



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

HINDRIA RENALLY CAVALCANTI GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SAXITOXINA NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO EM SISTEMA CONVENCIONAL SEGUIDO DE ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)**

CAMPINA GRANDE – PB

ABRIL/2012

HINDRIA RENALLY CAVALCANTI GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SAXITOXINA NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO EM SISTEMA CONVENCIONAL SEGUIDO DE ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)**

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 mestre.

ORIENTADOR: PROF^o Dr. WILTON SILVA LOPES

**CAMPINA GRANDE – PB
ABRIL/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

G963a Guimarães, Hindria Renally Cavalcanti.
Avaliação da remoção de saxitoxina no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de adsorção em carvão ativado granular (CAG) [manuscrito] / Hindria Renally Cavalcanti Guimarães. – 2012.
77 f. : il. color.

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

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Química”

1. Tratamento de água. 2. *Cylindrospermopsis raciborskii*. 3. Saxitoxina. I. Título.

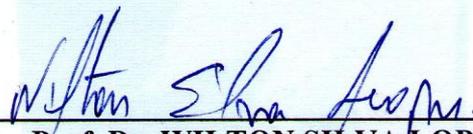
21. ed. CDD 628.3 G963a

HINDRIA RENALLY CAVALCANTI GUIMARÃES

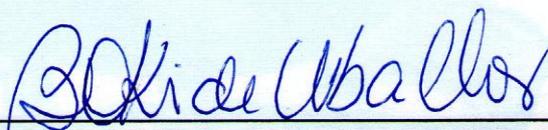
**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SAXITOXINA NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE
ABASTECIMENTO EM SISTEMA CONVENCIONAL SEGUIDO DE ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27/04/2012

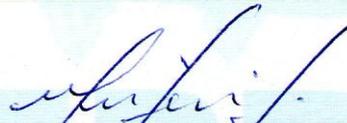
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES
(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Profª. Dr. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
(Examinador interno – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Prof. Dr. MAURÍCIO LUIZ SENS
(Examinador externo – Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC)

CAMPINA GRANDE – PB
ABRIL/2012

Dedicatória

À minha avó Judith Cavalcanti dos Santos
in memória, meu exemplo de vida. Eternas
saudades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder o milagre da vida, sabedoria, paciência e vitória frente a tantos desafios.

A minha família, Mãe, Eliete e meu padrasto César pelas contribuições financeiras e lições de vida imprescindíveis para o crescimento moral. Exemplos de luta, muita luta, e vida a serem seguidos. OBRIGADA!

A minha tia Eliane e Eneide, pela preocupação e auxílio na construção dos valores éticos.

A Cleidson pelo carinho, dedicação e por partilhar todos os momentos comigo.

Ao meu irmão Julio e irmã Bia pelo companheirismo e auxílios constantes compartilhando tudo durante minha vida.

Ao professor Wilton Silva Lopes, pela orientação, amizade e, sobretudo paciência.

À professora Beatriz Ceballos pela enorme ajuda na redação da dissertação, pela confiança e apoio.

Aos professore Valderi Duarte Leite, pela amizade, força e contribuição durante a realização desta pesquisa.

A professora Kristina Lira pela disponibilidade do laboratório para análise de saxitoxinas, pela paciência e ensinamentos passados.

Aos amigos da turma de mestrado, Marielle, e Marcell, em especial à Alaine, por ter acompanhado minha trajetória, pelos seminários, exercícios compartilhados, pelos momentos de estresse e conselhos trocados.

Aos amigos mestrandos Josué, Sátiva e Silvana, companheiros de laboratórios, por ensinarem o valor e força de um grupo, pelas discussões essenciais e troca de experiências.

A minha prima irmã Isabelle pela paciência e palavras de confortos nos momentos cruciais.

A minha sempre mestre-conselheira Monica Maria, pelos ensinamentos por mostrar que devemos acreditar sempre e lutar em busca dos nossos objetivos.

Ao Sr. Marcondes que sempre esteve presente na hora que precisávamos urgentemente da manutenção dos equipamentos no laboratório.

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

Ao CNPq/CAPES pela concessão da Bolsa e FINEP pelo suporte financeiro.

A secretária do MCTA Isabel por sua disponibilidade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

A todos e todas que direta ou indiretamente ajudaram-me a realizar mais um sonho; meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

GUIMARÃES, H. R. C. Avaliação da remoção de saxitoxina no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de adsorção em carvão ativado granular (CAG). 77p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil

A pesquisa teve como objetivo principal avaliar a remoção de saxitoxina de água de abastecimento utilizando tratamento convencional seguido de adsorção por carvão ativado granular (CAG). O experimento foi realizado em três etapas. Na primeira, foram construídos diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio. Na segunda etapa, foram realizados ensaios com sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares (polímeros aniônicos e catiônicos). Na terceira etapa foi realizado o tratamento convencional (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG), em escala de bancada. O sistema esteve formado por um reservatório de plástico de polipropileno para o armazenamento de água decantada proveniente do *jar tests*, com capacidade para 100 litros. O reservatório foi interligado por intermédio de duas bombas peristálticas com vazão controlada para 1L/h. Cada bomba conectava-se a dois filtros de laboratório de areia (FLA), que se acoplavam a duas colunas de CAG, CC1 e CC2, com carvão de granulometrias distintas. O sistema foi monitorado durante 48h. Os resultados dos ensaios de coagulação mostraram boa eficiência de remoção (> 50 %) para água de estudo (AE) com pH natural da água (7,6), para uma dosagem de sulfato de alumínio de 25mg/L, tanto em termos de turbidez quanto de cor verdadeira remanescentes. Para os ensaios com polímeros sintéticos, o polímero catiônico, em geral, se destacou em relação ao polímero aniônico com percentuais médios de remoção de 57% para remoção de cor verdadeira. Quando avaliada a representabilidade dos dados, observou-se que as eficiências de remoções não se repetiram. Na terceira etapa, houve baixa remoção saxitoxina por parte tratamento convencional (7%), a remoção se processou nas colunas de adsorção. A CC1 e a CC2 obtiveram remoções entre 100 e 70%, entretanto, para percentuais máximos de remoção a CC2 removeu maior quantidade de saxitoxina por unidade de tempo em relação a CC1, praticamente seis horas de diferença. As isotermas de Freundlich e Langmuir para as amostras de carvão ativado avaliadas apresentaram melhores ajustes para a CC2.

Palavras-chaves: *Cylindrospermopsis raciborskii*; saxitoxina; tratamento convencional de água; carvão ativado granular (CAG)

ABSTRACT

GUIMARÃES, H. R. C. Evaluation of removal of saxitoxin in the treatment of water supplies in the conventional system followed by adsorption on granular activated carbon (GAC). 77p. Dissertation (MA) – State University of Paraiba, Campina Grande, Paraiba, Brazil.

The research aimed to evaluate the saxitoxin removal of the water supply in the conventional system followed by adsorption through granular activated carbon (GAC). The experiment was performed in three steps. In the first, coagulation diagrams were constructed for the aluminum sulfate. In the second stage, tests were conducted with aluminum sulfate and auxiliary coagulant (anionic and cationic polymers). In the third stage was carried conventional treatment (coagulation / flocculation / sedimentation / filtration) followed by adsorption on a column of granular activated carbon (GAC), in bench scale. The system was composed of a polypropylene plastic container for the storage of decanted water derived from the jar tests, with a capacity of 100 liters. The reservoir is connected via two peristaltic pumps with controlled flow for 1L/ h. Each pump is connected to two sand laboratory filters (SLF), which connected themselves to two columns of CAG, CC1 and CC2, with different coal granulometries. The system was monitored for 48 hours. The results of the coagulation tests showed good removal efficiency (>50%) for water of study (WS) at the natural pH of water (7.6), at a dosage of aluminum sulfate 25 mg/L, both in terms of turbidity and remaining true color. When evaluated the representability of the data, it was observed that the removal efficiency was not repeated. In the third stage, there was low saxitoxin removal by conventional treatment (7%), the removal was processed in the adsorption columns. CC1 and CC2 obtained removals ranging from 100 to 70%. However, for the maximum percentage removal CC2 removed greater amount of saxitoxin per unit time compared to CC1, nearly six hours of difference. The Langmuir and Freundlich isotherms showed better settings to the CC2 for the evaluated samples of activated carbon.

Keywords: *Cylindrospermopsis raciborskii*, saxitoxin, conventional water treatment, granular activated carbon (GAC)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Foto imagem da célula <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> . (A) detalhe do heterocisto, estrutura fixadora de nitrogênio gasoso. (B) detalhe das estruturas de resistência acinetos (aumento 00x). _____	23
Figura 2. Estruturas químicas das saxitoxinas e suas variantes em função da substituição dos radicais R1 a R3. _____	25
Figura 3. Fluxograma das atividades desenvolvidas nas etapas experimentais. _____	37
Figura 4. Vista geral da estação de tratamento de água - ETA de Itatuba. _____	38
Figura 5. Cultivo de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> distribuídos em distintos volumes seguindo o esquema de repicagem. _____	40
Figura 6. Esquema da repicagem de inóculos. _____	40
Figura 7. Procedimento para preparação da água de estudo. _____	41
Figura 8. Ensaio de coagulação utilizando Jar test. _____	43
Figura 9. Esquema simplificado do sistema experimental. _____	45
Figura 10. A- Desenho do filtro de Laboratório de areia (FLA). B-Filtro de laboratório de areia (FLA) utilizado nos experimentos. _____	46
Figura 11. Desenho da coluna de carvão ativado granular (CAG) utilizado no sistema experimental. _____	49
Figura 12. Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez, com água de estudo (AE) decantada, contendo 4×10^6 cel/mL, de uma cultura de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , utilizando sulfato de alumínio como coagulante. Valor inicial: 11 uT. _____	55
Figura 13. Diagrama de coagulação para remoção de cor verdadeira, com água de estudo (AE) decantada contendo 4×10^6 cel/mL de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , utilizando sulfato de alumínio como coagulante. Valor inicial: 43,5 _____	57
Figura 14. Tempo de sedimentação e turbidez para dosagem de sulfato de alumínio de ____	60
Figura 15. <i>Boxplot</i> da turbidez (uT) remanescente nos efluentes da água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão ativado1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2). _____	61
Figura 16. <i>Boxplot</i> de remoção de cor verdadeira (uH) remanescente nos efluentes água decantada (AD),do filtro de laboratório de areia (FLA),das coluna de carvão 1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2). _____	62
Figura 18. Remoção da concentração de saxitoxinas (%) em função do tempo. _____	66
Figura 19. Resultados dos ajustes ao modelo de isoterma de Freundlich. Log Q ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e Log C ($\mu\text{g}/\text{L}$). _____	68
Figura 20. Resultados dos ajustes ao modelo de isoterma de Langmuir. C/Q ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e C ($\mu\text{g}/\text{L}$). _____	69

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Principais diferenças entre a adsorção física e química. _____	35
Tabela 2. Os parâmetros operacionais utilizados durante os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação. _____	43
Tabela 3. Características do filtro de laboratório de areia (FLA). _____	46
Tabela 4. Caracterização dos carvões ativados utilizados no sistema experimental. _____	47
Tabela 5. Especificações do carvão ativado granular de acordo com o fabricante. _____	48
Tabela 6. Dados referentes à montagem e operação da coluna de carvão no sistema experimental. _____	49
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos _____	50
Tabela 8. Caracterização da água bruta e da água de estudo utilizadas na realização do diagrama de coagulação com células de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> utilizando sulfato de alumínio como coagulante. _____	54
Tabela 9. Desempenho dos coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e catiônico) em AE decantada combinados com dosagem fixa de sulfato de alumínio (25 mg/L). _____	58
Tabela 10. Repetição de dosagens ótima de sulfato de alumínio e polímeros catiônico para remoção de turbidez e cor aparente na água decantada. _____	59
Tabela 11. Condições avaliadas para adsorção nas CC1 e CC2. _____	67
Tabela 12. Parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich e Langmuir para adsorção de SXT nos CAGs na CC1 e CC2. _____	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Qualidade de Água e seus usos múltiplos	17
3.2 Cianobactérias e cianotoxinas	18
3.3 Ocorrências e Florações de Cianobactérias: risco a saúde pública	20
3.3.1 <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	22
3.3.2 Saxitoxina	24
4. PROCESSO DE COAGULAÇÃO e FLOCULAÇÃO	26
4.1 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO	28
4.1.1 Coagulante	28
4.2 Sedimentação	28
4.3 Filtração	29
5. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CIANOACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	29
6. CARVÃO ATIVADO	32
6.1 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	33
7. MATERIAL E MÉTODOS	36
7.1 Local de realização dos experimentos	37
7.2 Obtenção de água base utilizada para o estudo	38
7.3 CULTIVO MONOESPECÍFICO DE <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>	39
7.4 Preparação da água de estudo (AE)	41
7.5 Etapas experimentais	42
7.5.1 Descrição da etapa I: Construção diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio.	42
7.5.2 Descrição da etapa II: Ensaio utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e catiônico).	43
7.5.3 Descrição da etapa III: Tratamento convencional seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).	44
7.6 Descrição geral do sistema experimental	44
7.6.1 Filtro de laboratório de areia (FLA)	46
7.6.2 Caracterização do carvão utilizado no experimento	47
7.6.3 Colunas de carvão ativado granular (CCAG)	48
7.7 Tratamento estatístico dos dados e comparação entre os métodos	49
7.7.1 Métodos de análise	50
7.7.2 Análises de saxitoxinas	50
7.7.3 Análise quantitativa de células de cianobactérias	51

7.8	Capacidade adsortiva dos CAGs	52
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
8.1	Caracterização da água base e água de estudo	54
8.2	Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação com utilizando sulfato de alumínio como coagulante.	55
8.3	Ensaio utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares, polímeros aniônico e catiônico.	58
8.4	Etapa III: Tratamento convencional (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).	61
8.4.1	Remoção de cor verdadeira, turbidez e saxitoxinas em cada fase do desenvolvimento experimental.	61
8.5	Cinética de adsorção	65
8.5.1	Remoção de saxitoxinas nas colunas de carvão ativado granular (CAG)	65
8.5.2	Determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas	67
9.	CONCLUSÕES	71
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Fatores como desenvolvimento econômico e o crescimento urbano intensificam as atividades antrópicas, contribuindo para o enriquecimento, principalmente N e P, das águas de lagos, rios, reservatórios e estuários, tendo como decorrência uma mudança nas suas características tróficas, excedendo a capacidade de suporte dos sistemas aquáticos, induzindo estes ao fenômeno de eutrofização.

Nos ambientes ricos em nutrientes, com condições ideais de temperatura e pH, entre outras características podem ser observadas florações de algas e cianobactérias, que atuam ocasionando sérias alterações ambientais e conseqüentes danos à saúde pública devido a presença de espécies potencialmente toxigênicas (CHAVES, et al, 2009, FERRÃO-FILHO, et al, 2009).

Atualmente são conhecidos cerca de 150 gêneros e 2.000 espécies de cianobactérias, dos quais aproximadamente 40 gêneros são descritos como potencialmente tóxicas a vertebrados (CUNHA et al, 2003, CHAVES, et al, 2009, MOLICA E AZEVEDO, 2009)

As cianobactérias tóxicas são responsáveis pela maioria dos casos de intoxicações envolvendo ficotoxinas de águas doces ou marinhas. As intoxicações em humanos podem ocorrer pelo contato com a água contendo células tóxicas, pelo consumo de peixes contaminados e/ou água contaminada de reservatórios de abastecimento público (VIANA, 2006).

Existem vários casos relatados na literatura de contaminações por cianotoxinas no mundo. Um caso de gravidade envolvendo a população humana foi a chamada “Síndrome de Caruaru” ocorrida na cidade de Caruaru, Nordeste do Brasil em 1996, quando 61 pacientes de uma clínica de hemodiálise foram a óbito (JOCHIMSEN et al. 1998; CARMICHAEL et al. 2001) .

