de fibra de vidro com tampa em temperatura ambiente não superior a 25°C.

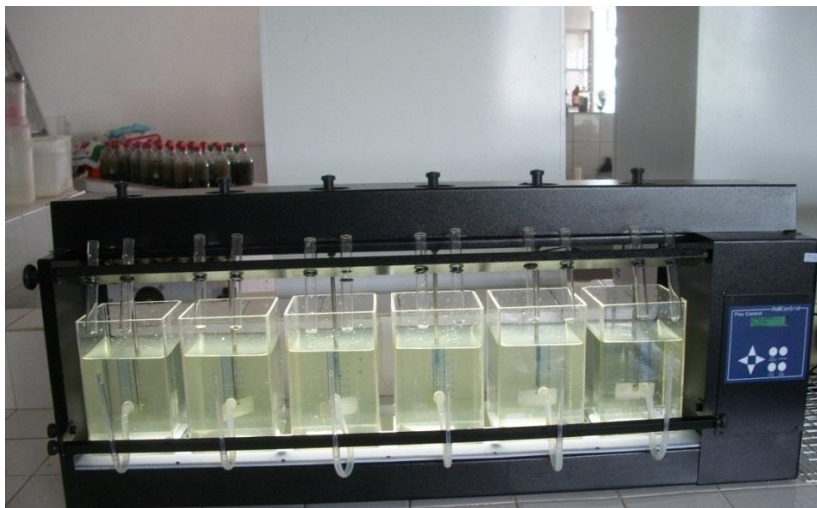
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.5 ENSAIOS DE BANCADA

Os experimentos foram realizados com água de estudo que foi caracterizada antes de uso igual que a água bruta em termos de pH, alcalinidade, turbidez, cor aparente, clorofila-*a* e contagem de células de *M. aeruginosa*. Os ensaios de coagulação foram realizados em

reatores estáticos (*Jar Test*) marca Poli Control® modelo FlocControl (Figura 9) que permitem simular o processo de coagulação, floculação e sedimentação. Possuem seis jarros de base quadrada com capacidade de 2 litros cada um. Para cada jarro o equipamento apresenta um agitador do tipo paleta de eixo vertical de aço inoxidável, com capacidade de fornecer gradientes de velocidade entre 10 e 1000 s^{-1} .

Figura 9 – Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.



Os parâmetros Gradiente de velocidade de mistura rápida (Gmr), Tempo de mistura rápida (Tmr), Gradiente de velocidade médio de floculação (Gfl) e o Tempo de floculação (Tfl) empregados nos ensaios para elaboração dos diagramas de coagulação foram os recomendados pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) Edital 5 Tema 1 (2006) *apud* Santiago 2008 e são apresentados na Tabela 5. O tempo de sedimentação foi de 20 min que corresponde a velocidade de sedimentação (V_s) de 0,35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e Taxa de aplicação superficial (TAS) foi de 5,0 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Tabela 5 – Parâmetros operacionais usados nos ensaios de bancada.

PARÂMETROS	VALORES
Gradiente de velocidade médio de mistura rápida (Gmr)	800 s^{-1}
Tempo de mistura rápida (Tmr)	30 s
Gradiente de velocidade médio de floculação (Gfl)	30 s^{-1}
Tempo de floculação (Tfl)	25 min
Velocidade de sedimentação (V_s)	0,35 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$

Para a construção do diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio foi realizada avaliação da dose do coagulante, partindo de uma concentração inicial de 5 mg.L^{-1} e variando em intervalos crescentes de 5 em 5 mg.L^{-1} até o valor de 60 mg.L^{-1} . Utilizou-se uma solução de sulfato de alumínio $[\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, em pó da marca VETEC preparada no mesmo dia do ensaio, com a concentração de 1%.

Quatro valores de pH foram testados com a água de estudo onde se havia adicionado as células de *Microcystis aeruginosa*, 5,5; 6,5; 7,5 e 8,5. O ajuste do pH de coagulação era feito com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio a 0,1 N.

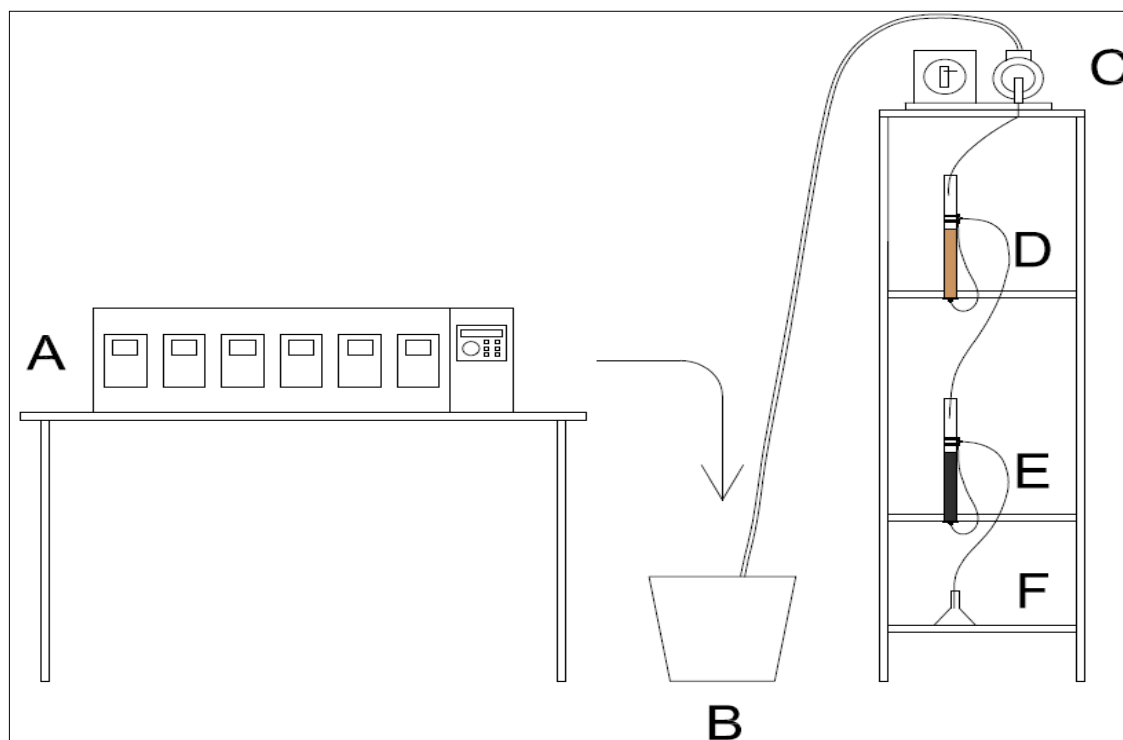
Os diagramas de coagulação foram construídos em função da turbidez e da cor aparente remanescentes utilizando o software Minitab 14.

4.6 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental foi composto pelo *Jar Test*, um recipiente de 20 L, uma bomba peristáltica, um Filtro de Laboratório de Areia (FLA), e uma Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG), conforme se mostra na Figura 10.

O sistema experimental foi operado durante 120 horas. Foram coletadas 37 amostras da água decantada (AD) filtrada (AF) e do efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG). Inicialmente foram preparados 100 L de AE (água de Acauã com adição de cultura de *Microcystis aeruginosa* para obter a concentração final na água de estudo—AE - de 10^5 cel.mL^{-1}). Utilizou-se, aproximadamente, 1L de cultura para cada 100 L de água de Acauã, o volume da amostra da cultura a ser adicionado na água bruta era calculado após a contagem prévia da cultura de *M. aeruginosa* que deveria estar na concentração aproximada de 10^7 cel.mL^{-1} . Foram analisados os parâmetros químicos e biológicos: pH, turbidez, cor aparente, quantificação de células de *M. aeruginosa* e MC-LR na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente à coluna de carvão ativado granular (CCAG).

Figura 10 – Esquema do sistema experimental (A) equipamento de *Jar Test*; (B) reservatório com água decantada; (C) bomba peristáltica; (D) Filtro de Laboratório de Areia (FLA); (E) Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG); (F) erlenmeyer para coleta.



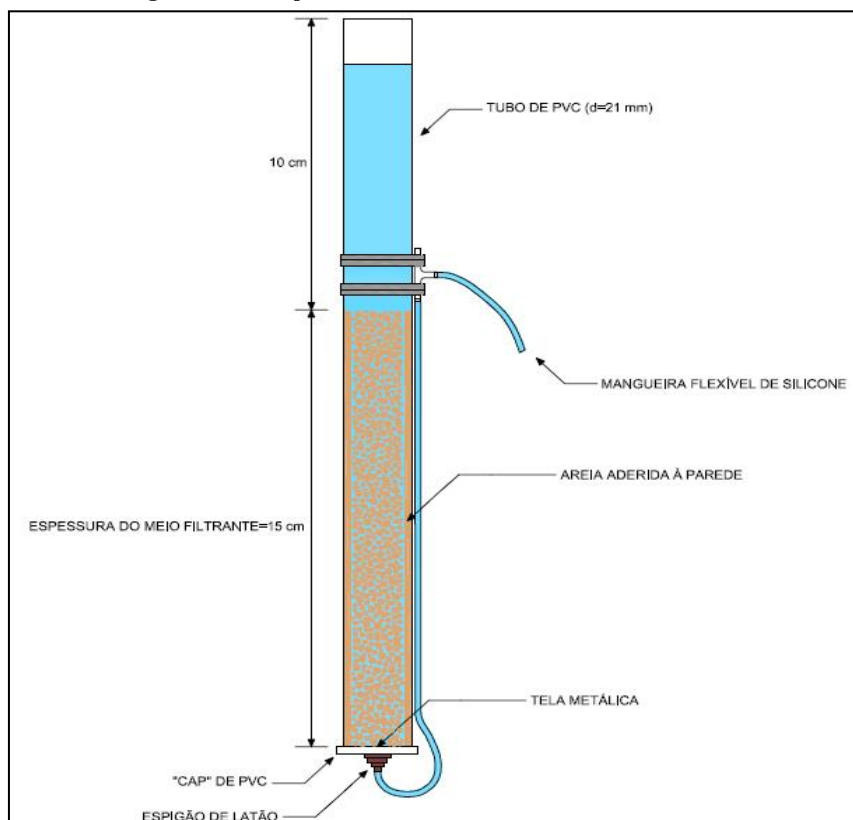
4.6.1 Filtro de Laboratório de Areia (FLA)

O filtro de laboratório de areia foi confeccionado com tubo de PVC de 21 mm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento. O meio filtrante foi constituído por uma coluna de 15 cm de areia usada na construção civil de granulometria média, lavada, aderida na parede interna do tubo, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante a filtração. A areia foi peneirada usando peneiras de números 40 e 30, selecionando-se tamanhos dos grãos entre 0,42 a 0,60 mm.