Apesar dos grandes avanços no desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas para abastecimento público nos últimos 100 anos, a busca por soluções seguras para garantir a produção de água potável a partir de mananciais de superfície se faz necessário, uma vez que subprodutos gerados durante o próprio tratamento da água podem vir a manifestar-se em concentrações potencialmente perigosas para a saúde pública (MENDES, 2006).

A dificuldade na remoção das cianotoxinas tem requerido o estudo de algumas alternativas com a finalidade de minimizar o afluxo de cianobactérias à estação de tratamento (VIANA-VERONEZI, et al, 2009).

Atualmente, os estudos começam a focar toxinas menos estudadas, ou seja, novas situações emergenciais, sem aprofundamento nas questões da afinidade entre adsorvente e adsorvato (FRANCISCHETTI, 2010).

Um aumento na ocorrência de cianobactérias do gênero *Cylindrospermopsis raciborskii*, potencial produtora de saxitoxinas, tem sido observado em mananciais de abastecimento desde a região Nordeste até a região Sul do país, além de ter sido relatada sua ocorrência em diversas partes do mundo (AZEVEDO E BRANDÃO, 2003; BITTENCOURT-OLIVEIRA E MOLICA, 2003).

Uma alternativa viável e eficiente, vista como método promissor para remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos que vem sendo estudada são os processos que envolvem adsorção em carvão ativado. A matéria-prima de origem, juntamente com a forma de ativação do carvão, confere diferentes características ao produto final, resultando em diferentes capacidades adsorptivas para cada tipo de carvão ativado. Além disso, a efetividade do carvão ativado em adsorver um determinado composto também é altamente influenciada pelas características do composto a ser adsorvido (DONATI et al., 1994) e por múltiplas variáveis físico-químicas (SILVA, 2005).

De um modo geral, o carvão ativado em pó - CAP é mais comumente usado no tratamento de água, porque o custo por unidade de massa é menor e também pelo fato de que, já existindo a estação de tratamento, a adoção do CAP requer menores adaptações, e, conseqüentemente, favorece sua rápida implementação (SILVA, 2005). Entretanto, o carvão ativado granular - CAG é mais efetivo em relação ao CAP e merece ser melhor investigado quanto a suas propriedades adsorptivas e aplicações em estações de tratamento de água (BANASAL e GOYAL 2004).

Considerando que os reservatórios urbanos utilizados para o abastecimento de água no Brasil apresentam freqüentes florações de cianobactérias, devido às condições ambientais ecológicas e as suas atividades (CALIJURI et al., 2006), aliado a ineficiência de tratamentos convencionais na remoção dos metabólitos secundário oriundo de tal fenômeno, pesquisas nessa área devem ser estimuladas.

Nessa premissa, o trabalho tem por finalidade avaliar a remoção de saxitoxina por meio de tratamento convencional seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).

2. OBJETIVOS

Avaliar a remoção de saxitoxina de água de abastecimento utilizando tratamento convencional seguido de adsorção em carvão ativado granular (CAG).

2.1 Objetivos específicos

- Definir as melhores condições de coagulação/floculação utilizando o sulfato de alumínio como coagulante
- Avaliar o desempenho de polímeros sintéticos aniônicos e catiônicos como auxiliares de coagulação
- Avaliar a capacidade de adsorção de carvão ativado granular de duas granulometrias
- Verificar a eficiência de remoção de saxitoxinas por carvão ativado granular (CAG) produzido na região Nordeste.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Qualidade de Água e seus usos múltiplos

A água é um requisito indispensável à manutenção da vida no nosso planeta, entretanto, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), aproximadamente 1 bilhão de pessoas vivem em regiões onde inexitem redes de abastecimento de água e cerca de 2,4 bilhões não têm acesso a redes de coleta de esgoto. Como consequência, 2,2 milhões de pessoas vivem em países em desenvolvimento, principalmente crianças, morrem todo o ano por doenças associadas diretamente à má qualidade da água, saneamento básico inadequado e/ou falta de higiene (BRASIL, 2007).

O Brasil possui a vantagem de dispor de abundantes recursos hídricos. Porém, possui também a tendência desvantajosa de desperdiçá-los (TUNDISI, et al. 2008). Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA,2004), o processo de urbanização afeta de forma direta a qualidade da água dos mananciais que abastecem as cidades, acelerando fenômenos deletérios como o processo de eutrofização dos corpos aquáticos. Neste caso, a fertilização excessiva da água é proporcionada pela presença de nutrientes (nitrogênio, fósforo e carbono), levando ao crescimento exuberante de cianobactérias, algas e plantas aquáticas.

Os impactos exercidos pelo homem são de dois tipos: primeiro, o consumo de recursos naturais em ritmo acelerado, maior que aquele no qual eles podem ser renovados pelo sistema ecológico; segundo, pela geração de produtos residuais em quantidades maiores dos que podem ser integradas ao ciclo natural de nutrientes. Além desses tipos impactos, o homem introduz materiais tóxicos nos sistemas ecológicos que destroem o equilíbrio dos sistemas naturais (JORDÃO e MORAES, 2002).

Dentre os efeitos da poluição das águas, um dos mais problemáticos é a eutrofização, pois está relacionada a fatores de difícil manejo tais como: chuvas, temperatura, efluentes domésticos e industriais, erosão, saídas de esgotos, escoamento de lixo e outros resíduos). Lagos e rios eutrofizados têm seu uso e função comprometidos, devido ao crescimento excessivo de algas e macrófitas, hipoxia, perda de habitats, e perda de biodiversidade, alteração nas cadeias e teias tróficas e na reciclagem de nutrientes (LAU e LANE, 2002).

O acúmulo de N e P nas águas superficiais provenientes principalmente do excesso de fertilizantes da agricultura e do esgoto doméstico das cidades são os maiores responsáveis pela manifestação de florações de cianobactérias, fenômeno normalmente limitado pelas

concentrações de tais nutrientes (FERRÃO-FILHO et al., 2009 CHAVES, et al, 2009, MOLICA E AZEVEDO, 2009).

Muitos mananciais brasileiros apresentam graus elevados de trofia, resultado do uso múltiplo desses corpos d'água, que causam sua poluição e eutrofização que podem ultrapassar o limite de autodepuração (SÁ, 2006).

O enfoque de controle e vigilância da qualidade da água, desde o manancial até o consumo, assim como a incorporação de procedimentos de promoção de boas práticas em todo o sistema de produção/abastecimento, representam um avanço significativo na vigilância da qualidade da água para consumo humano (BASTOS, 2004), juntamente com os critérios adotados pela Portaria MS 2.914/2011, que substituiu a 518/2004.

3.2 Cianobactérias e cianotoxinas

As cianobactérias são organismos muito antigos do planeta, tendo aproximadamente 3,5 bilhões de anos (CHORUS e BARTRAM, 1999; SCHPER, 2011). Estes acumulam uma série de adaptações a diferentes ambientes tais como reserva de nutrientes, capacidade de flutuação através de vacúolos de gás e água, fixação de nitrogênio gasoso, formas de resistência, bainhas mucilaginosas, estruturas coloniais (CALIJURI et al., 2006; REYNOLDS, 2006; HENDERSON et al., 2008), que conferem sua ampla distribuição ao redor do mundo (JACOBY et al., 2000; PAERL, 2008). Estes microrganismos procariontes e fotoautotrófos, utilizam a fotossíntese como principal meio biosintetizar sua biomassa, sendo que algumas espécies podem viver por tempo determinado na falta de luz, e com habilidade para a nutrição heterotrófica, ou seja são de metabolismo mixotrófico (CHORUS e BARTRAM, 1999).

O fato mais preocupante é que muitas cepas de cianobactérias têm a capacidade de produzir cianotoxinas como metabólitos secundários que podem ser lançados ao meio aquático (BITTENCOURT-OLIVEIRA e MOLICA, 2003; LI et al. 2000). Essas toxinas podem ser classificadas como neurotoxinas (anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxinas), hepatotoxinas (microcistinas, nodularina e cilindrospermopsina) e dermatotoxinas. Apesar de divergentes quanto ao modo de ação das neurotoxinas, todas possuem a capacidade de paralisação da atividade muscular como ação final, levando o animal à morte por parada respiratória após poucos minutos de exposição.

As saxitoxinas foram inicialmente encontradas em espécies de dinofíceas marinhas responsáveis por diversos casos de intoxicações humanas pelo consumo de mariscos contaminados (BITTENCOURT-OLIVEIRA e MOLICA, 2003).

As hepatotoxinas têm ação lenta em relação às neurotoxinas, podendo causar a morte num intervalo de poucas horas a poucos dias ou até meses por hemorragia intrahepática e choque hipovolêmico (AZEVEDO, 1998; CHORUS e BARTRAM, 1999; SIVONEN e JONES, 1999) decorrente da destruição da estrutura interna das células do fígado, pelo fato de promoverem a desintegração dos filamentos intermediários e microfilamentos (polímeros protéicos) que mantêm a estrutura dos hepatócitos (VASCONCELOS, 2006). Essas hepatotoxinas chegam aos hepatócitos através dos receptores dos ácidos biliares, desencadeando a desorganização do citoesqueleto destas células, como explicado por Falconer (1991).

Segundo Chorus e Bartran (1999) quanto a sua natureza química elas podem ser classificadas como:

- Peptídeos cíclicos hepatotóxicos – compreendem as famílias das microcistinas e nodularinas. São as cianotoxinas que ocorrem mais frequentemente no mundo, têm com órgão alvo o fígado, causando hemorragia hepática em casos de intoxicação aguda. Foram caracterizadas microcistinas a partir de espécies da *Anabaena planctônica* e gêneros da *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Plankthotrix*, *Nostoc* e *Anabaenopsis* e gêneros *Haplosiphon* terrestres já a nodularinas são desenvolvidas somente pela *Spumigena nodularia*.
- Alcalóides neurotóxicos – compreendem as famílias: anatoxina-a e homoanatoxina-a, anatoxina-a (s) e saxitoxinas. Ensaio laboratoriais com ratos ocasionaram morte por parada respiratória. Foi caracterizada anatoxina-a em espécies de *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Aphanizomenon*; Homoanatoxina-a foi encontrada em espécies de *Oscillatoria*; anatoxina-a(s) em espécies de *Anabaena* e saxitoxinas em espécies de *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*;
- Alcalóides citotóxicos – inclui a cilindrospermopsina e suas variantes. Pode causar danos no fígado, rins, baço, timo e coração. A cilindrospermopsina é produzida pelas espécies *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Umezakia natans* e *Aphanizomenon ovalisporum*.

- Alcalóides dermatotóxicos – produzidas pelos seguintes gêneros cianobactérias: *Lyngbya*, *Oscillatoria* e *Schizothrix*, causam dermatites, inflamações orais e inflamações gastrointestinais;
- Toxinas irritantes ou dermatotoxinas (lipossacarídeos) – podem causar reações alérgicas em animais e seres humanos.

No Brasil, os órgãos normatizadores da qualidade da água são o CONAMA, que através da Resolução 357/05, define limites das densidades de cianobactérias nos corpos aquático assim como limites de biomassa algal expressas em concentração de clorofila *a* e o Ministério da Saúde por meio da portaria N° 2.914/MS de dezembro de 2011 que substitui a portaria MS 518/2004, determina que as Estações de Tratamento de Água - ETAs devem promover o monitoramento e análise de cianobactérias e cianotoxinas na água de abastecimento (BRASIL, 2011).

A contaminação da água por cianotoxinas constitui um sério problema de saúde pública, principalmente em áreas com escassez de água, como é o caso da região semi-árida brasileira, onde é elevada a demanda para múltiplos usos dos reservatórios, tais como abastecimento, pesca, aquicultura e lazer. (PANOSSO et al., 2007).

3.3 Ocorrências e Florações de Cianobactérias: risco a saúde pública

Florações de cianobactérias e suas toxinas são os principais problemas da atualidade relacionados ao tratamento de água para abastecimento público, devido aos possíveis efeitos sobre a saúde pública.

As florações de cianobactérias são geralmente precedidas pelo enriquecimento do meio com nutrientes, que coincidem com alterações ambientais favoráveis a esses microrganismos tais como: estratificação térmica da coluna d'água, aumento da temperatura d'água (25 a 30°C), baixa relação nitrogênio/fósforo, ventos fracos, pH neutro a alcalino e ausência de predadores (PAERL, 1988; REYNOLDS, 1998; MUR et al., 1999).

As florações, resultantes do acelerado processo de eutrofização, conferem a água uma aparência desagradável e aumento da turbidez, aliados a alterações de sabor e odor. Alguns dos principais efeitos devido às florações de cianobactérias incluem diminuição na transparência da água, as variações das concentrações de oxigênio dissolvido, e à liberação de toxinas (VASCONCELOS, 2006; MOSCHINI-CARLOS et al., 2000).

No Brasil, o número de casos de florações de cianobactérias em reservatórios destinados a abastecimento público vem aumentando a cada ano (ANDRADE, 2005; AZEVEDO & VASCONCELOS, 2006; CHELLAPPA & COSTA, 2003; KOMAREK et al, 2002;. SANT'ANNA & AZEVEDO, 2000; TUCCI & SANT'ANNA, 2003; YUNES et al, 2003).

O trabalho de Teixeira et al. (1993) evidência a correlação entre a ocorrência de florações de cianobactérias no reservatório de Itaparica (Bahia) e a morte de 88 pessoas pelo consumo de água desse reservatório. O relato descreve um grave surto de gastroenterite na região de Paulo Afonso no estado da Bahia, em 1988. Em um período de 42 dias registraram-se cerca de 2000 casos da doença, com 88 óbitos. O primeiro caso confirmado e de maior repercussão de intoxicação envolvendo essas toxinas ocorreu no Brasil, em 1996, na cidade de Caruaru-PE. Cerca de 60 pacientes renais faleceram em razão da contaminação com microcistinas da água utilizada nas sessões de hemodiálise. Com estudos posteriores descobriu-se que um reservatório da região eutrofizado fornecia água a clínica e tinha 99% da comunidade fitoplanctônica formada por cianofíceas, predominando as espécies dos gêneros *Anabaena*, *Microcystis* e *Cylindrospermopsis*. Em amostras desse reservatório foram encontradas hepatotoxinas cilindrospermopsina e microcistina (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006; MOLICA e AZEVEDO, 2009; AZEVEDO et. al., 2002).

Na Região Nordeste, de acordo com estudos de Costa, et al. (2009) há dominância de cianobactérias em oito reservatórios urbanos, incluindo quatro açudes do semi-árido pernambucano. Foi relatado, ainda que entre 39 reservatórios investigados na região, 27 deles apresentaram predominância de *Cylindrospermopsis raciborskii*. Sua alta competitividade em ambientes eutrofizados, aliada à sua capacidade de formar rapidamente florações e produzir toxinas, fazem desta espécie uma das cianobactérias mais estudadas tanto do ponto de vista ecológico como de saúde pública (TUCCI e SANT'ANNA, 2003).

Na Paraíba em vários reservatórios, as cianobactérias também atingem elevadas densidades (DINIZ, 2005), densidades em torno de 250.000 cel/mL em florações da espécie de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, foram relatadas na bacia do médio Paraíba (BARBOSA E MENDES, 2005).

Nos estudos conduzidos por Macedo (2009) nos 20 principais açudes da Paraíba demonstraram a ocorrência de cianobactérias potencialmente toxigênicas em 18, com predomínio de *Microcystis aeruginosa*, *Cilindrospermopsis raciborskii* e *Plankthotrix agardhii* em 16, especialmente no período seco.

Considerando os mesmos 20 reservatórios, Vasconcelos et al. (2011) , observaram que em 2006 as florações de cianobactérias se apresentavam em 3% deles enquanto que em 2009 a porcentagem de açudes com florações aumentou para 62%. Os autores atribuem o aumento da eutrofização nos seis anos decorridos aos impactos antropogênicos crescentes nas bacias estaduais.