O sistema de filtração operava com vazão de $1,44 \text{ L.h}^{-1}$, o que corresponde a uma taxa de filtração de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. A retrolavagem do FLA era realizada a cada meia hora antes de transbordar (perda de carga de 20%), com água de torneira e em seguida era lavado com água destilada para retirada do cloro residual com o objetivo de evitar interferências (do cloro residual) na coluna de carvão ativado granular. A cota de saída de água filtrada foi

posicionada aproximadamente a 1 cm acima do topo da camada do meio filtrante, como mostra a Figura 11, a fim de se evitar pressão negativa durante a filtração.

Figura 11 – Esquema do Filtro de laboratório de areia – FLA.



4.6.2 Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG)

O carvão ativado granular utilizado foi adquirido na empresa Carbonmar Com. e Ind. de carvão ativado Ltda, na Bahia, que usa como matéria prima casca de coco do dendê. A granulometria do CAG era de 12 x 40 mesh (0,42 – 1,40 mm).

A caracterização do CAG foi realizada no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). As técnicas usadas foram PCZ e BET. Os resultados pH_{pzc}, densidade (g.cm⁻³), superfície específica BET (m².g⁻¹), volume de microporos (cm³.g⁻¹), área de microporos (m².g⁻¹), tamanho médio dos microporos (Å), volume total de poros (cm³.g⁻¹), diâmetro máximo dos poros (Å) e diâmetro médio dos poros (Å). A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

(FTIR) foi realizada para verificar os grupos funcionais e o gráfico de pH_{pcz} do carvão ativado granular.

A coluna de CAG foi montada de forma semelhante ao filtro de areia. Foi confeccionada em tubo de PVC com diâmetro interno de 21 mm e comprimento de 25 cm. A altura do meio filtrante era de 15 cm e o ponto de coleta de saída de água encontrava-se a 1 cm de distância do meio filtrante e vazão de 1,44 L.h⁻¹.

O CAG foi lavado com água deionizada várias vezes para remoção das impurezas e foi mantido em estufa a 110°C. Antes do uso foi resfriado em dessecador, evitando-se umidade. Um volume de CAG equivalente à massa necessária para encher a coluna até a altura de 15 cm foi pesado e em seguida transferido para um erlenmeyer de 500 mL, no qual foi adicionada água deionizada até cobrir completamente o CAG. A seguir a mistura foi fervida durante 10 minutos para eliminar as impurezas voláteis. Após resfriar até temperatura ambiente, o CAG foi transferido para a coluna com o cuidado de sempre deixá-lo submerso em água conforme recomenda as normas da ASTM D.6586-03 e D.3922-89. As características do CAG e da coluna de CAG utilizadas no sistema experimental estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características do CAG e da CCAG utilizada no sistema experimental.

Parâmetros	CCAG
Granulometria (mm)	1,40 – 0,42
Volume da coluna (mL)	52,0
Massa (g)	30,1
Altura (cm)	15,0
Volume de vazão da coluna (mL)	23,3
Tempo de contato teórico (s)	58

4.7 PARÂMETROS DE CONTROLE ANALISADOS

Os parâmetros de controle a serem analisados durante os experimentos foram: pH, temperatura, turbidez, cor aparente (APHA, 2005), contagem de células de *Microcystis aeruginosa* (UTHERMÖHL, 1958) e concentração de MC–LR extracelular realizada por imunoenensaio ELISA.

4.8 QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO EXTRACELULAR DE MC-LR

As análises de MC-LR foram realizadas no Laboratório de Limnologia do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde (CCBS), no Complexo Integrado de Pesquisa Três Marias da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Para quantificação da fração extracelular de MC-LR das amostras, inicialmente a mesma foi filtrada através de filtro de microfibras de vidro com porosidade de 0,45µm para separar a fase aquosa das células e, portanto, separar a toxina extracelular da fração intracelular, visto que fica retida no filtro, enquanto a fração extracelular passa com a água filtrada e essa fração é a que será testada. As análises foram realizadas na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG).

A quantificação de MC-LR extracelular foi realizada por imunoensaio (ELISA- (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) de placas da *Beacon Analytical Systems Inc.* Esse método foi escolhido por ser reconhecido como um método confiável de detecção de microcistinas, e de baixo limite de detecção determinado pelo fabricante (de 0,16 µg.L⁻¹), além de ser de execução relativamente fácil. O *kit* ELISA consiste de uma placa contendo 96 poços e os reagentes necessários para a execução da análise. Cada poço está sensibilizado com anticorpos específicos para microcistina LR (AcM8H5c) que ficam aderidos às paredes destes; esses anticorpos são ativados com a solução diluente do kit. Ao adicionar a amostra as moléculas de microcistina-LR, se presentes na água, se ligarão aos anticorpos, logo se adiciona um conjugado formado por microcistina-LR ligada a uma enzima marcada, que reage com os anticorpos dos poços que ficaram livres, ou seja, que não se ligaram à microcistina-LR da amostra; após lavagem dos poços se adiciona o substrato que desenvolverá uma nova cor ligando-se à enzima. Simultaneamente se testa um controle negativo incluído no kit. Para finalizar a reação se incorpora a “stop solution”. Quanto mais intensa a cor menor será a concentração de microcistina-LR. A leitura da absorbância foi efetuada em leitora de placa TP-Reader (Thermo Plate).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante as etapas experimentais da pesquisa. Primeiro são apresentados os dados relativos à construção dos diagramas de coagulação e avaliação da remoção de células de *Microcystis aeruginosa* na água decantada. Em seguida, os resultados obtidos com o efluente da filtração em areia seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular, quando se avaliou a remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR extracelular.

A Tabela 7 mostra os resultados da caracterização da água bruta de Acauã (AB) e da água de estudo (AE).

Tabela 7 – Caracterização da água bruta do açude de Acauã e da água de estudo utilizada nos ensaios de coagulação.

Parâmetros	AB*	AE**
pH	7,6	7,7
Temperatura (°C)	ND***	24
Dureza total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	233	250
Cor aparente (uH)	85	132
Turbidez (uT)	5	8
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	90	89
Clorofila- <i>a</i> (µg.L ⁻¹)	8	42
<i>Microcystis aeruginosa</i> (cel.mL ⁻¹)	6,72E+03	1,22E+05

*AB água bruta de Acauã.

** AE água de estudo (água de Acauã inoculada com células de *M. aeruginosa*).

*** ND não determinado.

Pode-se observar na Tabela 7 que na água de estudo os parâmetros turbidez, cor aparente, clorofila-*a* e concentração de células aumentaram de forma significativa quando comparados com os da água bruta de Acauã. Essa variação já era esperada uma vez que foram adicionadas células de *M. aeruginosa* na concentração de 1:100.

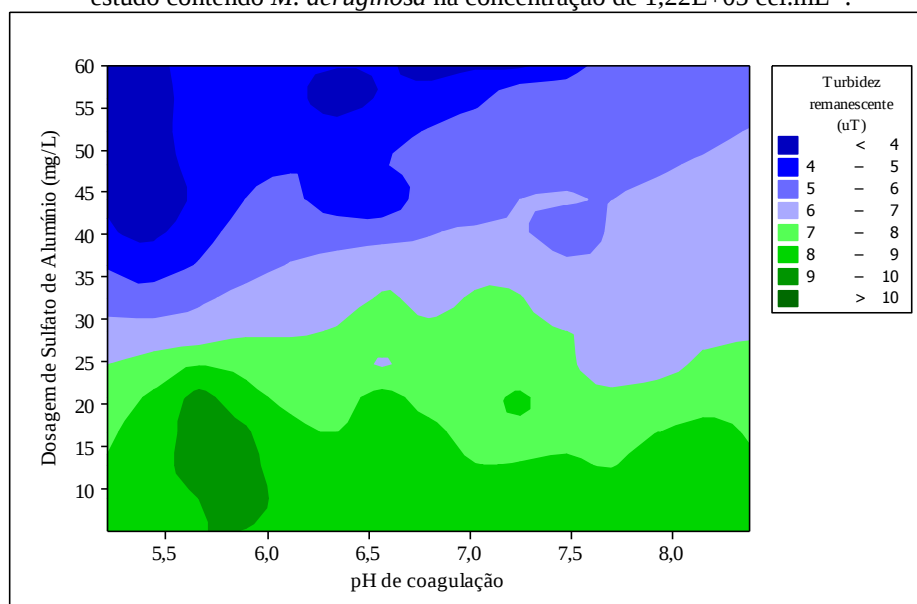
5.1 ETAPA I. DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Os diagramas de coagulação representativos dos ensaios realizados com água de estudo contendo $1,22\text{E}+05 \text{ cel.mL}^{-1}$ de *Microcystis aeruginosa* (Tabela 7) estão apresentados nas Figuras 12 e 13. Foram construídos a partir de valores de turbidez e cor aparente remanescentes da água de estudo após os processos de coagulação, floculação e sedimentação.

Na elaboração do diagrama 1 (Figura 12) foi observado que nos processos de coagulação, floculação e sedimentação é produzida água com turbidez remanescente menor que 4 uT para o pH de 5,5 com dosagens de 40 a 60 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio, sendo possível identificar outra região para esse valor de turbidez remanescente para o pH de 6,5 e dosagem de 60 mg.L^{-1} . Já para o pH de 7,0, próximo ao da água natural de Acauã, os valores de turbidez remanescente foram entre 4 e 5 uT para 55 e 60 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.

Os melhores resultados para turbidez remanescente foram obtidos em doses entre 40 a 60 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio para os valores de pH de 5,5. Pode-se observar no diagrama 1 que dosagens inferior a 25 mg.L^{-1} para os valores de pH na faixa de 5,5 a 8,0 resultam em maiores valores de turbidez remanescente.

Figura 12 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio em função da turbidez remanescente para água de estudo contendo *M. aeruginosa* na concentração de $1,22\text{E}+05 \text{ cel.mL}^{-1}$.

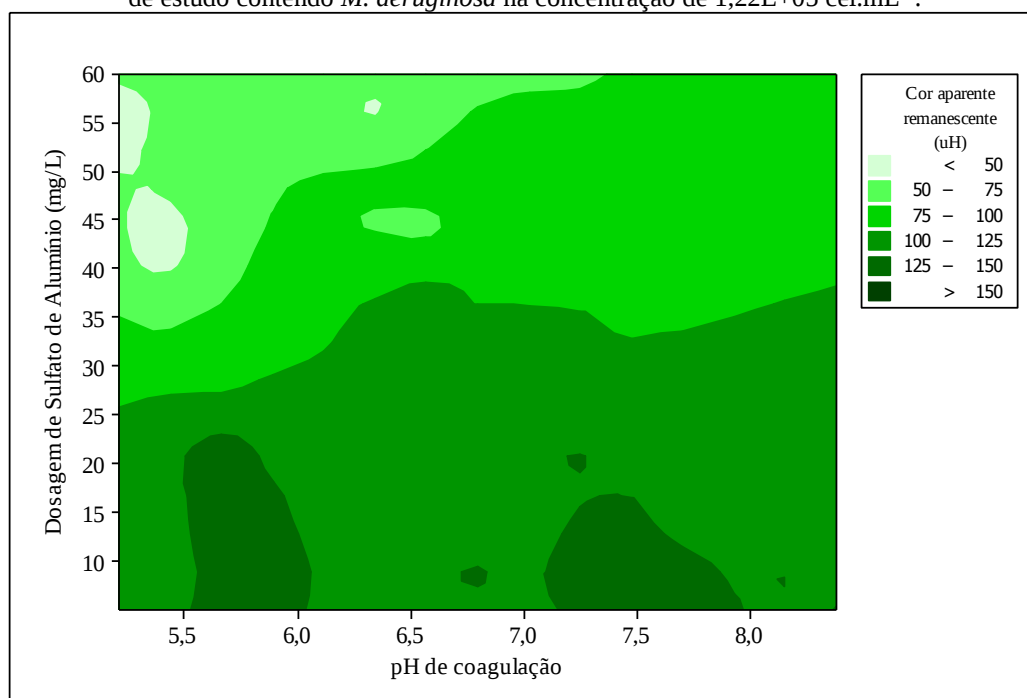


Trabalho realizado por Santiago (2008) envolveu a remoção de células de *Microcystis protocystis* inoculada em água destilada na concentração de 10^5 cel.mL⁻¹, por processo de sedimentação. Obteve valores de turbidez remanescente abaixo de 1 uT com dosagens de sulfato de alumínio entre 25 mg.L⁻¹ e 40 mg.L⁻¹ para a faixa de pH de 6,5 e 7,5 usando TAS de 7,2 m³.m². dia⁻¹.

Pela observação dos diagramas 1 e 2 (Figuras 12 e 13) verifica-se que as regiões para as dosagens de 40 a 60 mg.L⁻¹ onde o pH está próximo a 5,5 resultaram em valores baixos de turbidez e cor aparente remanescentes, menor que 4 uT e 50 uH respectivamente.

No diagrama 2 (Figura 13) é possível identificar valores de cor aparente remanescente menor que 50 uH em diferentes regiões no pH de 5,5 para dosagem de 40 a 55 mg.L⁻¹. Pode-se observar que esses valores corroboram com os dados de turbidez remanescente obtidos no diagrama 1 (Figura 12). Para a faixa de pH entre 5,5 a 7,0 obteve-se valores de cor aparente remanescente menor que 75 uH. Dosagens entre 40 a 60 mg.L⁻¹ resultaram em valores de cor aparente remanescente entre 50 e 75 uH. Dosagem inferior a 35 mg.L⁻¹ para pH na faixa de 5,5 a 8,0 resultam em maiores valores de cor aparente remanescente. O percentual de remoção da cor aparente foi de 70 a 73% para dosagens entre 45 e 55 mg.L⁻¹ do coagulante e pH de coagulação de 5,5 respectivamente.

Figura 13 – Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio em função da cor aparente remanescente pra água de estudo contendo *M. aeruginosa* na concentração de $1,22E+05$ cel.mL⁻¹.



5.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *Microcystis aeruginosa* POR SEDIMENTAÇÃO

Foram repetidos os melhores resultados obtidos no diagrama 1 (Figura 12) incluindo contagem de células de *Microcystis aeruginosa*, com o objetivo de averiguar a remoção de células. Para isto foram realizados ensaios em triplicata para cada dosagem de sulfato de alumínio e pH de coagulação escolhido, totalizando 21 ensaios. Na Tabela 8 se apresenta a caracterização da água de estudo utilizada na repetição dos ensaios com as melhores dosagens.

Tabela 8 – Caracterização da água de estudo – AE (água bruta de Acauã + inóculo de cultura de *M. aeruginosa*) utilizada nos ensaios de coagulação para repetição das melhores dosagens.

PARÂMETROS	AE
pH	7,8
Temperatura (°C)	24
Dureza total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	233
Cor aparente (uH)	129
Turbidez (uT)	9
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	90
Clorofila- <i>a</i> µg.L ⁻¹	31
<i>Microcystis aeruginosa</i> (cel.mL ⁻¹)	1,12E+05

Pode-se observar na Tabela 8 que os parâmetros analisados na AE para a repetição das melhores dosagens não apresentaram variações significativas quando comparados com os da AE utilizados para construção dos diagramas de coagulação, conforme mostra a Tabela 7.

A Tabela 9 mostra os resultados médios das repetições das melhores dosagens para pH, turbidez e cor aparente remanescentes e quantificação de células de *M. aeruginosa* na água decantada. As tendências observadas anteriormente nos diagramas de coagulação 1 e 2 se repetiram.

Tabela 9 – Melhores dosagens do sulfato de alumínio, pH de coagulação turbidez e cor aparente remanescentes e concentração de células de *M. aeruginosa* na água decantada.

Dosagem de sulfato de alumínio (mg.L ⁻¹)	pH coagulação	Turbidez remanescente (uT)	Cor aparente remanescente (uH)	<i>M. aeruginosa</i> * (cel.mL ⁻¹)	% de remoção de <i>M. aeruginosa</i>
40	7,5	4,5	80	7,23E+04	35
45	5,5	1,8	33	1,78E+04	84
	6,5	2,9	55	2,60E+04	73
55	5,5	1,8	35	1,08E+04	90
	6,5	2,5	51	2,39E+04	79
60	7,0	2,6	54	2,70E+04	76
	7,5	3,5	72	7,21E+04	36

De acordo com Kawamura (2000) o processo de sedimentação deve fornecer água decantada com turbidez menor que 2 uT para não sobrecarregar a unidade subsequente do sistema de tratamento. Dos resultados apresentados na Tabela 9, apenas as dosagens de 45 e 55 mg.L⁻¹ para pH de coagulação de 5,5, apresentaram valores residuais de turbidez na água decantada compatíveis com o sugerido pelo autor citado.

Houve resultados de até 90% de remoção de turbidez no pH 5,5 para dosagens de 45 a 55 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio mas, os valores remanescentes ainda evidenciam concentração significativa de células de *M. aeruginosa* (1,78E+04 e 1,08E+04, respectivamente), que pode causar obstrução dos filtros de areia, resultando em carreiras de filtração mais curtas e consequentemente diminuição da vazão.

Os valores de turbidez, cor aparente remanescentes e concentração de células de *M. aeruginosa* para dosagens de 40 e 60 mg.L⁻¹ e pH de 7,5, que é próximo da água natural de Acauã, foram os que apresentaram menores valores com remoção de células, de 35%. Entretanto, no pH de 7,0 para 60 mg.L⁻¹ o processo de sedimentação mostrou-se eficiente, tendo resultado em 76% de remoção de células. Teixeira e Rosa (2006) avaliaram a eficiência de remoção de células intactas de *M. aeruginosa* na concentração de 10⁵ cel.mL⁻¹ pela sedimentação em escala de bancada, com o sulfato de alumínio. Os autores relataram eficiências de remoção de 95% de remoção das células para 15 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio.

Sun et al. (2012), avaliaram a remoção de *Microcystis aeruginosa* na concentração de aproximadamente 2,00E+06 cel.mL⁻¹, por processos de coagulação e sedimentação na água natural após filtração em membrada de 0,45 µm. Os autores relataram remoção de 100% das

células após 30 min de sedimentação para dosagem de 15 mg.L^{-1} do coagulante cloreto de alumínio (AlCl_3).