Segundo Chu et al. (2007), a temperatura é um fator importante na formação de florações, e também controla a composição de espécies de cianobactérias. Cerca de 40 gêneros estão relacionados à produção de potentes toxinas (MOLICA e AZEVEDO, 2009) dentre os quais se encontram mais frequentemente *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Microcystis* e *Plankthotrix*.

No Brasil, *Microcystis aeruginosa* foi reconhecida como a principal espécie formadora de florações, dominando a maioria dos ambientes (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006; TUNDISI, 2006; FERRÃO-FILHO et al. 2009).

Recentemente, *Cylindrospermopsis raciborskii* tem sido considerado um táxon importante pela sua predominância na comunidade fitoplânctonica em lagos e reservatórios. Ambas espécies podem ser potencialmente produtoras de toxinas, sendo que a maioria das florações de *Microcystis* spp. foi reportada como produtora de microcistinas e *Cylindrospermopsis raciborskii*, têm sido citada como produtora freqüente de saxitoxinas (FERRÃO-FILHO, et al, 2009).

3.3.1 *Cylindrospermopsis raciborskii*

Nas últimas duas décadas, maior atenção vem sendo dada a *Cylindrospermopsis raciborskii* (BITTENCOURT-OLIVEIRA E MOLICA, 2003). A espécie (ordem Nostocales) é um componente importante entre as cianobactérias formadoras de florações (CHORUS e BARTRAM, 1999). Esta cianobactéria tem formas de filamentos (tricomas), medindo em média 150 µm de comprimento e 3 µm de diâmetro (Figura 1). Como todos os Nostocales, *C. raciborskii* pode produzir células vegetativas bem como heterocistos para a fixação do nitrogênio molecular e acinetos (células em repouso) para a sobrevivência no sedimento em condições desfavoráveis para seu crescimento.

Cepas brasileiras de *C. raciborskii* isoladas de diferentes regiões do país mostraram produzir saxitoxinas (LAGOS et al. 1999, MOLICA et al. 2002, BERNARD et al. 2003, POMATI et al. 2003). As variantes de saxitoxinas caracterizadas a partir de amostras de cepas brasileiras de *C. raciborskii* até o momento foram: saxitoxina, neosaxitoxina, dc-saxitoxina,

dc-neosaxitoxina, GTX-2, GTX-3, GTX-6 e uma nova variante ainda não bem identificada (CARVALHO, 2010).

C. raciborskii, quando toxica, pode produzir toxinas potentes como a cilindrospermopsina, um alcalóide com alvo no sistema hepático e saxitoxinas denominadas venenos paralisantes de moluscos – Paralytic Shellfish Poisoning (PSP) (Figura 2). Nesse contexto, é importante acompanhar atentamente a ocorrência desta espécie de cianobactérias em corpos d'água usada para beber ou para fins recreativos e verificar melhoramentos nas ETAs na busca de tecnologias que permitam sua recreação.



Figura 1. Foto imagem da célula *Cylindrospermopsis raciborskii*. (A) detalhe do heterocisto, estrutura fixadora de nitrogênio gasoso. (B) detalhe das estruturas de resistência acinetos (aumento 00x).

Fonte: <http://www-cyanosite.bio.purdue.edu/images/lgimages/CYLINDP6.JPG>.

A espécie de *C. raciborskii* foi descrita originalmente para região tropical, mas, nas últimas décadas se observa a formação de florações também em ambientes temperados. Isto demonstra sua alta capacidade de adaptação e vantagens competitivas, que possibilita sua rápida expansão em diferentes partes do globo terrestre (PADISÁK 1997, SANT'ANNA & AZEVEDO 2000).

O primeiro registro de intoxicação humana provocada por esta espécie foi em 1979, na Austrália, quando 141 pessoas, a maioria crianças, após consumirem água de um reservatório que havia sido tratado com algicida para eliminar uma floração, apresentaram sintomas de hepatoenterite (HAWKINS et al. 1985). Análises posteriores demonstraram que o composto responsável pela intoxicação havia sido cilindrospermopsina (OHTANI et al 1992).

Também na Austrália, em 1992, outra floração de *Cylindrospermopsis raciborskii* produtora de cilindrospermopsina causou a morte de bovinos. Apenas as cepas australianas e uma tailandesa de *C. raciborskii*, até hoje, demonstraram produzir cilindrospermopsina e um análogo não tóxico, denominado deoxicilindrospermopsina (CHORUS & BARTRAM, 1999).

No Brasil, o primeiro relato de ocorrência de *C. raciborskii* foi feito por Palmer (1969) no Lago Paranoá em Brasília, que na época identificou a população observada como *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs. Atualmente, sabe-se que se tratava de *C. raciborskii*. Apenas na década de 80 surgiram referências da ocorrência desta espécie em outras regiões do Brasil: Sant'Anna et al. (1988) a descreveram na represa de Serraria, SP e Torgan & Garcia (1989) na Lagoa dos Patos, RS.

A grande expansão na distribuição de *C. raciborskii* deu-se a partir da década de 90, coincidindo com o aumento da eutrofização dos sistemas aquáticos nas mais diversas regiões do país (SANT'ANNA E AZEVEDO, 2000). Há indícios de que o fenômeno El Niño de 97-98 tenha também favorecido o desenvolvimento desta espécie em outras regiões do país (BOUVY et al., 1999, 2000).

3.3.2 Saxitoxina

Saxitoxina ($C_{10}H_{17}N_7O_4$) é o nome genérico que se tem adotado para um grupo de neurotoxinas conhecidas como “venenos paralisantes de mariscos” ou PSP (Paralytic Shellfish Poisoning) que foram primeiramente isoladas de dinoflagelados marinhos, responsáveis pela ocorrência de marés vermelhas (BITTENCOURT-OLIVEIRA E MOLICA, 2003).

Saxitoxina e seus análogos são neurotoxinas altamente potentes, responsáveis por 2000 casos anuais de PSP ao redor do globo, com taxa de mortalidade de 15 %. São produzidas por várias espécies de cianobactérias de água doce e dinoflagelados.

Florações destas espécies tóxicas levam a mortandades massivas de peixes e outros animais, bem como à contaminação dos recursos de água doce. Normalmente, bioacumula-se através da cadeia alimentar, em organismos marinhos utilizados na alimentação (JONASSON, 2008). Crustáceos e moluscos marinhos são particularmente resistentes às toxinas e, portanto, podem acumular níveis perigosamente elevados de PSPs pela ingestão de plâncton tóxico (PEARSON et al., 2010). A Figura 2 mostra as estruturas químicas das saxitoxinas e suas variantes em função da substituição dos radicais R1 a R3 na estrutura geral deste grupo.

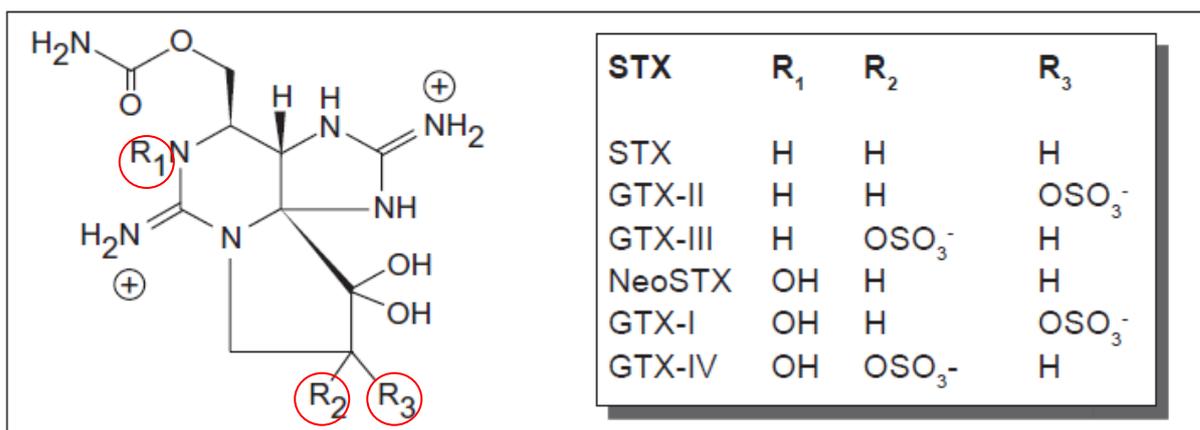


Figura 2. Estruturas químicas das saxitoxinas e suas variantes em função da substituição dos radicais R1 a R3.

Os alcalóides, em geral, são substâncias tóxicas formadas por compostos heterocíclicos nitrogenados, de baixo peso molecular, sintetizados por plantas e bactérias. Sua estabilidade é muito variável e, em muitas ocasiões, sofrem transformações espontâneas que dão lugar a produtos com maior ou menor potencialidade tóxica em relação ao produto de origem. No caso do alcalóide carbamato, a toxicidade varia e, como já mencionado, a saxitoxina é a mais potente (SIVONEN E JONES, 1999).

A estrutura química da molécula de STX e a influência do pH estudadas por Strichartz (1984), mostra que essa variante e todos os seus derivados, exceto a neoSTX, possuem estruturas tóxicas e cargas essencialmente constantes abaixo de pH 6,5. Para esse autor, a carga em dois grupos guanidinos pode ser a chave para se determinar a constância da toxicidade e a carga da STX em valores de pH ácidos. Essa carga é devido à protonação desses grupos básicos e pode ser removida pelo aumento do pH. A Figura 3.6 mostra a influência do pH na estrutura da molécula de STX.

A potencialidade (tóxica e de carga) da STX é relativamente constante com pH 6,5 a 8,2, mas cai rapidamente quando o pH é superior a 8,2, devido o maior envolvimento da carga do guanidino C8 em bloquear o canal de reação. Para valores de pH acima de 10, a potencialidade da toxina cai mais de 98%, impedindo uma ação direta da carga em C2 (CARVALHO, 2010).

Segundo Sivonen e Jones (1999), das toxinas até então isoladas, a saxitoxina é a mais potente. A DL50 (ip) em camundongos para saxitoxina purificada é de 10 µg/kg de peso corpóreo, enquanto que por consumo oral a DL50 é de aproximadamente de 263 µg/kg de peso corpóreo. No Brasil a portaria Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde recomenda que as análises para cianotoxinas incluam a determinação de cilindrospermopsina e

saxitoxinas (STX) se as espécies produtoras estão no manancial, observando, respectivamente, os valores limites de 15,0 µg/L e 3,0 µg/L equivalentes STX/L.

4. PROCESSO DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

A água pode conter inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas, considerados como impurezas, que podem prejudicar a saúde humana se não forem reduzidos ou eliminados.

Na água grande parte das partículas coloidais e moléculas das substâncias húmicas possuem cargas elétricas superficiais carregadas negativamente, devido aos seguintes processos, de acordo com (CARDOSO, 2007):

- Defeito na rede de cristais da matéria, pois a maioria das águas naturais superficiais apresenta muitos tipos de argilas, que são basicamente constituídas de silicatos de alumínio. Assim, ocorre a substituição dos átomos de alumínio por silício na rede do cristal, o que gera um excesso de cargas negativas na superfície desses agregados;
 - Ionização da superfície das partículas em suspensão na água, porque a matéria silicosa presente nessa suspensão pode sofrer hidratação para formar grupos silanol que, conseqüentemente também se ionizam, conferindo cargas negativas à matéria suspensa;
- 1 A matéria orgânica originária das substâncias húmicas em suspensão nas águas superficiais apresenta uma grande variedade de compostos contendo os grupos fenólicos, carboxílicos e aminas, parcialmente ionizados. Isso também confere cargas negativas à matéria em suspensão na água.

Pela ocorrência destes três fenômenos, os colóides dispersos na água se apresentam com cargas elétricas superficiais negativas, mesmo depois de um balanço com os íons de carga contrária presentes. Resumidamente, todas as partículas dispersas em águas cujo pH se encontra numa faixa de 4 a 10 apresentam cargas negativas devido à adsorção seletiva de íons eletronegativos. Como na prática as águas a serem tratadas estão dentro dessa faixa de pH, o processo de coagulação/floculação se desenvolveu baseado nas cargas negativas das impurezas da água (VALÊNCIA, 1976).

Muitas impurezas presentes na água são muito pequenas para que somente a decantação seja um processo de remoção efetivo. Desse modo, agente coagulante é adicionado à água,

reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão, a esse processo chama-se coagulação, processo químico usado na desestabilização das partículas coloidais. Já aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando flocos maiores que possam sedimentar é conhecida como floculação (RITCHER e NETTO, 2003).

Na coagulação adiciona-se um agente químico para gerar íons carregados positivamente na água, que contém colóides carregados negativamente. Como resultado, ocorre uma redução na repulsão existente entre as partículas (SILVA, 2005).

Na unidade de mistura rápida para que o processo de coagulação seja eficiente é indispensável a agitação intensa para propiciar interações entre o coagulante e a água formando espécies hidrolisadas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A floculação, etapa que se destina a aumentar as oportunidades de contato entre as impurezas da água desestabilizada pela ação do coagulante, deriva de três mecanismos distintos:

1. interação pericinética, que decorre da energia térmica das partículas (movimento Browniano), favorecendo encontros entre partículas de tamanho submícron;
2. interação ortocinética, que resulta do movimento da água induzido pela mistura, gerando um gradiente de velocidade entre as partículas, e assim provocando o encontro entre elas;
3. sedimentação, em que partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar. Esse último mecanismo ocorre preferencialmente nos decantadores.

Na floculação ocorre a agregação das partículas em suspensão. Essa aglomeração se dá em função das forças de Van Der Waals. A formação dos flocos pode ocorrer de maneira espontânea, apenas pelos sucessivos choques entre as várias partículas presentes. Sendo assim, não há necessidade de agitação tão intensa quanto aquela utilizada na mistura rápida, caso contrario ocorrerá a desagregação das partículas (PAULA, 2004)..

Entre as características da água e as condições de operação, que afetam o controle da coagulação, estão a cor, a turbidez, a temperatura, a alcalinidade, o pH e a dureza. Temperaturas baixas o floco se forma lentamente. Já em temperaturas regulares o floco se forma mais rapidamente e de forma mais eficiente (VALÊNCIA, 1992).

O fenômeno coagulação/floculação/decantação ou sedimentação no tratamento de água constituem etapas fundamentais na remoção de cor e turbidez, são dessas etapas que depende a eficiência da filtração (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

4.1 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

4.1.1 Coagulante

Muitos agentes coagulantes são usados nos processos de tratamento de água, como os coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e ferro), polímeros orgânicos, sintéticos e naturais.

Quando o alumínio é adicionado na água e hidrolisa, forma-se um grande número de espécies monoméricas, e possíveis espécies poliméricas. A maior parte desses produtos encontra-se em equilíbrio com o precipitado sólido de hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$. Estas espécies hidrolisadas podem ainda incluir compostos de alumínio polinucleares. A natureza dos produtos formados é afetada pelo pH de origem da água, alcalinidade, temperatura, outras partículas, matéria orgânica, dosagem de coagulante e pH de coagulação (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990).

Utilizando-se o sulfato de alumínio como coagulante, quando se trabalha com água que possua cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor, em torno de 5,0 a 6,0 do que quando se tem uma água com turbidez alta. Nesse caso, o pH de coagulação ideal fica em torno de 7,0 a 8,2. (AMIRTHARAJAH, 1989 citado por CAMPOS *et al.*, 2005).

4.2 Sedimentação

A sedimentação é o fenômeno físico que em decorrência da ação da gravidade, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. Ela propicia a clarificação da água - separação das fases líquida e sólida (ERMEL, 2010). As partículas que não são removidas na sedimentação sejam por seu pequeno tamanho, ou por serem de densidade muito próxima à da água, deverão ser removidas na filtração.