Dentre os valores de pH de coagulação avaliados no presente trabalho, o valor de 5,5 parece ser o mais eficiente porque além de remover turbidez e cor aparente também removeu satisfatoriamente as células de *M. aeruginosa*. Entretanto, há dificuldades de caráter prático nas ETAs ao se trabalhar com esses valores baixos de pH de coagulação devido a adição de ácidos o que tende a encarecer o tratamento.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

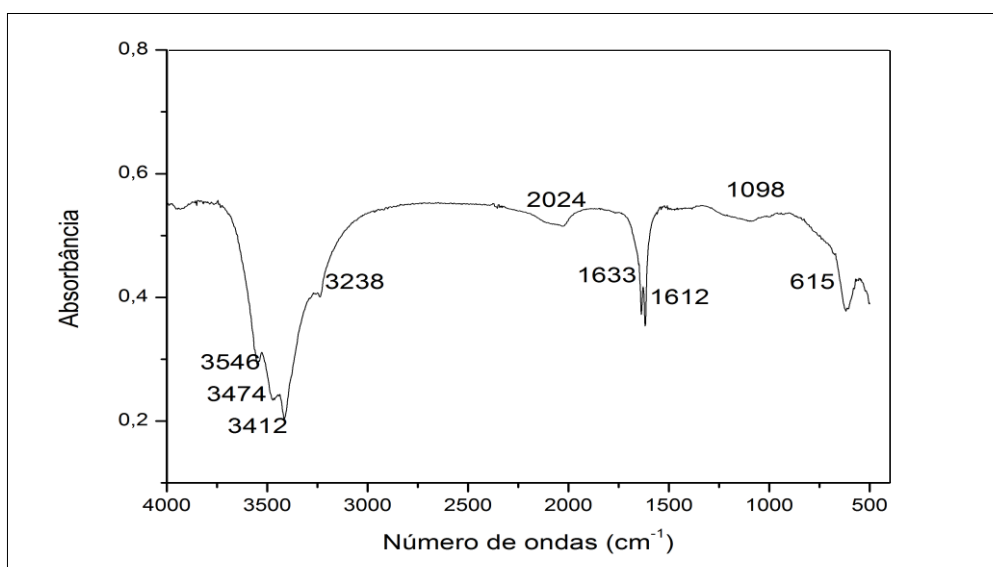
A adsorção por carvão ativado ocorre de forma eficiente quanto maior a área da superfície específica do carvão. A Tabela 10 mostra a caracterização do CAG em estudo. O carvão avaliado apresentou valor de superfície específica de $374.036 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, inferior aos valores encontrados nos carvões ativados, geralmente, de 500 e $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, usados no tratamento de água (BAÇAOUI et al., 2001).

O diâmetro médio dos poros do carvão ativado foi inferior a $20 \text{ \AA}$, o que classifica o carvão com maior número de mesoporos. Como o comprimento máximo possível da MC-LR em qualquer ângulo é de $29 \text{ \AA}$ e o menor de $14 \text{ \AA}$, é provável que a MC-LR apresente dificuldade em penetrar nos microporos do carvão em estudo. De acordo com PENDLETON et al. 2001, a capacidade máxima de adsorção para MC-LR ocorre eficientemente através dos carvões ativados com mesoporosidade bem desenvolvida.

Tabela 10 – Caracterização do CAG

ESPECIFICAÇÕES	VALOR
Granulometria (mm)	0,42 a 1,40
pH _{pcz}	9,58
Densidade (g.cm ⁻³)	1,607
Superfície Específica BET (m ² .g ⁻¹)	374,036
Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,209
Área de Microporos (m ² .g ⁻¹)	587,930
Tamanho médio dos Microporos (Å)	14,202
Volume Total de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,225
Diâmetro Máximo dos Poros (Å)	754,0
Diâmetro Médio dos Poros (Å)	18,22

Os grupos químicos funcionais presentes no carvão ativado granular foram detectados pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 14). Trata-se de um método espectro analítico. Cada grupo químico origina várias bandas com diferentes tipos de vibrações originando diferentes comprimentos de onda, ou seja, cada banda inclui vários grupos funcionais. Os grupos químicos funcionais e os tipos de vibrações observadas para o CAG avaliado apresentam-se na Tabela 11.

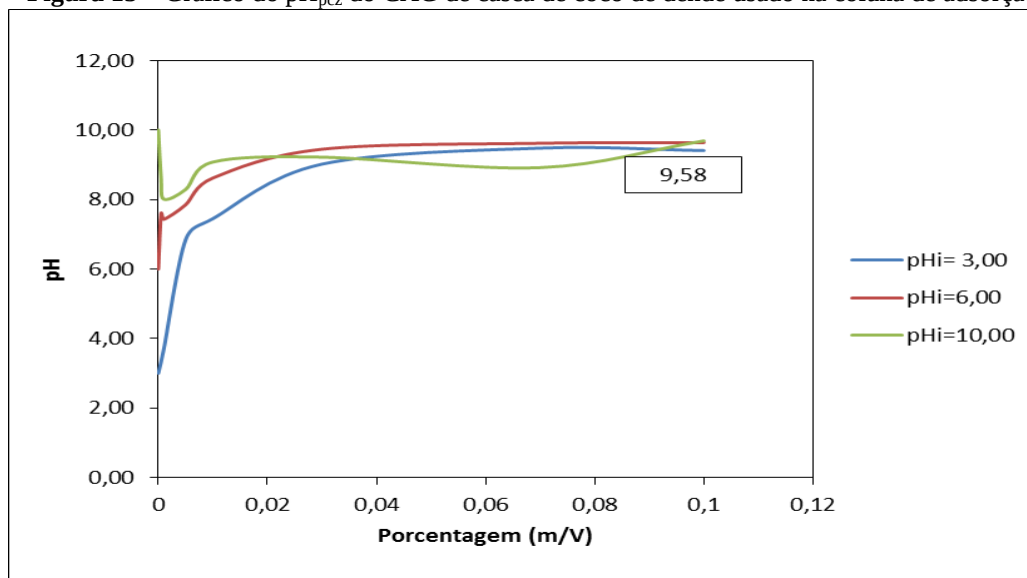
Figura 14 – Espectro de Infravermelho (FTIR) do CAG de casca de coco de dendê usado na coluna de adsorção.

A Tabela 11 mostra as bandas e tipos de vibrações com os respectivos grupos químicos funcionais, detectados por espectroscopia FTIR, para o CAG.

Tabela 11 – Bandas e tipos de vibrações detectadas por FTIR para o CAG.

Bandas de vibração (cm^{-1})	Tipo de vibração
3546	Estiramento vibracional phenol O-H
3474	Estiramento vibracional fraco 3500-3400 em n-heterocíclico Ex: Pyridine - Pyrrole ou Estiramento de Amida $-\text{CONH}_2$ primaria livre
3412	
3238	Estiramento vibracional $\equiv \text{C} - \text{H}$
2024	Estiramento de alcinos terminais
1633	Vibração de CH_2 no plano em $\text{R} - \text{NH}_2$
1612	
1098	Estiramento vibracional $\text{C} - \text{OH}$
615	Estiramento fora do plano $\text{N} - \text{CH}_2$

A Figura 15 mostra o pH_{pcz} do carvão ativado de casca de coco de dendê. Observa-se que o pH_{pcz} foi maior que 9, superior ao pH da água afluenta (média de 7,4) à coluna de carvão. Esse valor de pH_{pcz} indica que a sua superfície do CAG pode apresentar carga positiva, que favorece a formação de forças eletrostáticas. Em solução alcalina (pH 6,0 a 8,5) a molécula de MC-LR apresenta-se carregada negativamente (Ho et al. (2011).

Figura 15 – Gráfico do pH_{pcz} do CAG de casca de coco de dendê usado na coluna de adsorção.

5.4 ETAPA II. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO, FILTRAÇÃO EM AREIA SEGUIDA DE COLUNA DE CAG PARA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *Microcystis aeruginosa* E DE MC-LR.

Na etapa II escolheu-se a dosagem ótima de sulfato de alumínio e pH de coagulação para a realização dos ensaios de bancada com o objetivo de produzir água decantada. Esta foi bombeada para um Filtro de Laboratório de Areia (FLA) seguido de uma coluna de carvão ativado granular (CCAG). A dose ótima de coagulante foi de 45 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,5. Essa dose corresponde à turbidez e cor aparente remanescentes de 2,9 uT e 55 uH respectivamente. A água decantada apresentou concentração média de células de *M. aeruginosa* de 2,89E+04 cel.mL⁻¹, que corresponde à remoção de 73%. Esses valores são semelhantes aos obtidos para dosagem de 60 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio no pH de 7,0. No entanto, optou-se por utilizar a menor dosagem de sulfato de alumínio para produção de água decantada devido à menor produção de lodo.

Na Tabela 12 se mostra os parâmetros de controle (média, desvio padrão e coeficiente de variação) para água de estudo (AE) inoculada com cultura de *M. aeruginosa*, até a concentração de 10⁵ cel.mL⁻¹.

Tabela 12 – Água de Estudo – AE (água bruta de Acauã + inóculo de cultura de *M. aeruginosa* = 10⁵ cel.mL⁻¹).