Esse é um fenômeno físico no qual as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido, em decorrência da ação da gravidade. Sendo assim, propicia a clarificação da água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Como as partículas coloidais presentes na água apresentam baixa velocidade de sedimentação, a coagulação química é necessária nas estações de tratamento de água, visando à redução da quantidade de material suspenso e dissolvido antes da filtração. A otimização do processo depende da qualidade a água bruta, das características químicas da coagulação, e dos parâmetros físicos da floculação. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

4.3 Filtração

A clarificação da água Normalmente, não é possível somente por meio do uso da coagulação/floculação e sedimentação, utilizando-se portanto a filtração. Esta consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microrganismos presentes na água, que escoam através de um meio granular.

É considerado um processo de separação físico, em que a água atravessa um leito filtrante, em geral areia e carvão, de modo que partículas em suspensão sejam retidas, produzindo uma água mais limpa. Para que as partículas na suspensão sejam satisfatoriamente removidas durante a filtração é imprescindível levar em consideração além da taxa de filtração, as características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, e sua forma de operação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Em geral, a filtração é a fase final de remoção das impurezas realizada em uma estação de tratamento de água – ETA, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com o padrão de potabilidade, conforme a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

A filtração rápida constitui uma barreira sanitária importante, podendo reter microrganismos patogênicos que resistem a outros processos de tratamento.

5. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

A presença de algas e cianobactérias em mananciais destinados ao abastecimento de água resultam em dificuldades operacionais do sistema de tratamento empregado, devido, em maior grau, a resistência química de algumas espécies, morfologia e flutuabilidade das

células. Ainda, deve-se considerar a elevada solubilidade das cianotoxinas na água, que tendem a passar facilmente pelo sistema de tratamento (BRANDÃO; DOMINGOS, 2006), repercutindo em uma reduzida eficiência no processo (LAPOLLI, et al. 2011)

Estudos com relação à remoção de cianobactérias e seus subprodutos, abordam as mais variadas tecnologias, desde as mais comuns, como a filtração lenta, e os processos convencionais, em que são consideradas as etapas de coagulação/floculação, decantação e filtração, até a adoção de etapas de pré e pós-oxidação utilizando cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, entre outros oxidantes, e adsorção em carvão ativado (SÁ, 2006; MONDARDO, 2004; SENS et al., 2005; QIAO; TAO, 2005; MELO FILHO, 2006).

No que refere à remoção de células viáveis de cianobactérias, o que se observa é que, de um modo geral, as seqüências de tratamento que envolvem a coagulação química podem apresentar elevada eficiência.

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005); Pádua (2006); Sá, (2006); Libânio (2008), resultados satisfatórios obtidos em cada seqüência de tratamento é altamente influenciada pelas condições de coagulação e floculação, sendo de grande importância que essa fase seja otimizada na fase de projeto (condições de mistura rápida e lenta, pH, tipo e dosagem de coagulante) e acompanhada de forma sistemática durante a operação da estação de tratamento. A coagulação é, por sua vez, influenciada pelas características dos gêneros e espécies de microalgas e cianobactérias presentes na água bruta, além de outros parâmetros de qualidade da água.

De Julio (2009) ao avaliar a remoção de células intactas de cianobactérias e cianotoxinas por meio da construção dos diagramas de coagulação para o cloreto férrico e Reagente de Fenton, Obteve uma remoção de células de cianobactérias e concentração de saxitoxinas abaixo do estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde e turbidez abaixo de 0,5 uT.

Falconer et al. (1989), relatam uma redução de apenas 20% da toxicidade de neurotoxinas oriundas da cianobactéria *Anabaena circinalis*, quando utilizado o sulfato de alumínio como coagulante com concentração inicial de 120 mg/L. Remoções da mesma ordem de grandeza foram obtidos com o uso de diversos tipos de polieletrólitos.

De acordo com estudos realizados por Drikas et al. (2001), numa unidade de decantação, observou-se, após dois dias, a lise celular das cianobactérias *Microcystis aeruginosa* presentes no lodo, ocorrendo assim a liberação da toxina que anteriormente estava na forma intracelular. Cinco dias depois houve uma redução de 80% dessas cianotoxinas,

atingindo a redução total após 13 dias. Tais taxas de remoção, entretanto, foram atribuídas a degradação bacteriológica da microcistina-LR.

No Brasil, a Portaria MS 2.914/2011 veta o uso de algicidas tais como sulfato de alumínio, sulfato de cobre, quelatos de cobre ou permanganato de potássio utilizado para controlar populações de cianobactérias em mananciais para abastecimento de água, bem como qualquer intervenção que provoque a lise celular, quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000 células.mL⁻¹.

A adoção por etapas de pré e pós-oxidação tem demonstrado resultados satisfatórios quanto à remoção de cianobactérias, mas apresentam problemas pela facilidade em promover a lise celular desses organismos, permitindo a liberação das cianotoxinas para o meio (SENS et al. 2005).

Em trabalhos realizados por Mondardo et al. 2006 utilizando ozonização e cloração na pré-oxidação de água, ensaios, em escala piloto, realizados com pré-ozonização, apresentaram melhores resultados quando comparados aos realizados com a pré-cloração. Em relação aos trihalometanos, por exemplo, a aplicação da pré-ozonização com 2 mgO₃/L reduziu em até 50% a formação desses compostos quando comparado ao emprego da pré-cloração.

Estudos utilizando a ozonização destacam que esta realizada ao término do tratamento, pode apresentar elevada eficiência de remoção de cianotoxinas, podendo resultar na completa degradação desses compostos. Por outro lado, a aplicação deste processo antes da remoção das células de cianobactérias potencialmente tóxicas deve ser analisada com cautela, uma vez que poderá promover a lise celular dos organismos e liberação de toxinas, além de considerar a formação de subprodutos da oxidação devido à presença de matéria orgânica e de material extracelular das cianobactérias (LAPOLLI, et al. 2011).

Em relação aos sistemas de filtração em areia, lenta ou direta, embora diversos estudos na literatura indiquem sua elevada eficiência quanto a remoção de cianobactérias e mesmo de cianotoxinas, altas densidades de algas e cianobactérias na água bruta podem resultar em uma rápida colmatção dos filtros, repercutindo em maiores paradas para limpeza ou remoção da camada biológica superficial (SÁ, 2006; MELLO, 2006; LAPOLLI, et al. 2011).

A reduzida eficiência dos sistemas em ciclo completo utilizados para o tratamento de água quanto à remoção de toxinas, induz a busca por novas tecnologias. Na literatura destacam-se os processos de separação com membranas como uma tecnologia promissora na obtenção de elevadas eficiências de remoção, tanto de cianobactérias como de cianotoxinas (Hitzfeld et al., 2000). Dentre os diferentes processos de separação por membranas, classificados em função do tipo de membrana utilizada e demais princípios de separação, a

microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF), tem sido objeto de estudo tendo em vista a remoção células de cianobactérias (Mierzwa, 2006).

Nos últimos anos o uso de dióxido de titânio (TiO_2), para tratamento fotocatalítico de água tem sido amplamente relatada devido a estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos, ativação por luz solar e possibilidade de sua recuperação e reutilização além de degradar potencialmente uma grande quantidade de resíduos orgânicos tais como: tintas, pesticidas, herbicidas, bactérias (DANIEL, 2001) e cianotoxinas ((NOGUEIRA E JARDIM, 1998, HASHIMOTO, IRIE e FUJISHIMA, 2005; LIU, et al, 2005, CHONG, et al, 2010).

Outra tecnologia método bastante promissor no que diz respeito ao tratamento de água, é a adsorção em carvões ativados devido sua grande diversidade de estrutura e das propriedades que facilitam sua utilização em praticamente todos os ramos da ciência e da engenharia (DERBYSHIRE, et al., 2001)., atuando na remoção de substâncias potencialmente recalcitrantes aos processos de tratamento como os cianotoxinas presentes nos mananciais.

6. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo e poroso, que foi submetido a um processamento para aumentar sua porosidade interna. Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores comumente utilizados são cascas de coco, arroz e de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêsego, damasco, amêndoa e azeitona, grãos de café, entre outros (FRANCISCHETTI, 2010).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleos. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêsego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos

vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 - 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

Um carvão eficaz deve ter grande área superficial, com os tamanhos apropriados dos poros para prender as espécies desejadas e cargas de superfície opostas àquelas dos adsorvatos.

O mais difundido processo de preparação do carvão ativado usado no tratamento de água é a ativação térmica. O material bruto é carbonizado para obter o carvão com o qual o vapor irá reagir para aumentar o volume de poros. A estrutura dos poros pode variar de acordo com a quantidade de vapor e com a temperatura necessária para produzir o carvão com uma dada porosidade (SILVA, 2005). No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 além de reagentes básicos como KOH e $NaOH$. Dentre esses agentes ativantes, o $ZnCl_2$ (cloreto de zinco) é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado. (PEREIRA et al, 2008).

O carvão ativado está disponível em duas diferentes formas: pó e granular. Para o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005). O tamanho das partículas também tem seu efeito na capacidade de adsorção do carvão, partículas menores de carvão ativado granular demonstraram ser mais eficientes (JÁGUARIBE et al., 2005).

A identificação das características físicas e químicas dos carvões ativados e indispensável, uma vez que as propriedades de cada adsorvente influenciam na eficiência de adsorção de determinados contaminantes seja orgânico ou inorgânico

6.1 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

A adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvida (ALVES,

2005). O processo contrário à adsorção, em que as moléculas são removidas da superfície do adsorvente, é chamado de dessorção (MASEL, 1996).

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação. Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato (CIOLA, 1981; BARROS, 2001; VASQUES, 2008). Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (CAMARGO et al., 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Forças de van der Waals

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como princípio a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST et al, 1982).

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas e átomos que estão sendo adsorvidos e o adsorvente, as interações podem ocorrer de duas maneiras na superfície do sólido: não específica ou específica. Outra forma de classificar a adsorção é como física ou

fisissorção e química ou quimissorção. As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/mol	Calor de adsorção = 10 - 200 Kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Coutinho et al. 2001.

7. MATERIAL E MÉTODOS

Neste item são apresentados tópicos que descrevem os fundamentos do trabalho experimental, o qual foi desenvolvido na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) UEPB/UFCG.

Foi avaliado o desempenho dos tratamentos em ciclo completo seguidos de adsorção em carvão ativado granular (CAG), quanto a eficiência de remoção saxitoxina. Os experimentos foram realizados em escala de bancada, em regime de batelada, utilizando o teste de jarros, compreendendo as fases de coagulação, floculação, sedimentação, e filtro de areia em coluna cilíndrica, representando a etapa de filtração.

Foram realizados ensaios de coagulação utilizando os coagulantes sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-16 H_2O, PA]$ VETEC e coagulantes auxiliares, polímeros sintéticos aniônicos e catiônicos ADFLOC. O sulfato de alumínio foi escolhido, por ser o coagulante mais comumente utilizado nas estações de tratamento de água do Brasil e pelo seu baixo custo.

Os ensaios de adsorção em colunas de CAG foram realizados concomitantemente aos experimentos que simulam a etapa de tratamento convencional supracitadas. O fluxograma da seqüência metodológica realizada durante as etapas experimentais é apresentado na Figura 3. Os materiais e métodos utilizados, assim como o desenvolvimento dos experimentos são abordados detalhadamente nos itens que se seguem.

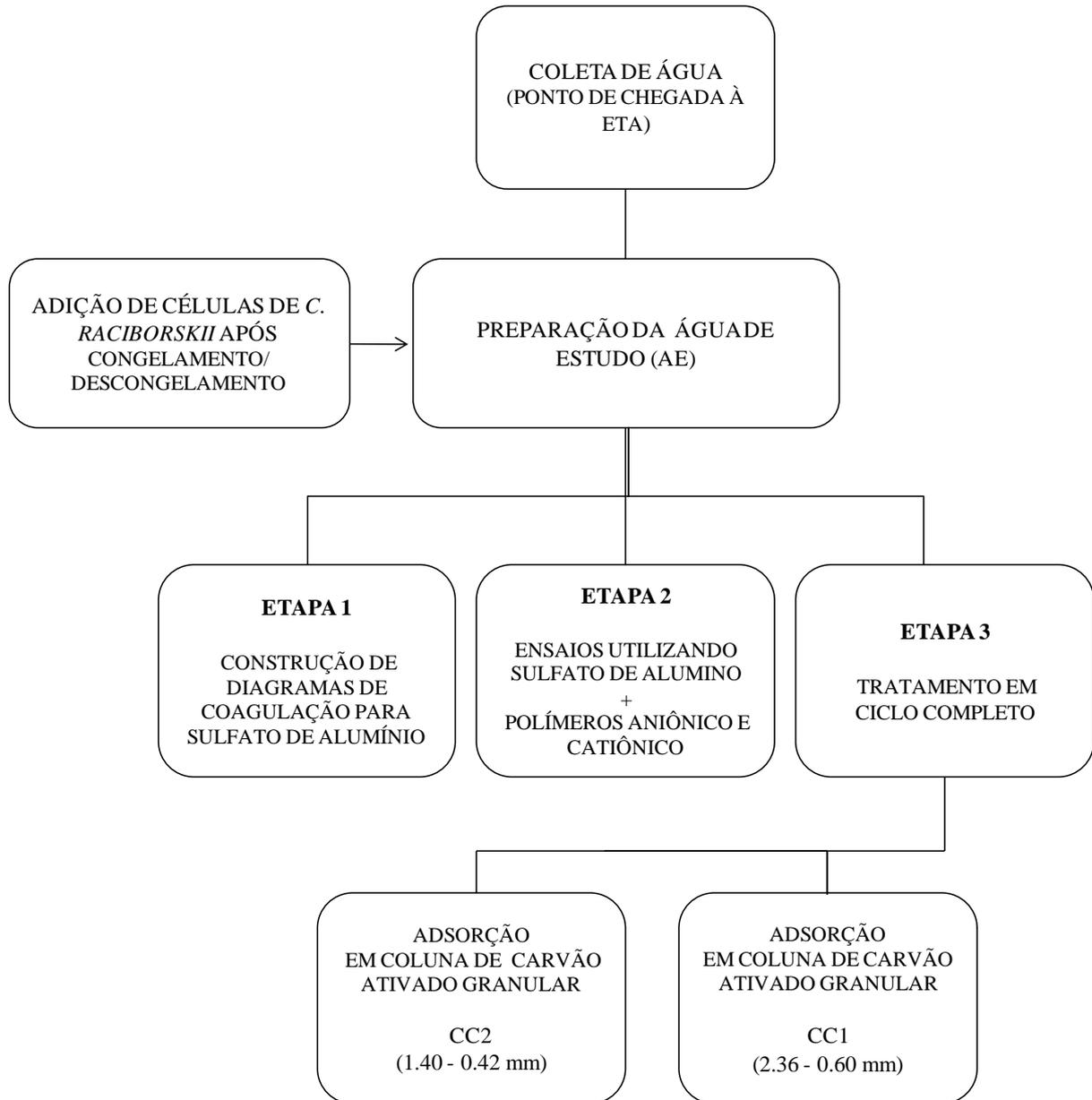


Figura 3. Fluxograma das atividades desenvolvidas nas etapas experimentais.

7.1 Local de realização dos experimentos

O sistema experimental foi instalado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES, localizada na cidade de Campina Grande (latitude 7° 13' 11" Sul e longitude 35° 52' 31" Oeste, com uma altitude média de 550 m acima do nível do mar), situada à 120 km da cidade de João Pessoa, capital do estado.

7.2 Obtenção de água base utilizada para o estudo

A água que serviu como base para realização dos experimentos foi proveniente do reservatório de Acauã, coletado no ponto de chegada à ETA de Itatuba (Figura 4), estação que abastece cerca de 27.601 habitantes, dos municípios de Itatuba, Ingá, Juarez Távora e Zumbi. A escolha dessa água apresentou como objetivo conferir aos experimentos características mais fidedignas dos corpos d'água superficiais sujeitos à floração de cianobactérias. A Figura 4 apresenta uma vista geral da ETA de Itatuba.



Figura 4. Vista geral da estação de tratamento de água - ETA de Itatuba.