Amostras	<i>Microcystis aeruginosa</i> (cel.mL ⁻¹)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	pH	Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	MC-LR µg.L ⁻¹
AE1	1,17E+05	6,4	104	7,6	87	0,22
AE 2	1,06E+05	7,8	107	7,8	90	0,17
AE3	1,74E+05	7,7	125	7,8	88	0,33
AE4	1,03E+05	8,3	107	7,7	89	0,18
AE5	1,34E+05	8,2	118	7,6	90	0,26
AE 6	1,78E+05	6,4	118	7,6	90	0,10
MÉDIA	1,35E+05	7,4	113	7,7	89	0,21
DESVIO – PADRÃO	3,59E+04	0,86	8,33	0,10	1,26	0,08
CV p*(%)	26	11	7,4	1,3	1,4	38

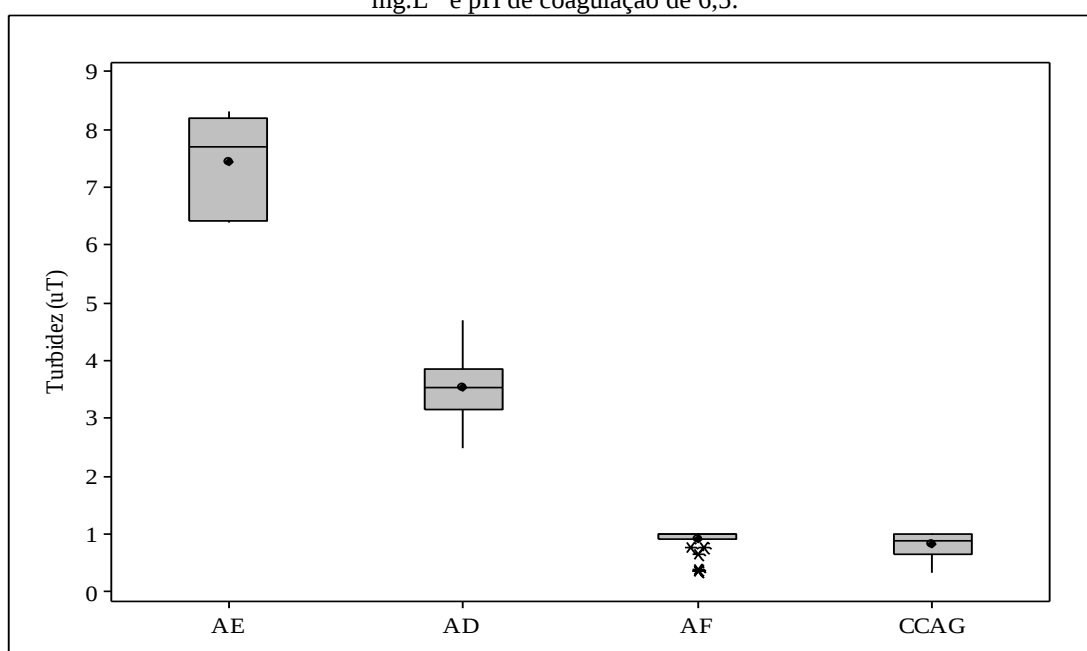
*razão entre o desvio padrão e a média.

Conforme se mostra na Tabela 12 os valores dos parâmetros analisados não apresentaram variações significativas. O desvio padrão e o coeficiente de variação de Pearson (CV p) mostram que o conjunto de dados obtidos foi homogêneo. No entanto, observa-se que

dentre as seis amostras de água de estudo (AE) analisadas para MC-LR, a amostra AE6 apresentou concentração abaixo do limite de detecção do método ($0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$). Para a água de estudo (AE) a concentração média de MC-LR foi de $0,21 \mu\text{g.L}^{-1}$, desvio padrão de 0,08 e coeficiente de variação de Pearson (CVp) de 38%.

A Figura 16 corresponde ao gráfico *Box Plot* para turbidez na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG).

Figura 16 – *Box Plot* da turbidez na água de estudo (AE), na água decantada (AD) na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento. Dosagem de sulfato de alumínio 45 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 6,5.



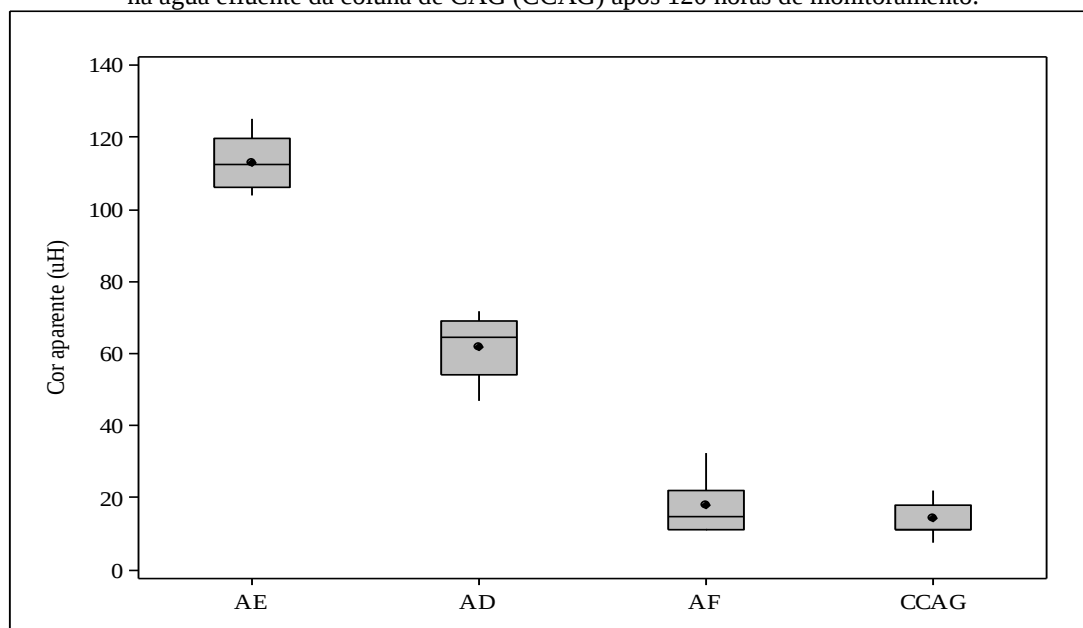
O valor médio de turbidez na água de estudo (AE) foi de 7,4 uT. Após o processo de coagulação, floculação e sedimentação, esse valor reduziu para 3,5 uT (AD). O percentual de remoção foi de 53% para dosagem de 45 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 6,5.

Após 120 horas (37 coletas) de funcionamento do FLA o valor médio de turbidez na água filtrada foi de 0,91 uT, que corresponde a 74% de remoção. O efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG) se comportou de maneira semelhante à água filtrada. O valor de turbidez foi levemente inferior, de 0,82 uT. Esse comportamento era esperado uma vez que a aplicação do CCAG no tratamento de água funciona como adsorção de compostos orgânicos produzidos por microrganismos e não para remoção de partículas em suspensão. Os valores médios menor que 1,0 uT (Figura 16) obtidos para turbidez na água filtrada e na coluna de

carvão ativado estão acima do limite exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde que estabelece valor máximo de turbidez $\leq 0,5$ uT após filtração rápida (BRASIL, 2011).

A Figura 17 mostra o gráfico *Box Plot* para cor aparente na água de estudo (AE), na água decantada (AD) e na água efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG).

Figura 17 – *Box Plot* da cor aparente na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.

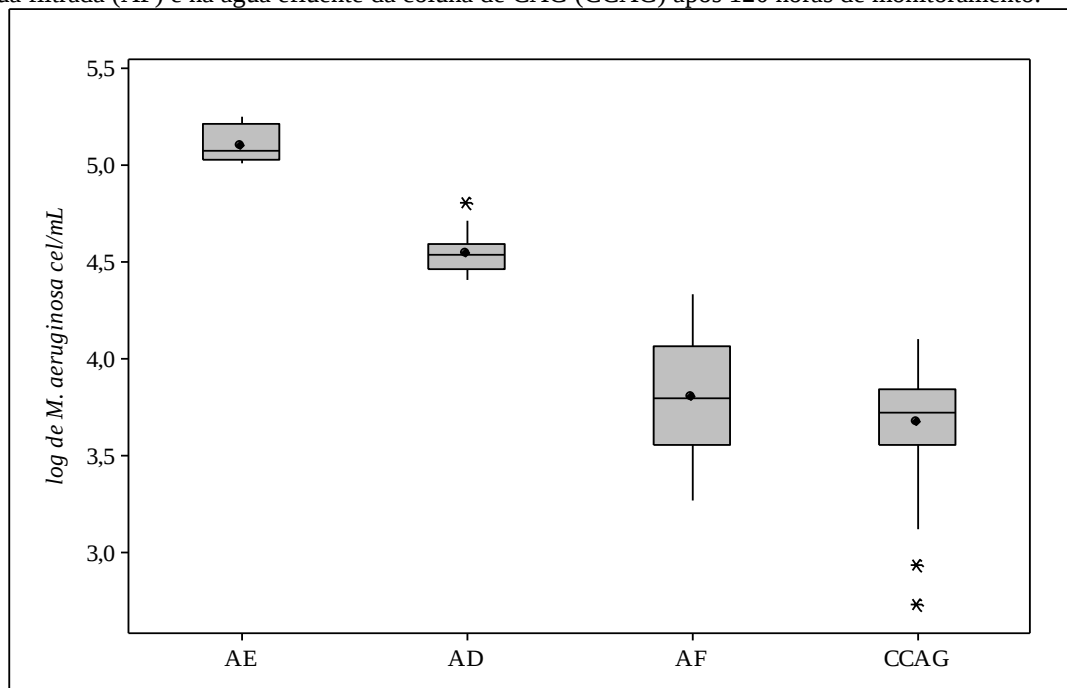


A água de estudo apresentou valor médio de cor aparente de 113 uH. Durante o monitoramento do sistema, de 120 horas, esse valor após 20 minutos de sedimentação reduziu-se para 62 uH, obtendo redução de cor aparente de 45% na água decantada. Pode-se observar na Figura 17 que os valores médios de cor aparente remanescente na água filtrada e na água efluente da CCAG foram abaixo de 18 uH, o percentual final de remoção foi entre 84% e 88% respectivamente, valores que podem ser considerados altos, mas deve-se considerar que a maior parte das partículas que conferem cor aparente à água filtrada e na água efluente da CCAG é composta por células de *M. aeruginosa* que não foram removidas eficientemente ao longo do tratamento.