A água era coletada a cada 7 dias e transportada ao laboratório em recipientes de 50 litros e transferida para uma caixa de fibra de vidro de 500 litros, onde era armazenada e preservada. Em todos os dias de atividade experimental, a água base foi monitorada quanto aos parâmetros alcalinidade, pH, cor aparente, cor verdadeira, turbidez e dureza. Essa caracterização objetivou conhecer a qualidade da água dia após dia verificando que não tivesse alterações qualitativas que pudessem interferir nos ensaios. Quando alguma alteração ocorria se coletava água nova para garantir que ensaios fossem realizados com água que apresentasse características próximas às iniciais.

Após a caracterização da água, se procedia à inoculação da água bruta com células de *Cylindrospermopsis raciborskii* numa concentração da ordem de 10^6 cel/mL. A escolha da concentração supracitada tem como alicerce o fato desse valor ser representativo de uma floração (DRIKAS et al., 2001; OLIVEIRA, 2005).

7.3 CULTIVO MONOESPECÍFICO DE *Cylindrospermopsis raciborskii*

As células de *Cylindrospermopsis raciborskii* (cepa T3 - tóxica) foram cultivadas e mantidas na Sala de Culturas de Algas e Cianobactérias da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES. A cepa foi fornecida pela Dra Sandra Azevedo, do Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ, tendo sido isolada no ano de 1996 no reservatório de água da represa Billings no estado de São Paulo.

O cultivo de cianobactérias ocorreu com meio ASM-1 (GORHAM; MCLACHLAN; HAMMER, 1964 modificado por REYNOLDS, JAWORSKI, 1978), estelizado à 121° C por 20 min, com pH ajustado para 8. O cultivo de células foi mantido sob condições de assepsia, temperatura controlada de 24 °C ± 1, fotoperíodo de 12 horas e com uma intensidade luminosa em torno de 1200 LUX, fornecidos por lâmpadas tubulares fluorescente de 40W. Ao atingir a fase exponencial de crescimento, após 15 a 18 dias de cultivo aproximadamente, foram realizados repiques da cultura para volumes maiores (Figura 5) e nesse momento a aeração passou a ser contínua.

A aeração foi realizada com auxílio de compressor de ar para aeração em aquário. Para evitar contaminação do cultivo pelo ar, eram conectados pipetas Pasteur com algodão, previamente autoclavadas, que foram colocadas entre o compressor de ar e os frascos onde foram cultivadas as células.

Para liberação da toxina intracelular a ser usada nos experimentos, as células das culturas de *Cylindrospermopsis raciborskii* eram submetidas ao processo de congelamento /descongelamento por três vezes consecutivas. Esse processo provoca o rompimento da membrana celular (lise) e conseqüentemente a liberação de toxina e de outros compostos intracelulares para o meio líquido. A Figura 5 apresenta cultivos de *Cylindrospermopsis raciborskii* distribuídos em distintos volumes seguindo o esquema de repicagem, e esse esquema é apresentado na Figura 6.

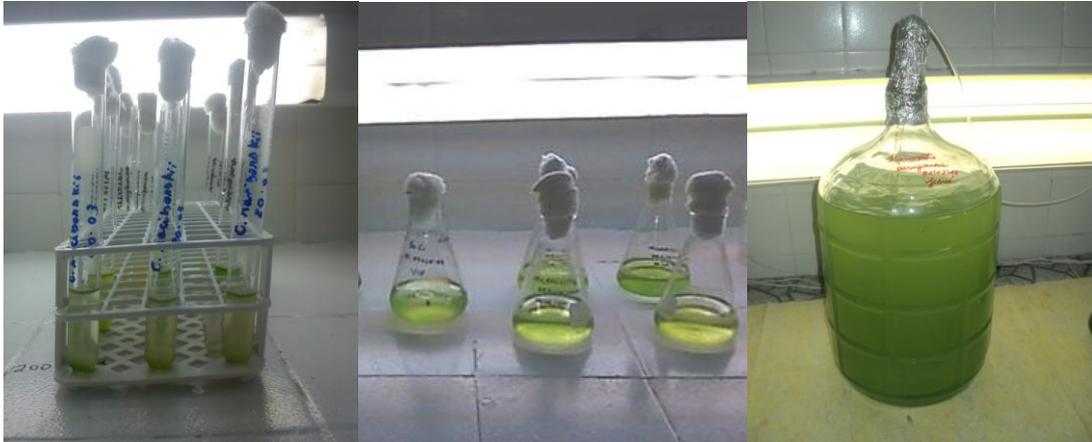


Figura 5. Cultivo de *Cylandrospormopsis raciborskii* distribuídos em distintos volumes seguindo o esquema de repicagem.

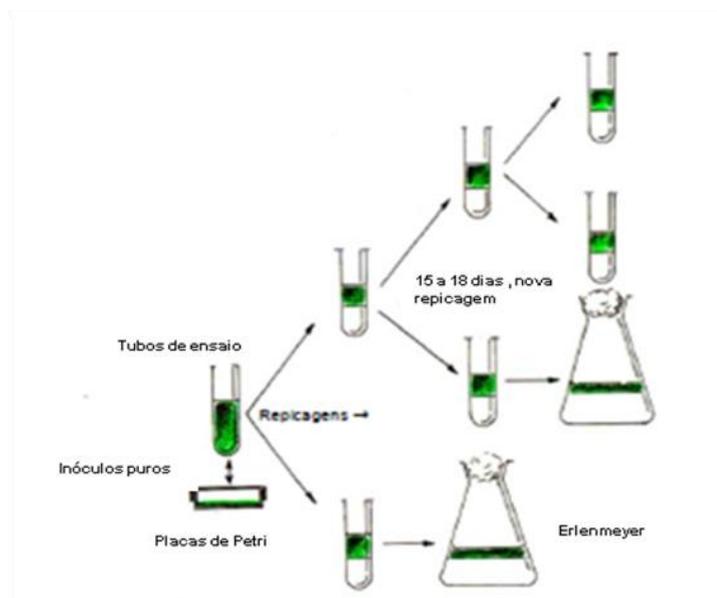


Figura 6. Esquema da repicagem de inóculos.
Fonte: Pousão-Ferreira, 2009.

7.4 Preparação da água de estudo (AE)

Para preparação da água de estudo (AE) foi utilizada a água do reservatório de Acauã coletada no ponto de chegada na ETA de Itatuba, aqui denominada de água base, acrescido de extrato bruto de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* numa concentração 10^6 cel/ml, após destas serem submetidas a lise celular pelo processo físico de congelamento/descongelamento por 3 vezes consecutivas e avaliada a concentração da saxitoxina celular no ELISA. A Figura 7 representa esse procedimento.

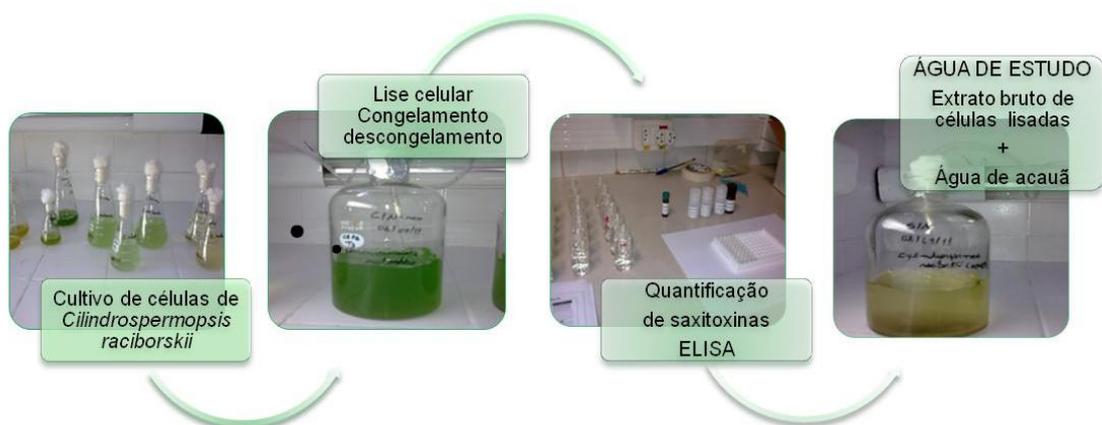


Figura 7. Procedimento para preparação da água de estudo.

A concentração da saxitoxina liberada pelo cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* lisado variou entre 50 e 80 μ g/L, concentração também observada por Silva, (2005) que utilizou a mesma cepa. No presente trabalho a saxitoxina foi quantificada pelo método de ELISA, utilizando-se kit marca Beacon Analytical Systems Inc. levando em consideração essa informação e o volume de cultura que foi utilizado em cada etapa optou-se em utilizar para os experimentos água de estudo (AE) diluída 10 vezes em água base (água do reservatório de Acauã), ou seja, para cada 100L de AE preparada, 90 L eram de água base e 10 L era de cultivo de lisado de *Cylindrospermopsis raciborskii*.

7.5 Etapas experimentais

O sistema experimental foi constituído em escala de bancada e operado em regime semi-contínuo. O procedimento envolveu as etapas descritas a seguir:

ETAPA I: Construção diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio;

ETAPA II: Ensaios utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares, polímeros aniônico e catiônico;

ETAPA III: Tratamento convencional (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).

7.5.1 Descrição da etapa I: Construção diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio.

Esses ensaios visaram identificar a eficiência de remoção turbidez, cor aparente e cor verdadeira, utilizando diferentes dosagens e tipos de coagulantes, em uma faixa ampla de pH.

Cinco valores de pH (5, 6, 7, 8, e 9) foram testados com a água de estudo. Para controlar o pH, foi utilizado acidificante (solução de ácido clorídrico, PA), ou alcalinizante (hidróxido de sódio , PA).

As dosagens de coagulante testadas variaram de 5 em 5 mg/L de sulfato de alumínio anidro, no intervalo de 5 a 60 mg/L e dosagens extremas de 75 e 90 mg/L desse coagulante para uma solução preparada a 1%, totalizando 14 dosagens de coagulante testadas para cada pH selecionado. As concentrações equivalentes de sulfato de alumínio nas diferentes dosagens utilizadas foram calculadas com base na porcentagem do alumínio na massa atômica do coagulante.

Uma vez que o equipamento de *jar test* permite que 6 dosagens sejam testadas concomitantemente, foram necessárias duas baterias de ensaio para cada valor de pH. A Figura 8 mostra os ensaios de coagulação utilizando o teste de jarros. Os parâmetros

operacionais utilizados durante os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação são apresentados na Tabela 2.



Figura 8. Ensaio de coagulação utilizando *Jar test*.

Tabela 2. Os parâmetros operacionais utilizados durante os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.

PARÂMETROS DE OPERAÇÃO	
Gradiente de mistura rápida	120 s^{-1}
Tempo de mistura rápida	60 s
Gradiente de floculação	50 s^{-1}
Tempo de floculação	20 min
Tempo de sedimentação	5 min
Velocidade de sedimentação	$1,4 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$

7.5.2 Descrição da etapa II: Ensaios utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e catiônico).

Nessa etapa, após serem definidos a melhor dosagem do coagulante sulfato de alumínio e pH (etapa I), foram testados coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e polímeros catiônico) visando otimizar a remoção dos parâmetros relatados anteriormente.

Os polímeros sintéticos testados foram da marca ADFLOC, sendo um aniônico e outro catiônico, utilizados na forma de solução a 0,1%. A variação das dosagens de polímeros foram de 0,1 a 2 mg/L em intervalos de 0,1; 0,2 e 0,25mg/L, dependendo da dosagem a ser testada. Os parâmetros operacionais utilizado nos ensaios de coagulação seguiram os valores citados na etapa I.

Uma vez conhecido desempenho dos polímeros e sua viabilidade combinado ao sulfato de alumínio, foi definida a dosagem ótima e testados os tempos de sedimentação de 5, 10, 15, 25 e 30 minutos.

7.5.3 Descrição da etapa III: Tratamento convencional seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).

A etapa III teve por objetivo a realização do tratamento da água em sistema convencional configurados pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de uma etapa de adsorção em coluna de carvão ativado granular (GAC).

7.6 Descrição geral do sistema experimental

O sistema consistia de um reservatório de plástico cônico de polipropileno para o armazenamento de água decantada, proveniente do *jar test*, com capacidade de 100 litros. O reservatório foi interligado por intermédio de duas bombas peristálticas com vazão controlada para 1L/h, e cada bomba conectava-se a dois filtros de laboratório de areia (FLA), totalizando 4 FLA. Estes se acoplavam a duas colunas de CAG, denominada CC1 e CC2, com granulometrias distintas (Figura 9).

O efluente de cada dois FLA convergiam para entrada de uma coluna de CAG, conferindo uma vazão de 2L/h em cada coluna de carvão. O sistema foi operado em escala de bancada em regime semi-contínuo, monitorado por um período de 48h. Ao longo desse monitoramento o sistema foi alimentado com água oriunda do *jar test* após coagulada /floculada/sedimentada, em intervalos de 4 horas. Foram preparados 50L de água de estudo

(AE) e esta era depositada nos seis jarros (2L de capacidade) do aparelho de *jar test* (1 batelada), ao término do ensaio, a água era coletada ate a marca de 3,5 centímetros indicada em cada recipiente.

Cada batelada de ensaio de coagulação permitia coletar 3,6 L de água, cerca de 600 mL por jarro, perfazendo 14L de água decantada (AD) obtida a partir de 4 bateladas de ensaios de *jar test* para quantidade de AE preparada (50L). A cada preparo da água de estudo eram retidas alíquotas para investigação dos parâmetros mencionados no item 5.7.

As amostras foram coletadas em intervalos de 1 h, cerca de 20 mL. Os pontos de coleta compreenderam: o reservatório de água (água decantada-AD); a saída dos filtros de laboratório de areia (FLA), ou seja, entrada em cada coluna de carvão (CC1 e CC2) e efluentes de CC1 e CC2. O procedimento de coleta ocorreu de modo inverso ao fluxo de água no sistema experimental (CC→FLA→AD) (Figura 9).

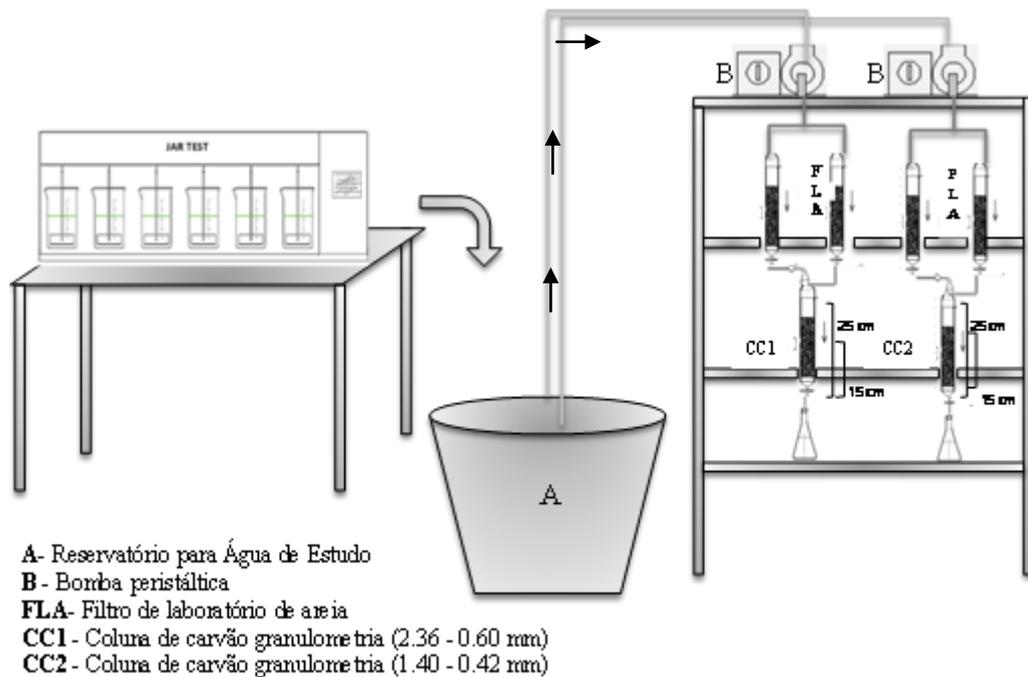


Figura 9. Esquema simplificado do sistema experimental.

7.6.1 Filtro de laboratório de areia (FLA)

Os filtros de laboratório de areia (FLA) foram confeccionados em tubos de plástico PVC, com cerca de 25 cm de comprimento e 2,1cm de diâmetro interno, com sistema de retrolavagem. O filtro foi operado em fluxo descendente com taxa de filtração de $69,3\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$, preenchido com meio filtrante composto por 15 cm de areia disposto em coluna, com granulométrica entre 0,42 e 0,6 mm (Tabela 3). Na Figura 10, se apresenta uma foto do FLA.

Tabela 3. Características do filtro de laboratório de areia (FLA).

CARACTERÍSTICAS	VALORES
Tamanho dos grãos de areia	0,42 -0,6 mm
Taxa de filtração	$69,3\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$
Altura da camada filtrante	15 cm

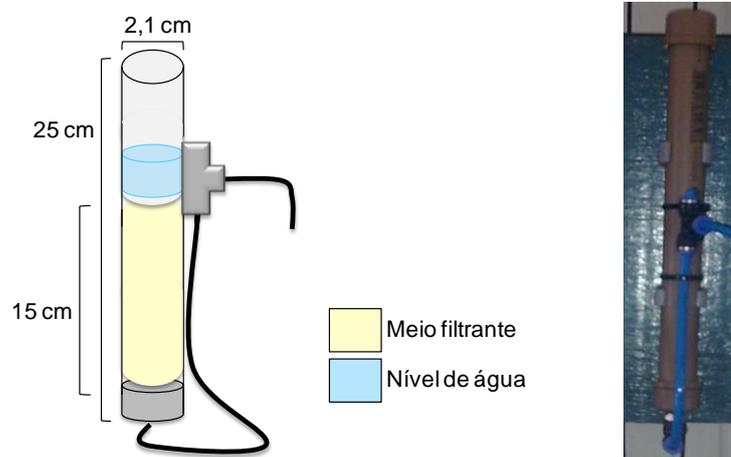


Figura 10. A- Desenho do filtro de Laboratório de areia (FLA). B-Filtro de laboratório de areia (FLA) utilizado nos experimentos.

7.6.2 Caracterização do carvão utilizado no experimento

O carvão ativo granular (CAG) utilizado nesta investigação experimental foi doado pela empresa Cabonmar, Indústria de Carvão Ativado LTDA.

Foram utilizados dois carvões de casca de coco do dendê de granulometria 2,36 a 0,60 mm e 1,40 a 0,42 mm. Esses carvões foram caracterizados no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, através das técnicas PCZ, e BET. Os resultados da caracterização são mostrados na Tabela 4 e na Tabela 5 se apresentam as especificações de acordo com o fabricante dos carvões.

Tabela 4. Caracterização dos carvões ativados utilizados no sistema experimental.

CARACTERIZAÇÃO			
	Granulometria	CAG1 (2,36-0,60 mm)	CAG2 (1,40-0,42 mm)
Técnica			
PCZ	pH _{pcz}	9,11	9,58
	Densidade (g/cm ³)	1,674	1,607
	Superfície Específica BET (m ² /g)	402,641	374,036
	Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,21000	0,20900
Técnica	Área de Microporos (m ² /g)	591.356	587.930
BET	Tamanho médio dos Microporos (Å)	8,565	14,202
	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,22860	0,22510
	Diâmetro Máximo dos Poros (Å)	637,00	754,00
	Diâmetro Médio dos Poros (Å)	12,03	18,22

Tabela 5. Especificações do carvão ativado granular de acordo com o fabricante.

Especificações	
Numero de iodo	Min. 900 mg/g
Densidade Aparente	Min. 0,45 –0,55 +- 0,05 g/cm ³
Dureza	Min. 95 %
Abrasão	Min. 85 %
Cinzas	Max. 10 %

7.6.3 Colunas de carvão ativado granular (CCAG)

As colunas de CAG foram construídas no mesmo material que os filtros de laboratório de areia (FLA) e configuradas de modo a atingir uma altura de 15 cm de CAG. O preparo do material adsorvedor consistiu nas etapas elencadas a seguir:

1. Pesagem de uma massa equivalente a altura estabelecida para cada coluna de CAG (15 cm), cerca de 52 mL. Este procedimento foi realizado em duplicata para cada carvão;
2. Os carvões foram submetidos à lavagem com água deionizada de modo a eliminar sujeiras, para o qual se lavava com água repetidas vezes até se obter água o mais límpida possível;
3. Após a lavagem os adsorventes foram transferidos para uma erlenmeyer de 1L e fervidos durante 10 min, para permitir a completa introdução de água nos vazios do CAG e, conseqüentemente, a retirada de ar do seu interior;
4. Após o arrefecimento, os CAGs, foram transferidos para a coluna com o auxílio de um funil e água deionizada. A disposição do CAG dentro da coluna foi efetuada sempre com a água em seu interior mantendo o material submerso.

Na Tabela 6, são apresentados os dados referentes à montagem e operação das colunas de carvão e na Figura 11 se apresenta o desenho da coluna de carvão ativado granular (CAG).

Tabela 6. Dados referentes à montagem e operação da coluna de carvão no sistema experimental.

	Coluna de carvão ativado granular	
	CC1	CC2
Massa (g)	29,6	29,78
Tempo de contato (s)*	45	45
Altura (cm)	15	15
Granulometria (mm)	2,36 – 0,60	1,40 – 0,42
Volume da coluna (mL)	52	52
Volume de vazio na coluna (mL)	26	26

*tempo teórico

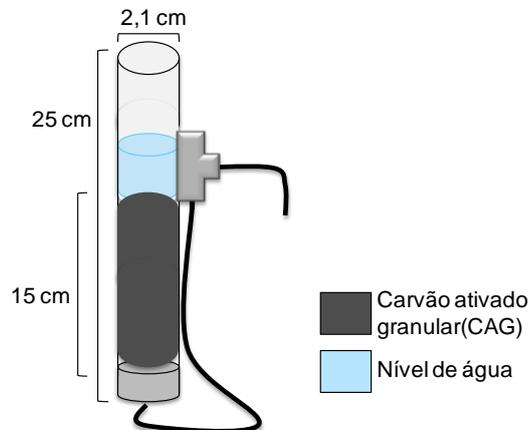


Figura 11. Desenho da coluna de carvão ativado granular (CAG) utilizado no sistema experimental.

7.7 Tratamento estatístico dos dados e comparação entre os métodos

Os dados do monitoramento do sistema experimental foram tratados com o auxílio de ferramentas estatísticas, tais como: a estatística descritiva, o teste de variância ANOVA.

Para comparação entre os tratamentos que compõe a etapa III, descrita anteriormente foram realizadas técnicas de Análise de Variância (ANOVA) com o objetivo de verificar a existência ou não de diferenças significativas nos valores dos parâmetros estudados com auxílio do software estatístico Minitab 15. Para organização dos dados referentes às isotermas de adsorção foi empregado o software Origin 8.1.

7.7.1 Métodos de análise

As variáveis avaliadas durante os experimentos foram: temperatura; pH; cor aparente e verdadeira; turbidez; alcalinidade e dureza. Na Tabela 7 são apresentados os principais parâmetros investigados. A análise quantitativa de toxina foi realizada através do teste Imunoabsorvente Ligado à Enzima-ELISA (Beacon Analytical Systems Inc., ME, EUA.)

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos

PARÂMETRO	MÉTODO	REFERÊNCIA
Temperatura (°C)	2550 A	APHA, 2005
pH	4500 B	APHA, 2005
Turbidez (uT)	2130 B	APHA, 2005
Cor aparente e verdadeira (uH)	2120 C	APHA, 2005
Alcalinidade (mg CaCO₃/L)	2320 B	APHA, 2005
Dureza (mg CaCO₃/L)	2340 C	APHA, 2005

7.7.2 Análises de saxitoxinas

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

A determinação de saxitoxina ocorreu pelo Ensaio de Imunoabsorvente Ligado à Enzima-ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay), que se baseia numa reação bioquímica resultante da presença de anticorpos policlonais contra a saxitoxina. Foram utilizados kits de saxitoxina em placa (Beacon Analytical Systems Inc., ME, EUA) cuja leitura ocorreu em leitora de microplacas Biotek ELX 800.

Os métodos bioquímicos específicos do teste ELISA, possibilitam obter informações sobre concentração das cianotoxinas, sejam estas provindas de amostras coletadas em ambiente natural ou de cultivos em laboratório (MINILLO, 2005).

7.7.3 Análise quantitativa de células de cianobactérias

O objetivo da análise quantitativa foi para verificar a densidade celular e correlacioná-la com a produção de saxitoxinas. Simultaneamente a observação detalhada de varias lâminas da cultura permitia o controle da pureza das culturas de *Cylindrospermopsis raciborskii*.

A análise quantitativa do fitoplâncton foi realizada pelo método de sedimentação de Utermöhl (1958), com o auxílio de microscópio triocular invertido Coleman NIB -100, com aumento de até 400X. Foram contados no mínimo, 100 indivíduos da espécie mais freqüente, de modo que o erro for inferior a 20% e o coeficiente de confiança superior a 95%. Os resultados foram expressos em densidade (cel/ml) e calculados de acordo com a fórmula descrita por Ross (1979).

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

Onde:

n= número de indivíduos efetivamente contado

s= área do campo em mm²

c= número de campos contado

h= altura da câmara de sedimentação em mm;

F= fator de correção para mililitro ($10^3 \text{ mm}^3/1 \text{ ml}$)

7.8 Capacidade adsortiva dos CAGs

Com o término do monitoramento do sistema experimental foi obtida a capacidade adsortiva dos CAGs, com base nas concentrações de saxitoxinas advindas do efluente dos FLAs (em média $5 \mu\text{g/L}$); nas massas de CCAG estudadas e dados já mencionados na Tabela 6 do item 6.5.1.3.

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q) obtida foi calculada conforme a Equação 2.

$$q = \frac{(C_0 - C_E)}{m} \cdot V \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

C₀: concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g/L}$)

C_E: concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio ($\mu\text{g/L}$)

V: volume da solução de saxitoxina (L)

m: massa do material adsorvente (Kg)

Com os resultados foram calculadas as isotermas tanto para o modelo de Freundlich, como para o modelo de Langmuir.

Para construção da isoterma de Freundlich, calculavam-se os logaritmos da concentração residual (C_E) e da massa de saxitoxinas por unidade de carvão (q). Com base na equação linearizada da isoterma de Freundlich (Equação 3), na abscissa do gráfico usava-se logaritmo da concentração residual de saxitoxinas ($\log C_E$) e na ordenada, logaritmo de q .

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

A isoterma de Lagmuir é expressa pelas Equações 4 e 5 na sua forma Linear.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação (4)}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação (5)}$$

A constante $q_{m\acute{a}x}$ corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e , enquanto b é a constante relacionada a energia de adsorção.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados e discutidos neste capítulo os resultados da etapas I (construção de diagramas de coagulação); etapa II (ensaios utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e catiônico)) e etapa III (tratamento convencional seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG)). Os resultados referentes à caracterização da água de estudo foram resultantes de seis coletas. Optou-se por trabalhar com dados médios, facilitando a apresentação e a compreensão dos dados.

8.1 Caracterização da água base e água de estudo

A Tabela 8 apresenta os dados da caracterização da água bruta coletada no açude de Acauã e da água de estudo após a adição de cultura lisada de *Cylindrospermopsis raciborskii*.

Tabela 8. Caracterização da água bruta e da água de estudo utilizadas na realização do diagrama de coagulação com células de *Cylindrospermopsis raciborskii* utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

Parâmetros	Água base	Água de estudo
	Média	
pH	7,72	7,67
Temperatura (°C)	26,13	25,97
Alcalinidade total (mgCaCO₃/L)	98,04	96,06
Dureza total (mgCaCO₃/L)	225	223
Cor aparente (uH)	77,25	130,83
Cor verdadeira (uH)	24,33	43,54
Turbidez (uT)	3,49	10,41

Com base nos resultados da Tabela 8 pode se verificar que os valores para alcalinidade total, tanto na água base como na água de estudo, foram elevados. Os valores situaram se

próximos a $98 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$ o que já era esperado, visto que uma característica das águas da região é a alta alcalinidade, conforme relatado em trabalhos anteriores (DINIZ, 2005; ARRUDA, 2009). É válido ressaltar ainda, o grande acréscimo de turbidez, cor aparente e verdadeira quando adicionado à água base o extrato de células lisadas, de forma que este incremento observado em tais parâmetros foram praticamente determinado pela inoculação do extrato celular lisado.

8.2 Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação com utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

Os diagramas de coagulação representativos dos ensaios realizados na etapa I, com água de estudo contendo cerca de 10^6 cel/mL de *Cylindrospermopsis raciborskii* submetidas a congelamento/descongelamento estão apresentados nas figuras 12 e 13 em termos de turbidez e cor verdadeira remanescente.

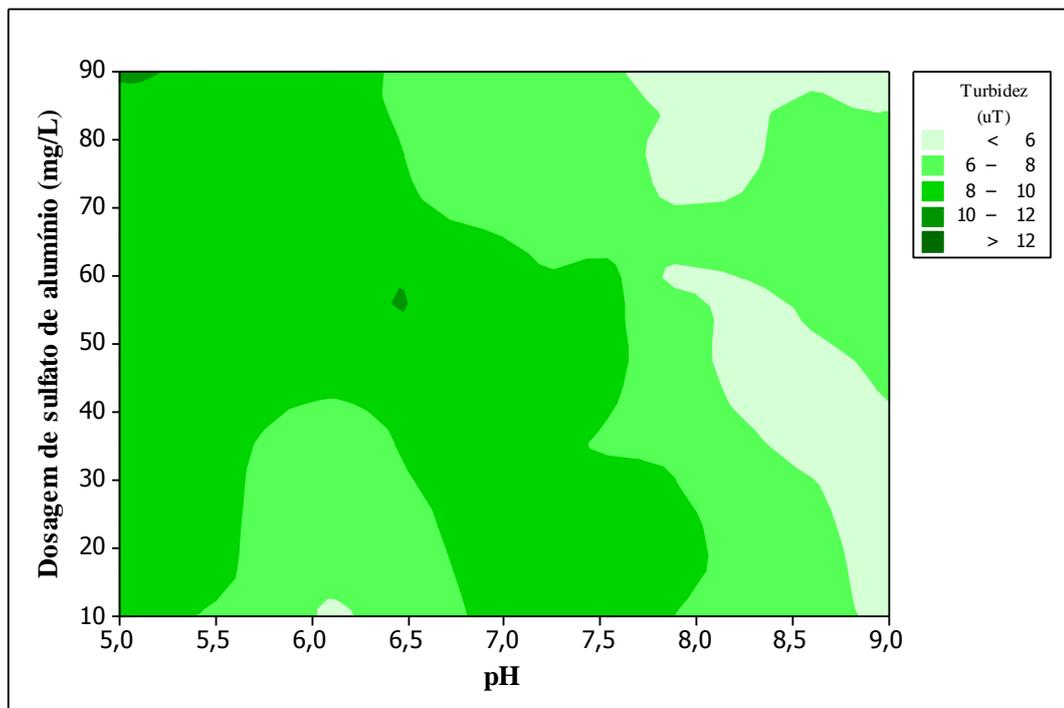


Figura 12. Diagrama de coagulação em termos de remoção de turbidez, com água de estudo (AE) decantada, contendo $4 \times 10^6 \text{ cel/mL}$, de uma cultura de *Cylindrospermopsis raciborskii*, utilizando sulfato de alumínio como coagulante. Valor inicial: 11 uT.