Observa-se na Figura 17 que os valores médios obtidos para cor aparente remanescente na água filtrada e na água efluente da CCAG foram de 18 uH e 14 uH respectivamente. De acordo com a portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que estabelece padrões de potabilidade, o valor máximo permitido é de 15 uH (BRASIL, 2011).

A Figura 18 mostra os resultados do log de células de *M. aeruginosa* na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG).

Figura 18 – Box Plot do log de células de *M. aeruginosa* na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.

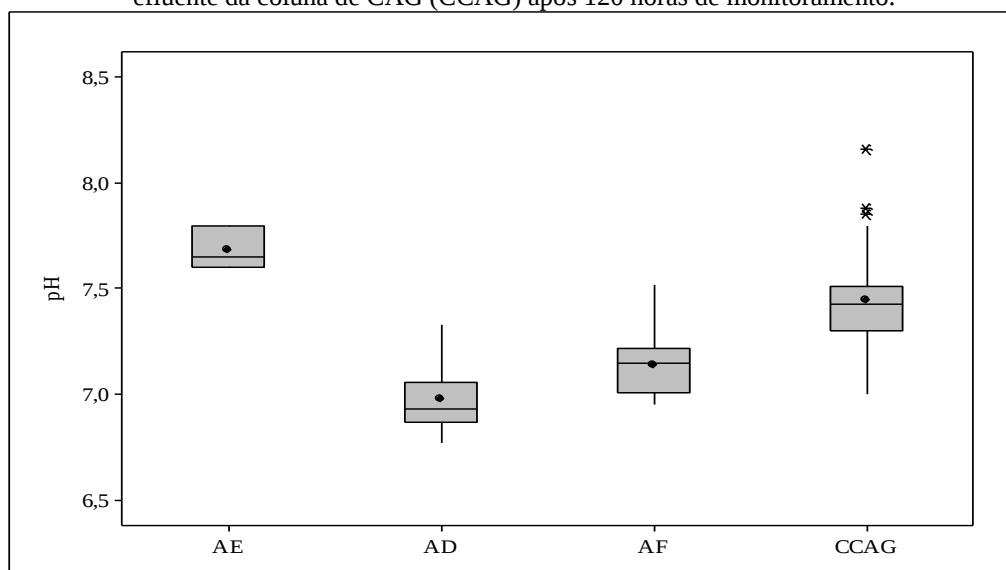


Na Figura 18 observa-se que o valor médio da concentração de células de *M. aeruginosa* na água de estudo foi de 5,0 log cel.mL⁻¹. Após a sedimentação de 20 min reduziu-se para 4,5 log cel.mL⁻¹. A água filtrada e a água efluente da CCAG tiveram 3,8 e 3,6 log cel.mL⁻¹ respectivamente. Esses valores correspondem ao percentual de remoção de 94 e 96% respectivamente.

Dentre as tecnologias usadas para remoção de algas e cianobactérias na água de reservatórios destinados ao abastecimento público encontram-se a filtração direta, a dupla filtração e a filtração lenta. Esta última é a mais indicada na literatura, por ser uma das tecnologias mais apropriadas para remoção de células viáveis de cianobactérias como também de cianotoxinas. Além disso, é uma tecnologia bastante adequada à realidade de pequenas e médias comunidades pela facilidade de construção, manejo e baixo custo de operação. Entretanto, a rápida colmatação do meio filtrante exige limpezas frequentes (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). Kuroda (2006), estudando a remoção de células de *Microcystis* spp, em sistema de dupla filtração constatou remoção superior a 99% de células. Entretanto, no presente trabalho a remoção de células de *M. aeruginosa* na água filtrada foi de 94%, esse valor representa uma concentração de 3,8 log de cel.mL⁻¹.

Observa-se na Figura 19, a seguir, o gráfico *Box Plot* para pH na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de carvão ativado granular (CCAG).

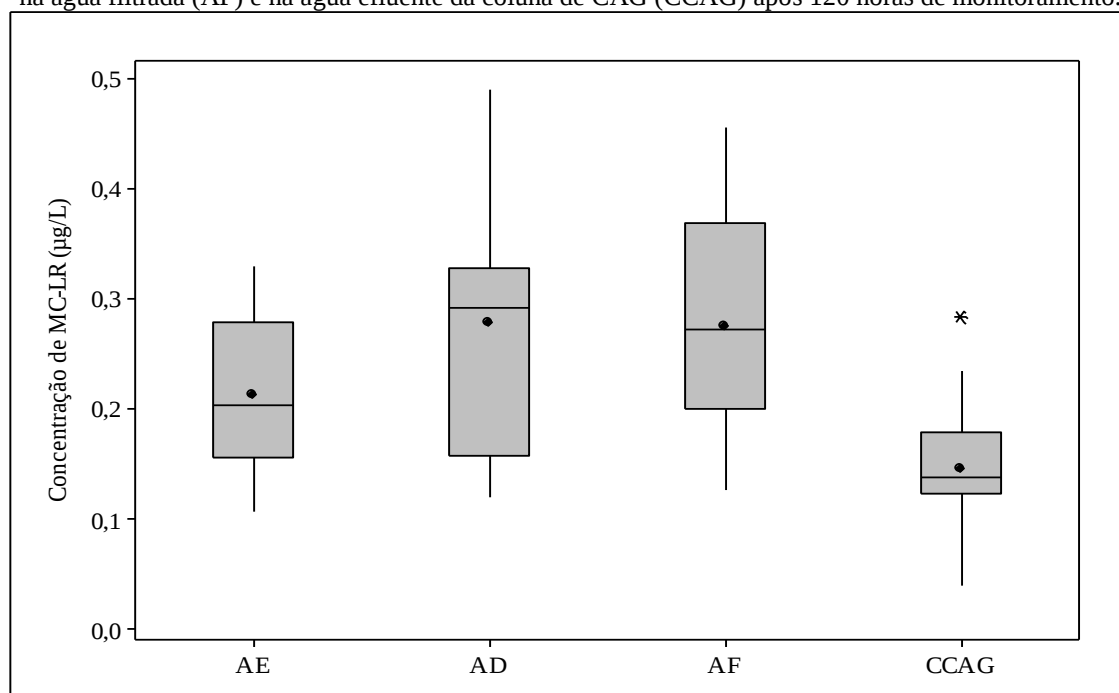
Figura 19 – *Box Plot* do pH da água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.



O valor médio do pH da água de estudo foi de 7,7. Seu pH inicial foi reduzido para aproximadamente 6,7 após ajuste com HCl 0,1N. Após o tratamento por coagulação, floculação e sedimentação o pH da água decantada foi de 6,5, atingindo o valor desejado de coagulação. No entanto, na água decantada (AD), quando armazenada no balde do qual se alimentava o FLA, ocorria aumento do pH de 6,5 para 7,0 essa variação pode ter ocorrido devido à liberação de CO₂. A seguir se observou variação de pH de 0,5 unidades desde a água filtrada (AF) para a água efluente da CCAG, que apresentou valores médios de 7,1 e 7,4 respectivamente.

Na Figura 20 se apresenta o gráfico *Box Plot* das concentrações de MC–LR extracelular na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) após 120 horas de monitoramento do sistema experimental.

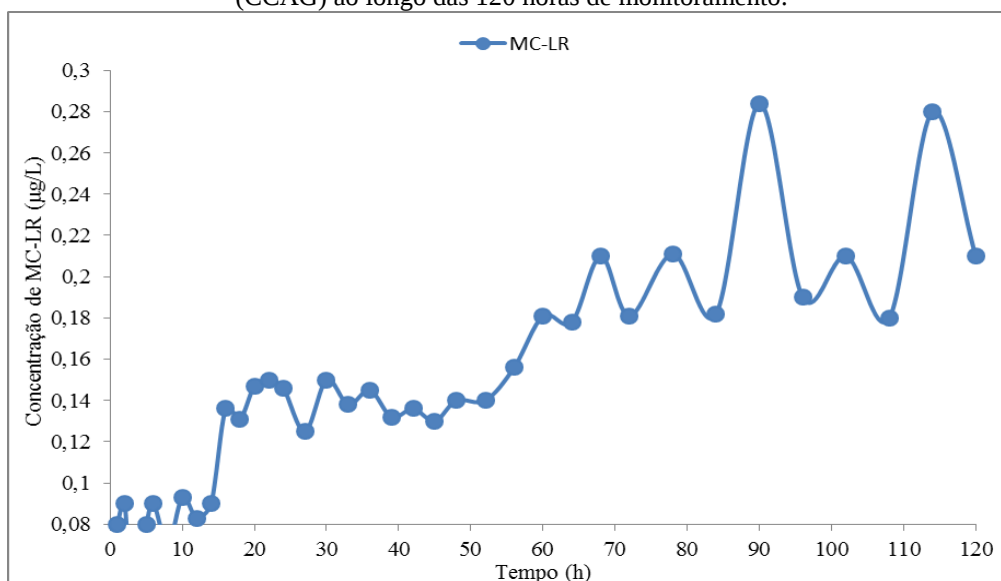
Figura 20 – Box Plot da concentração de MC–LR extracelular na água de estudo (AE), na água decantada (AD), na água filtrada (AF) e na água efluente da coluna de CAG (CCAG) após 120 horas de monitoramento.