Como se pode observar na Figura 12, as remoções de turbidez foram baixas para todos os valores de pH de coagulação e dosagens de coagulante. A melhor remoção, embora ainda baixa foi da ordem de 54%. Estas ocorreram de forma mais expressiva numa faixa de pH (8-9) com uma dosagem de sulfato de alumínio de 30 a 90 mg/L. Outra remoção em torno de 52% foi observada para uma combinação pontual de pH 6 e a dosagem de sulfato de alumínio aproximadamente de 10 mg/L.

Ermel (2010) em trabalhos em escala de bancada de ensaios de coagulação realizados com sulfato de alumínio e células de *Cylindrospermopsis raciborskii* na concentração de 10^6 cel/mL observou também baixas de remoções de turbidez para todos os valores de pH e dosagens testados, com remoções por volta de 40%. Esta baixa remoção, por ser atribuída à morfologia da cianobactéria em questão por ser filamentosa e possuir vesículas gasosas. Por ser o tamanho do filamento consideravelmente maior do que os flocos complexos de alumínio formados na coagulação, a dosagem de coagulante não segue nenhuma lei estequiométrica (BERNHARDT & CLASEN, 1991), dificultando assim a formação satisfatória dos flocos e sua sedimentação.

Entretanto, no estudo realizado por Ermel (2010) foram utilizadas células intactas da cianobactéria, já no presente estudo as células foram submetidas a lise celular (congelamento/descongelamento) para liberação da toxina intracelular. Com a ruptura das células, além das SXT, suas variantes e outras substâncias orgânicas podem ser liberadas comprometendo o processo de coagulação.

Nos estudos de Takaara e colaboradores (2007) ao analisar possíveis substâncias inibitórias no processo de coagulação, isolaram proteínas de substâncias produzidas por *Microcystis aeruginosa* utilizando cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante. Tanto a matéria orgânica celular (MOC) quanto a matéria orgânica extracelular (MOE) foram estudadas através de análises de cromatografia de afinidade. Concluíram que as proteínas presentes nesses compostos são possíveis substâncias inibidoras para a coagulação com PAC. Estas proteínas poderiam consumir o PAC no processo de coagulação devido à formação de complexos quelantes fornecendo ação inibitória ou diminuição da eficiência de coagulação entre proteínas e coagulante. Ainda sugerem que o consumo de PAC pelas substâncias dissolvidas das cianobactérias poderia ser um das causas importantes do aumento na demanda de coagulante.

A Figura 13 apresenta o diagrama de coagulação para remoção de cor verdadeira, com água de estudo contendo 4×10^6 cel/mL de *Cylindrospermopsis raciborskii*, utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

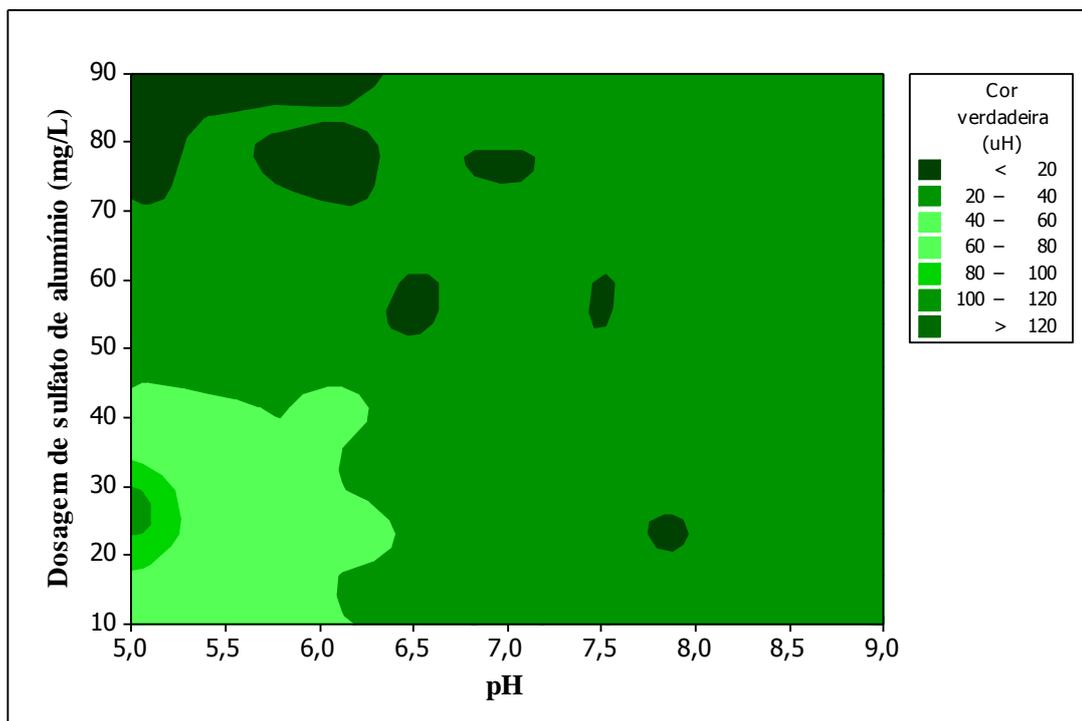


Figura 13. Diagrama de coagulação para remoção de cor verdadeira, com água de estudo (AE) decantada contendo 4×10^6 cel/mL de *Cylindrospermopsis raciborskii*, utilizando sulfato de alumínio como coagulante. Valor inicial: 43,5

A remoção de cor verdadeira, a partir dos dados apresentado no diagrama através da Figura 13, mostrou faixas pontuais de remoção com dosagem de sulfato de alumínio com valores de 25, 50, 60, 70 e 90 mg/L na faixa de pH de 5 a 8,0. Alcançaram remoções na ordem de 88,5% para combinações de dosagens altas de sulfato de alumínio (80 e 90 mg/L) e pH baixo (5-6). Para pH 8 e com 25 mg/L de sulfato e alumínio, os percentual de remoção foi da ordem de 65%.

Para a escolha da melhor dosagem é necessário obter uma menor concentração do coagulante ajustado a um pH o mais próximo possível do natural. Os percentuais de remoção se mostraram superiores a 50% em pH semelhante ao da água de estudo utilizada para realização do presente trabalho.

Nesse sentido para os ensaios de coagulação neste estudo, adotou-se como referência o parâmetro cor verdadeira, elemento de difícil remoção devido seus constituintes fúlvicos e húmicos,

Tal parâmetro por se encontrar dissolvido e possuir MON em sua composição, compete diretamente com outras substâncias orgânicas por sítios de adsorção em processos

que empregam carvão ativado, próxima etapa da presente pesquisa, comprometendo a adsorção do composto alvo (SXT).

Além disso, espera-se que com a configuração do tratamento convencional (etapa subsequente) os valores remanescentes de turbidez tendam a diminuir com a filtração.

8.3 Ensaios utilizando sulfato de alumínio e coagulantes auxiliares, polímeros aniônico e catiônico.

Visando aperfeiçoar o processo de coagulação e conseqüentemente a remoção dos parâmetros analisados no presente trabalho, utilizaram-se polímeros como auxiliares de coagulação. Na Tabela 9 estão distribuídas as diferentes dosagens testadas dos polímeros aniônicos e catiônicos.

Tabela 9. Desempenho dos coagulantes auxiliares (polímeros aniônico e catiônico) em AE decantada combinados com dosagem fixa de sulfato de alumínio (25 mg/L).

Ensaio	Dosagens		Turbidez (uT)		Cor aparente (uH)		Cor verdadeira (uH)	
	Sulfato de alumínio (mg/L)	Polímeros (mg/L)	Aniônico	Catiônico	Aniônico	Catiônico	Aniônico	Catiônico
AE	0,0	0,0	6,95		170		28	
1	25	0,1	6,76	6,49	152	145	24	25
2	25	0,2	7,01	7,02	150	162	22	22
3	25	0,3	6,29	6,83	143	149	22	23
4	25	0,5	6,45	6,27	152	143	24	25
5	25	0,75	6,71	6,14	149	133	22	22
6	25	1	5,91	4,93	129	111	19	20
7	25	1,25	4,79	4,88	104	94	15	12
8	25	1,75	4,19	5,67	88	88	19	15
9	25	2	4,66	5,68	90	98	19	19
10	25	2,25	3,89	5,41	79	91	19	15

AE – água de estudo

Em muitos casos, a ação dos polímeros catiônicos está relacionada à força de adsorção com partículas negativas e a conseqüente redução da dupla camada de repulsão, resultando na agregação, já os polímeros aniônicos atuam na formação de pontes partícula-polímero-partícula.

Com relação ao desempenho dos polímeros, observa-se que dosagens mais baixas, tanto do polímero catiônico quanto do aniônico, entre 0,1 e 1,0 mg/L, apresentaram remoções baixas, sem grandes variações. A partir de dosagem maiores (1,25 – 2,25), o polímero catiônico, em geral, se destaca em relação ao aniônico, com remoções de 48% para cor aparente com dosagem de 1,75mg/L, se sobressaindo a remoção de cor verdadeira (57%), para uma dosagem de 1,25mg/L.

A próxima etapa foi averiguar se os resultados obtidos anteriormente, se mantinham constantes. Foram realizados 12 repetições com a melhor dosagem do sulfato de alumínio (25 mg/L) e este combinado à melhor dosagem do polímero, neste caso o catiônico.

Na Tabela 10 estão representados os valores médios das repetições da melhor dosagem em termos de turbidez e cor verdadeira para o sulfato de alumínio e polímero catiônico.

Tabela 10. Repetição de dosagens ótima de sulfato de alumínio e polímeros catiônico para remoção de turbidez e cor aparente na água decantada.

Sulfato de alumínio (25mg/L)			
	Água de estudo	Água coagulada	Remoção (%)
Turbidez (uT)	6,5	6,2	4
Cor verdadeira (uH)	51	15	71
Sulfato de alumínio (25 mg/L) + Polímero catiônico (1,25 mg/L)			
Turbidez (uT)	6	5	17
Cor verdadeira (uH)	51	17	66

Pelos resultados da Tabela 10, se inferi que o uso do coagulante auxiliar na dosagem de 1,25 mg/L é eficiente na remoção de cor verdadeira, parâmetro considerado importante para o estudo em questão. Entretanto, quando comparados às repetições das melhores dosagens de sulfato de alumínio e de polímero catiônico (Tabela 10), observa-se que as eficiências de remoções não se repetem com o uso do polímero, apresentando percentuais baixos de remoção, superando o sulfato de alumínio em relação à turbidez. A remoção de cor

verdadeira foi melhor para sulfato de alumínio em relação ao polímero catiônico, para sua melhor dosagem. Conclui-se que as dosagens de coagulantes auxiliares utilizadas nos ensaios de coagulação não mostraram eficiência que justifique sua aplicação.

Com a definição da melhor dosagem de sulfato e alumínio (25 mg/L) a 1% e pH natural (7,6) a próxima etapa foi definir o melhor tempo de sedimentação. Foram avaliados tempos de sedimentação de 5; 10; 15, 25 e 30 min.

Na Figura 14 se apresentam os resultados do efeito do tempo em função da turbidez para a dosagem de sulfato de alumínio (25mg/L).

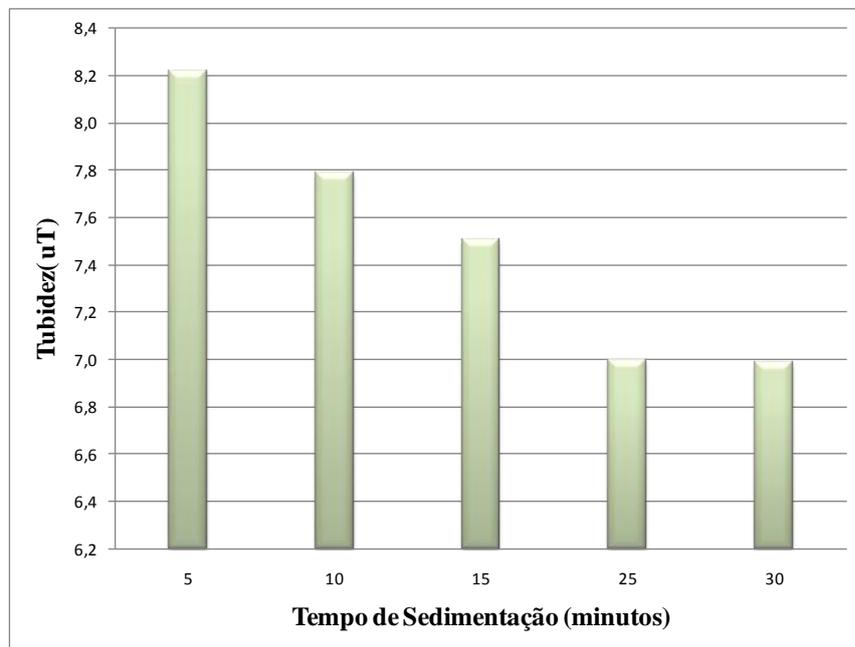


Figura 14. Tempo de sedimentação e turbidez para dosagem de sulfato de alumínio de 25 mg/L.

A análise de variância mostrou a ausência de diferenças significativas para os valores de turbidez remanescentes, visto que para um tempo de 5 min a turbidez foi aproximadamente de 8,2 uT, enquanto que para 30 min o valor final foi de aproximadamente 7,0 uT.

Durante a sedimentação, a turbidez (partículas suspensas), não teve diferença significativa ao longo dos tempos testados, adotando-se o menor tempo (figura 14). O tempo de decantação esta atrelado ao tamanho dos decantadores. Analisando em escala real quanto maior o tempo de decantação, maior é a deposição de lodo, necessitado de maior área para sua construção, fator importante para sua instalação nas ETAs.

8.4 Etapa III: Tratamento convencional (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) seguido de adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG).

8.4.1 Remoção de cor verdadeira, turbidez e saxitoxianas em cada fase do desenvolvimento experimental.

A Figura 15 apresenta os resultados referentes à remoção de turbidez nas unidades de tratamento convencional e nas CC1 (CAG: 2,36 – 0,60mm) e CC2 (CAG: 1,40 – 0,42mm).

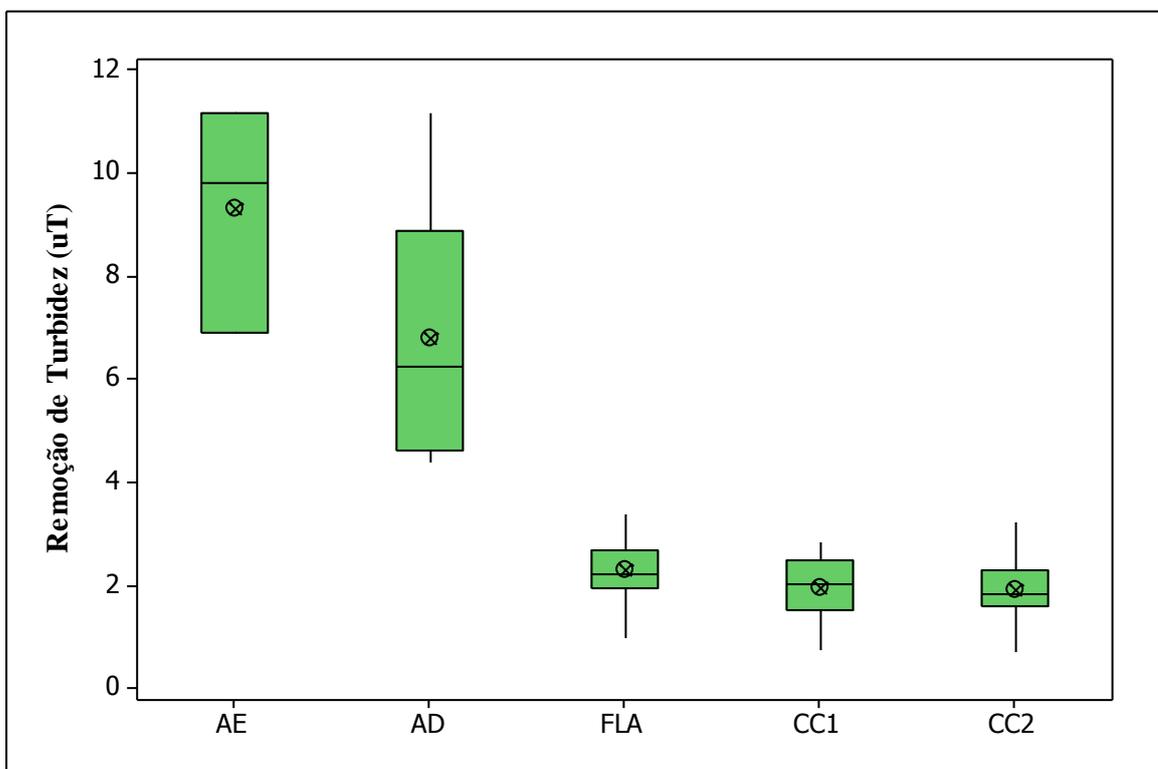


Figura 15. *Boxplot* da turbidez (uT) remanescente nos efluentes da água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão ativado1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2).