A água de estudo apresentou concentração média de $0,21 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC–LR. A Figura 18 mostra que AD e AF tiveram em média, de $0,28 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC–LR, sugerindo que houve ruptura celular com liberação de MC–LR de $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ e uma concentração remanescente em média de $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG). Esse resultado estaria indicando que grande parte da MC–LR extracelular foi adsorvida pela CCAG. O valor médio da MC–LR extracelular remanescente de $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ é inferior ao limite de detecção do fabricante do kit Elisa ($0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$). De forma semelhante, é importante observar que a diferença de $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC–LR entre a AD e AF pode ter origem na variação de leitura do próprio método.

Na Figura 21 mostra a evolução da concentração de MC–LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) durante o monitoramento de 120 horas.

Figura 21 – Concentração de MC-LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) ao longo das 120 horas de monitoramento.



Verifica-se um aumento gradual das concentrações remanescentes de MC-LR após passagem pela CCAG: nas primeiras 10 horas as concentrações eram da ordem de $0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ e aumentaram para valores médios de $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ até as 60 horas de filtração contínua. Esses valores ficaram abaixo do limite de detecção do método ($0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$). Após as 60 horas se mantiveram em torno de $0,20 \mu\text{g.L}^{-1}$ até o final do experimento. Pode-se considerar que os dois pontos próximos a $0,28 \mu\text{g.L}^{-1}$ são *outliers*, ou seja, valores extremos não representativos. Observa-se que os valores médios detectados são bastante baixos e podem estar influenciados pela sensibilidade do método.

A otimização das condições de coagulação para remover células intactas de cianobactérias é fundamental no tratamento de água. Sun et al. (2012), estudaram a remoção de células intactas de *M. aeruginosa* por coagulação, floculação e sedimentação usando sulfato de alumínio, e tiveram bons resultados. Drikas et al. (2001), usando a mesma tecnologia constataram que as células foram removidas sem destruir a integridade da membrana. Entretanto, nesse trabalho possivelmente ocorreu liberação de MC-LR extracelular na água decantada e filtrada. Após as 60 horas de monitoramento a concentração de MC-LR na água efluente da CCAG variou de $0,18$ a $0,28 \mu\text{g.L}^{-1}$. Esses valores ficaram abaixo do valor máximo permitido pela portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para microcistinas.

6 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos no presente trabalho, desenvolvido para avaliar a remoção de células de *M. aeruginosa* após coagulação (com sulfato de alumínio), floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular utilizando-se água natural com adição de células de *M. aeruginosa* cultivadas em laboratório pode-se delinear as seguintes conclusões:

- A coagulação, floculação e sedimentação mostraram-se eficientes na remoção de células de *M. aeruginosa* para dosagem de sulfato de alumínio superior a 45 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 5,5. Os valores máximos de remoção foram de 84 e 90% para dosagens entre 45 e 55 mg.L⁻¹ do coagulante respectivamente.
- O pH de coagulação é de fundamental importância no processo de coagulação. Nas dosagens de 40 e 60 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e pH de 7,5 o percentual de remoção de células de *M. aeruginosa* foi de 35%. Essas dosagens de coagulante para esse pH também resultaram em maiores valores de turbidez e cor aparente remanescentes, não sendo, portanto, recomendáveis para aplicação na água estudada.
- A água filtrada e a água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular durante as 120 horas de monitoramento apresentaram 3,8 e 3,6 log cel.mL⁻¹. Esses valores correspondem aos percentuais de remoção de 94 e 96% respectivamente.
- Como esperado, na coluna de CAG não ocorreu remoção de células de *M. aeruginosa*.
- Os resultados sugerem remoção de células intactas de *M. aeruginosa* na etapa do tratamento por coagulação e floculação. Os valores de microcistina-LR extracelular detectados na água decantada e filtrada, de 0,28 µg.L⁻¹, indicariam aumento de 0,007 µg.L⁻¹, valor muito inferior ao limite de detecção do método e portanto não confiável, podendo se atribuído à variação inerente do próprio kit.
- Após 60 horas de monitoramento a concentração de MC-LR na água efluente da CCAG variou de 0,18 a 0,28 µg.L⁻¹. Esses valores ficaram abaixo do valor máximo permitido pela portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, de 1 µg.L⁻¹ para microcistinas.

7 REFERÊNCIAS

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 outubro de 2012.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanism of alum coagulation. **Journal AWWA**, vol.74, ed.4, p.210-216, 1982.

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

APELDOORN, M. E.; EGMOND, H. P.; SPEIJERS G. J.; BAKKER, G. J. I. Toxins of cyanobacteria: Review. **Molecular Nutritional Food and Research**, vol. 51, p 7-60, 2007.

ARRUDA, P. C. **Comunidade fitoplanctônica e condicionantes limnológicas no diagnóstico da eutrofização e capacidade suporte do reservatório de Acauã, Paraíba-Brasil**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba – Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa – PB, 78 p, 2009.

ASTM D.3922-89. Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water¹. **ASTM – American Society for Testing and Materials**, p.6, 1989.

ASTM D.6586-03. Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests¹. **ASTM – American Society for Testing and Materials**, p.6, 2003.

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. **Toxicology**, p. 181 - 182, 2002.

BAÇAOU, A. S.; YAACOUBI, Y.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; LUU, R. P. T.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.

Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, n. 39, p. 425 - 432, 2001.

BANKER, R.; CARMELI, S.; HADAS, O.; TELSCH, B.; PORAT, R e SUKENIK A. Identification of cylindrospermopsin in *Aphanizomenon Ovalisporum* (Cyanophyceae) isolated from Lake Kinneret, Israel. **Journal of Phycology**, 33, p. 613-616, 1997.

BRADY, R. D. Activated carbon processes. In: **Water Treatment Plant Desin.** AWWA e ASCE, California, EUA, p. 377-416, 1997.

BRAND, L. E.; PABLO, J.; COMPTON, A.; HAMMERSCHLAG, N.; MASH, D. C. Cyanobacterial blooms and the occurrence of the neurotoxin, beta-N-methylamino-L-alanine (BMAA), in South Florida aquatic food webs. **Harmful algal**, p. 620 – 635, 2010.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro do Ministério da Saúde.** *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.* Diário Oficial da União; Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção 1, p.39-46, 2011.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. C; MOLICA, R. Cianobactéria invasora. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, ed. 30, p. 82 – 90, jan/jun, 2003.

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.

BRINKMAN, B. M.; HOZALSKI, R. M. Temporal variation of NOM and its effects on membrane treatment. **Journal AWWA** p, 98-106, 2011.

BROOK, S.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSOS, B.; KLASS, G. Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation. **Toxicon**, v. 38, p. 1054 - 1059, 2006.

BYTH, S. **Palm Island mystery disease.** Med. J. Aust. 2, 40–42, 1980.

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites – The Cyanotoxins. **J. Appl. Bact.**,v. 72, p. 445-459, 1992.

CARMICHAEL, W.W. The toxins of Cyanobacteria. **Scientific American**, 270 (1), p. 78-86, 1994.

CARMICHAEL, W. W. Health effects of toxin-producing cyanobacteria: The Cyano HABs. Human and Ecological. **Risk Assessment**, v. 75, p. 1393 – 1407, 2001.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos: Rima, p. 25 – 46, 2006.

CHORUS, I. e BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water, A guide to public health consequences, monitoring and management**, E and FN Spon on behalf of WHO. London.p. 416, 1999.

CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M.; HOUSE, H.; BURCH, M. D.; VELZEBOER, R. M. A. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3253 - 3262, 1999.

CODD, G. A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. **Ecological Engineering**, v. 16, p. 51-50, 2000.

CONTE, S. M; RABELO, I. M. M; GIORDANI, A, T. e DEWES, W. “Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrograficas dos rios dos Sinos e Caí, RS Brasil.” Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, CD, Porto Alegre – RS, 2000.

COSTA, I. A. S.; AZEVEDO, S. M. F. O.; SENNA, P. A. C.; BERNARDO, R. R.; COSTA, S. M.; CHELLAPPA, N. T. Occurrence of toxin-producing cyanobacteria blooms in a brazilian semiarid reservoir. **Braz. J. Biol**, v.66, (1B), p. 211 - 219, 2006.

COX, P. A.; BANACK, S. A.; MURCH, S. J.; RASMUSSEN, U.; TIEN, G.; BIDIGARE, R. R.; METCALF, J. S.; MORRISON, L. F.; CODD, G. A.; BERGMAN, B.; 2005. Diverse taxa of cyanobacteria produce beta-N-methylamino-L-alanine, a neurotoxic amino acid. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, p. 5074 - 5078, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. ed 2ª. São Carlos: Rima, p. 792, 2005.

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.

DRIKAS, M.; C., CHRISTOPHER W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal AWWA**, vol.93, ed.2, p.100- 111, 2001.

DIXON, M. B; FALCONETC, C.; HO, L.; CHOW, C. W. K.; O'NEILL, B. K.;NEWCOMBE, G. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters. **Journal of Hazardous Materials**, n. 188 p- 288-295, 2011.

FALCONER, I R. et al., Safe levels and safe practices. In: **Chorus I, Bartram J, editors. Toxic Cyanobacteria in Water**. London: E and FN Spon, 1999.

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

FERRÃO-FILHO, A. S.; SOARES, M. C.; MAGALHÃES, V. F.; AZEVEDO, S. M. F. O.A rapid bioassay for detecting saxitoxins using a *Daphnia acute* toxicity test. **Environmental Pollution**, n. 158, p. 2084 - 2093, 2010.

FROSCIO, S. M.; HUMPAGE, A. R.; WICKRAMASINGHE, W.; SHAW, G.; FALCONER, I. R. Interaction of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin with the eukaryotic protein synthesis system.**Toxicon**, v. 51, p. 191 – 198, 2008.

FROSCIO, S. M.; CANNON, E. LAU, H. M.; HUMPAGE, A. R. Limited uptake of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by Vero cells.**Toxicon**, v. 54, p. 862 – 868, 2009.

FUNASA – FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. – Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, p.56, 2003.

HARADA, K. I.; OHTANI, I.; IWAMOTO, K.; SUZUKI, M.; WATANABE, M.F.; WATANABE, M.; TERAOKA, K. Isolation of cylindrospermopsin from a cyanobacterium *Umezakianatans* and its screening method. **Toxicon**, v. 32, p.143–150, 1994.

HENDERSON, R. K.; BAKER.A.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms.**Water Research**, v. 42, p. 3435 – 3445, 2008.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of differing cell and algal organic matter (MOA) characteristics on the coagulation and flotation of algae. **Water Research**, v. 44, p. 3617–3624, 2010.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, p. 2954 - 2964, 2011.

KAWAMURA, S. Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities. 2^a ed. **John Wiley e Sons, Inc.**, E.U.A., 74-104, 2000.

KEMP, A.; JOHN, J. Microcystinas associated with *Microcystis* dominated blooms in the Southwest wetlands, Western Australia. **Environmental Toxicology**, v, 21, 125 e 130, 2006.

KURODA, E. K. Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. Por dupla filtração, oxidação e adsorção. Tese (Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos). Universidade de São Paulo, 267 p, 2006.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, C. E.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, C. J. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: 23^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande. **Anais eletrônicos** I-072, p.1 - 9, 2005.

LAGOS, N.; ONODERA, H.; ZAGATTO, P. A.; ANDRINOLO, D.; AZEVEDO, S. M. F.O.; OSHIMA, Y. The first evidence of paralytic shell fish toxins in the fresh water cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil. **Toxicon**, v. 37, p. 1359 - 1373. 1999.

LI, R.; CARMICHAEL, W. W.; BRITAIN, S.; EAGLESHAM, G. K.; SHAW, G. R.; LIU, Y. K.; WATANABE, M. M. First report of the cyanotoxin cylindrospermopsin and deoxycylindrospermopsin from *Raphidiopsis curvata* (cyanobacteria). **Jurnal Phycology**, v. 37, p. 1121–1126, 2001.

LIBÂNIO, Macelo. **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**. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). CTRN. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 113 p, 2011.

LINS, R. P. **Limnologia da barragem de acauã e codeterminantes socioeconômicos do seu entorno: uma nova interação do limnólogo com sua unidade de estudo**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa – PB, 135p, 2006.

LUNA, B. J. C. **Características espaço-temporais do sistema do Açúde Acauã-PB, e seu atual Índice de Estado Trófico**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente)-PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa – PB, 137 p, 2008.

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

MCGREGGOR, G. B.; FABBRO, L. D. Dominance of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanoptokaryota) in Queensland tropical and subtropical reservoirs: implications for monitoring and management. *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, v 5, 195 e 205, 2000.

MARCHETTO, M.; FERREIRA-FILHO, S. S. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante aplicação de carvão ativado em pó. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, 2005.

MOLICA, R. J. R.; OLIVEIRA, E. J. A.; CARVALHO, P. V. V. C.; COSTA, A. N. S. F.; CUNHA, M. C. C. C.; MELO, J. L. e AZEVEDO, S. M. F. O. Toxins in the fresh water cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxinan alogue. **Phycology**, v. 41, p. 606 - 611, 2002.

MOLICA, R. J. R.; OLIVEIRA, E. J. A.; CARVALHO, P. V. V. C.; COSTA, A. N. S. F.; CUNHA, M. C. C.; MELO, G. L.; AZEVEDO, S. M. F. O. Occurrence of saxitoxins and ananatoxin-a(s)-like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply. **Harmful Algae**, v. 4, p. 743 –753, 2005.

MOLICA, R.; AZEVEDO. S. M. F. O. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecol. Bras**, v. 13 (2), p. 229 - 246, 2009.

MONSERRAT, J. M., YUNES, J. S., BIANCHINI, A. Effects of *Anabaena spiroides* (cyanobacteria) aqueous extracts on the acetylcholines-terase activity of aquatic species. **Environ. Toxicol. Chem**,v. 20, n. 6, p. 1228–1235, 2001.

MULLER, C. C; RODRIGUEZ, M. T. R; CYBIS, F. L. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n. 1, p .29-38, 2009.

NEWCOMBE, G; MORRISON, J; HEPPLWHITE, C. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. **Carbon**,v. 40, p. 2135–2146, 2002.

NEWCOMBE, G; DIXON. D. Interface Science in Drinking Water Treatment. In: **Removal of natural metabolites using activated carbon organic material and algal**. Australian Water Quality Centre, a partner in the Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment, PMB 3, Salisbury, South Australia, Australia: 133 – 153, 2006.

OHTANI, I.; MOORE, R. E and RUNNEGAR, M. T. C. Cylindrospermopsin: a potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, p. 7941-7942, 1992.

ORR, P. T.; JONES, G. J., HAMILTON, G. R. Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide - implications for compliance with the Australian drinking water guidelines. **Water Research**, v. 38, p. 4455–4461, 2004.

PALMER, C. M. Reporter on the algae in relation water quality of Panorama Lake, Brasiliam. **Relatório de Consultoria**, Pan American Healter Organization/WHO, p. 1 -14, 1969.

PANOSSO, R.; COSTA, I. A. S.; SOUSA, R. N.; ATTAYDE, J. L.; CUNHA, S. R. S.; GOMES, F. C. F. Cianotoxinas e cianobactérias em reservatórios do estado do Rio Grande do Norte e o potencial controle das florações pela tilápia no Nilo (*Oreochromis niloticus*). **Oecol. Bras.**, v. 11, n. 3, p. 433 - 449, 2007.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 1 – 8, 2001.

PINOKONSKY, M.; KLOUCEK. L.; PIVOKONSKA, L. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. **Water Research**, v. 40, p. 3045 – 3052, 2006.

PREUßEL, K.; STUKEN, A.; WIEDNER, C.; CHORUS, I.; FASTNER, J. First report of cylindrospermopsin producing *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) isolated from two German lakes. **Toxicon**, v. 47, p. 156–162, 2006.

ROGERS, E. H.; ZEHR, R. D.; GAGE, M. I.; HUMPAGE, A. R.; FALCONER, M.; MARR, M.; CHERNOFF, N. The cyanobacterial toxin cylindrospermopsis, induces fetal toxicity in the mouse after exposure late in gestacion. **Toxicon**, n. 49, p. 855 – 864, 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, p - 433, 1984.

SANTIAGO, L. M. **Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 141 p, 2008.

SANT'ANNA, C. L., AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, p. 359 – 385, 2000.

SANT'ANNA, C.; AZEVEDO, M. T. P.; WERNER, V. R.; DOGO, C. R.; RIOS, F. R.; CARVALHO, L. R. Review of toxic species of cyanobacteria in Brasil. **Algological Studies**, v. 126, p. 359-385, 2008.

SANTOS, E. P. C. C.; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIDA, C. P.; LIBÂNIO, M.; PÁDUA, V. L. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n. 4, p. 361- 370, out/dez, 2007.

SANO, D.; ISHIFUJI, S.; SATO, Y.; IMAE, Y.; TAKAARA, T.; MASAGO, Y.; OMURA, T. Identification and characterization of coagulation inhibitor proteins derived from cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Chemosphere**, v.82, p. 1096–1102, 2011.

SILVA, A.S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil** – 115f, 2005. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos- Universidade de Brasília.

SCHEMBRI, M. A., NEILAN, B. A., SAINT, C. P., 2001. Identification of genes implicated in toxin production in the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. **Environmental Toxicology**, v. 16, p. 413–421, 2001.

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

SNOEYINK, V. "Adsorption of organic compounds" In: **Water Quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. McGraw Hill, Nova York, EUA: p. 781-867, 1990.

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

SUN, F.; HAI-YAN PEI.; WEN-RONG HUA.; CHUN-XIA MA. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in $AlCl_3$ coagulation and sedimentation processes. **Chemical Engineering Journal** p. 196–202, 2012.

TAKAARA, T.; SANO, D.; KONNO, H.; OMURA, T. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. **Water Research**, v. 41 p. 1653 – 1658, 2007.

TAKAARA, T.; SANO, D.; MASAGO, Y.; OMURA, T. Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment. **Water Research**, v. 44, p.3781 - 3786, 2010.

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**, v.52, ed.1, p. 84-94, 2006.

TEIXEIRA, M. G. L. C.; COSTA, M. C. N.; CARVALHO, V. L. P.; PEREIRA, M. S. e HAGE, E. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica, Bahia, Brazil. **Bulletin of Paho**, 27(3): 244-253, 1993.

TERAO, K.; OHMORI, S.; IGARASHI, K.; OHTANI, I.; WATANABE, M. G.; HARADA, K. I.; ITO, E. E WATANABE, M. Electron microscopic studies on experimental poisoning in mice induced by cylindrospermopsin isolated from blue-green algae *Umezakia natans*. **Toxicon**, v. 32, p. 833-843, 1994.

VIANA–VERONEZI, M.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 193 – 204, 2009.

WANG, H.; HO, L.; LEWIS, M. D.; BROOKES, J. D.; NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Rresearch**, v. 41, p. 4262 – 4270, 2007.

UTERMÖHL, H. Zur Vervollkommen der quantitativen phytoplankton-methodik. **Mitteilungen Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie** 9: 1-38, 1998.

YUAN, M.; CARMICHAEL, W. W.; HILBORN, E. D. Microcystin analysis in human sera and liver from human fatalities in Caruaru, Brazil 1996. **Toxicon**, v. 48, p. 627 – 640, 2006.

YUNES, J. S., CUNHA, N. T., DA PROENÇA, L. A. O., BARROS, L. P. C., MONSERRAT, J. M. Cyanobacterial neurotoxins from southern Brazilian freshwaters. Comments. **Toxicology**, v. 9, p. 103 – 115, 2003.