Na Figura 15, observa-se que houve remoção no tratamento convencional, coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração. A média na água de estudo (AE) foi 9,2 uT, decrescendo para 6,77 uT na água decantada (AD) sendo reduzida no FLA para 2,66 uT, havendo portanto uma remoção mais significativa no FLA, aproximadamente 73,5%,

percentual já esperado, uma vez que as partículas suspensas ficam retidas no meio filtrante. Não houve grandes variações mantendo-se praticamente constante nos efluentes da CC1 (1,93 uT) e CC2 (1,86 uT).

A Figura 16 apresenta dados de remoção de cor verdadeira (uH) nos efluentes água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão 1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2).

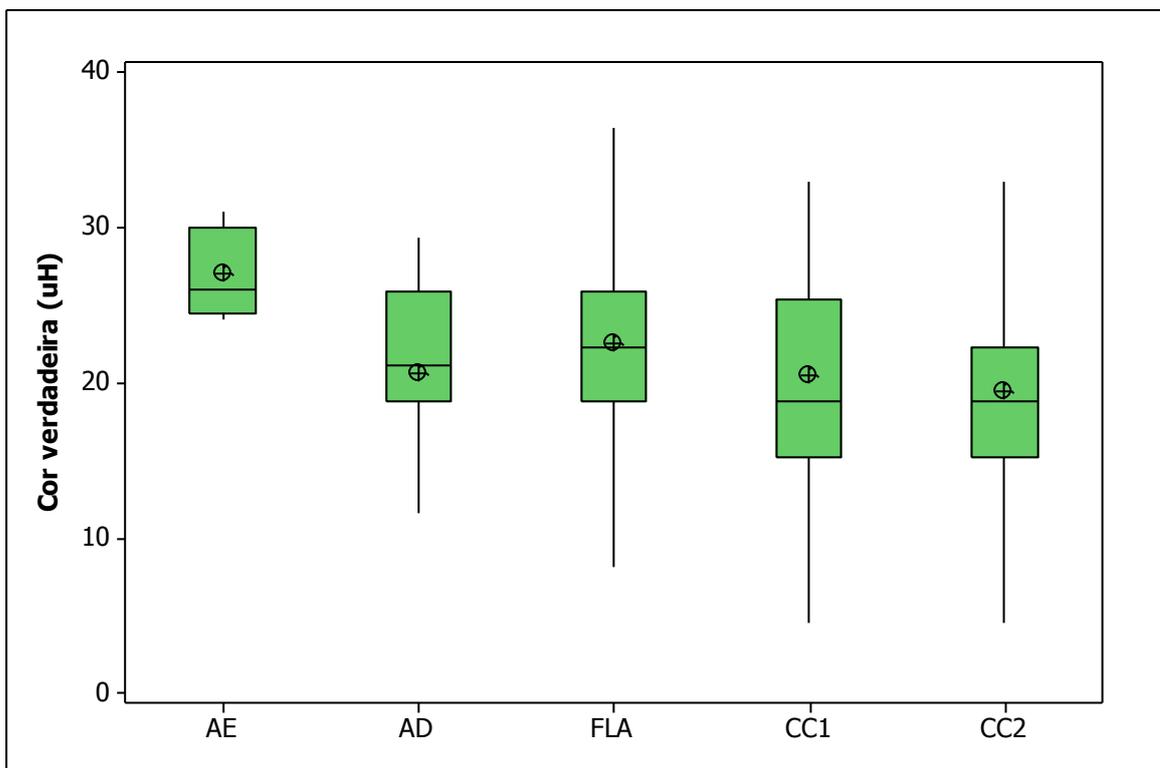


Figura 16. *Boxplot* de remoção de cor verdadeira (uH) remanescente nos efluentes água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão 1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2).

Os dados ilustrados na Figura 16 permitem inferir que houve pequena remoção de cor verdadeira. Estas ocorreram na AD submetida a processos de coagulação / floculação / decantação, com média de 20,51 uH mantendo-se constante em CC1 com 20,42 uH e reduzindo para 19,40 uH em CC2, unidades onde se esperava maior remoção. No FLA houve um aumento em relação AD, que pode ser explicado pelo erro da própria análise, bem como pelas variações dos dados de modo geral.

A remoção média foi na ordem de 16,21 %, percentual muito inferior ao encontrado nos ensaios de coagulação que precederam a fase experimental (56 e 71%). Esse

comportamento pode ser explicado pelas características do cultivo utilizado durante o experimento, uma vez que este foi submetido a períodos de crescimento e armazenamento distintos. Ressaltando-se ainda que o produto de sua lise, libera além das SXT e suas variantes, MON e MOC interferem no processo de coagulação como já mencionado e discutido, anteriormente, por Taakara et al., (2007).

De acordo com Matilainem et al., (2010) a facilidade para remover as moléculas com alta massa molar da MON, componente fundamental na composição da cor verdadeira, é mais baixa do que das moléculas com baixa massa molar. A MON com o maior ácidos carboxílicos possui a densidade mais elevada e geralmente são difíceis de remover pelo tratamento convencional

Segundo Krasner e Amy (1995) e Owen et al. (1995) a remoção de MON no tratamento convencional, utilizando coagulante inorgânico, é afetada pelas frações ácido húmico/não húmico, pelas características hidrófobas/hidrofílicas e pelo peso molecular de seus constituintes (TANGERINO, 2003).

A Figura 17 apresenta o *Boxplot* da remoção SXT nos efluentes água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão 1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2).

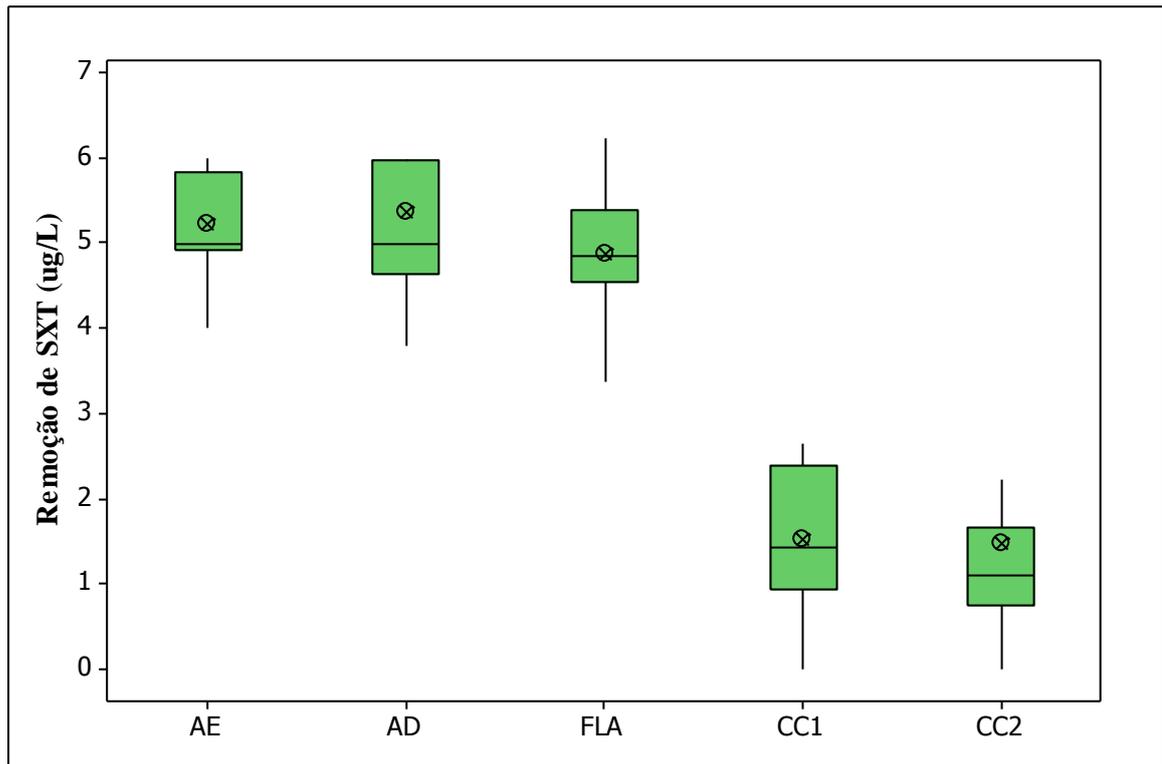


Figura 17. *Boxplot* da remoção SXT nos efluentes água decantada (AD), do filtro de laboratório de areia (FLA), das colunas de carvão ativado 1 (CC1) e carvão ativado 2 (CC2).

Com base nos dados de remoção da Figura 17, fica nítido que houve pequena remoção de STX no que se configura de tratamento convencional, com média de 5,22 $\mu\text{g/L}$ na AE e 4,85 $\mu\text{g/L}$ no FLA com remoção de aproximadamente 7 %. As maiores remoções ocorreram nas unidades de CAG onde foram reduzidas a 1,4 $\mu\text{g/L}$ na CC1 e 1,1 $\mu\text{g/L}$ na CC2. Esses valores se enquadrando no limite de concentração máxima permitido pela o portaria n° 2.914 de 2011 de 3 $\mu\text{g/L}$ de equivalentes de STX/L.

O comportamento observado é compatível com os resultados de outros estudos, que mostram a ineficiência na remoção de toxinas dissolvidas no tratamento convencional (KEIJOLA, 1988; HART et al., 1998). Há evidências que as tecnologias de tratamento usuais envolvendo a coagulação química, floculação, sedimentação ou flotação, e filtração, não apresentam remoção significativa das cianotoxinas dissolvidas na água (DI BERNADI; MINILLO e DANTAS, 2010). Tal fato provavelmente ocorra porque os coagulantes usualmente empregados são ineficazes na desestabilização e precipitação desses compostos, não sendo possível a separação das cianotoxinas nas etapas seguintes da potabilização (CHORUS; BARTRAM, 1999; VIANA –VERONEZE et al., 2009).

Hoeger *et al.* (2004) observaram que, mesmo com uma excelente remoção de células de cianobactérias da água bruta (>99%), após um processo de tratamento convencional (floculação, sedimentação, filtração em areia), não foi alcançada a eliminação das toxinas liberadas ou já presentes na água. Em contrapartida, Kuroda, 2006 em seus estudos ao avaliar 10 carvões ativados (quatro granulares e seis pulverizados) para remoção de microcistina, constatou, que quando o CAG foi utilizado no pós tratamento, em unidade piloto, o resultado foi satisfatório, uma vez que se mostrou eficiente para assegurar a qualidade do efluente

De modo geral os dados reafirmam o que preconiza a maioria dos estudos: o tratamento convencional é capaz de remover eficientemente as células de cianobactérias, mas é pouco eficiente na remoção das cianotoxinas, necessitando-se de técnicas complementares para remoção dessa fração dissolvida, comprovada com a implementação da unidade de carvão ativado granular (CAG).

8.5 Cinética de adsorção

8.5.1 Remoção de saxitoxinas nas colunas de carvão ativado granular (CAG)

Neste item destaca-se a remoção de saxitoxinas nas colunas de CAG com granulometria distintas, CC1 (CAG: 2,36 – 0,60mm) e CC2 (CAG: 1,40 – 0,42mm). Tal comportamento é definido como o decaimento da concentração (%) da toxina em estudo nos efluentes das colunas de CAG em função do tempo de monitoramento experimental.

Na Figura 18 são apresentados os resultados da remoção de saxitoxinas durante a operação do sistema experimental nas colunas de carvão ativado granular.

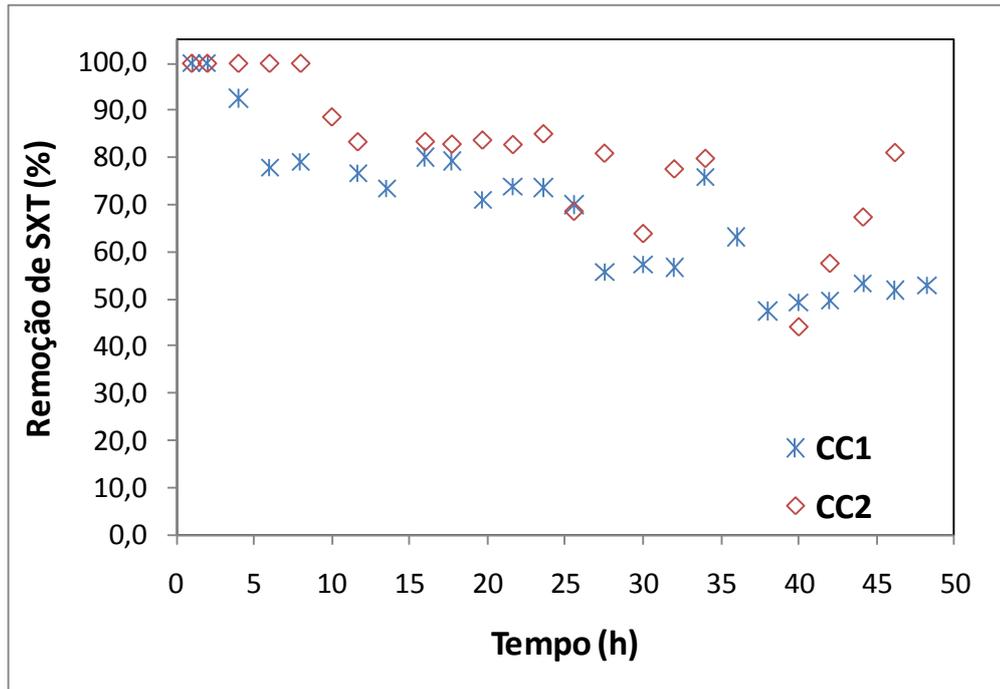


Figura 18. Remoção da concentração de saxitoxinas (%) em função do tempo.

Na remoção de saxitoxinas durante as primeiras duas horas de operação a CC1 atingiu remoções de 100% durante as 2 primeiras horas de monitoramento, decaindo nas horas subsequentes alcançando até o final do monitoramento (48 h) percentagens médias de remoção de 69%. A CC2 se comportou de maneira diferente, observam-se percentuais de 100% de remoção até 8 horas de operação das colunas, alcançando nas horas seguintes percentuais médios de remoção de 81%.

Com base na Figura 18 conclui-se que a CC2 foi mais eficiente que a CC1 na remoção de saxitoxina, visto que para máxima percentagem de remoção (100%) a CC2 removeu mais STX por unidade de tempo em relação a CC1, praticamente seis horas a mais de remoção. O tempo de operação e monitoramento do sistema não permitiu a obtenção do tempo de saturação dos carvões de casca de coco dendê aqui estudados.

8.5.2 Determinação da capacidade adsorptiva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas

Esse item tem por objetivo apresentar os resultados das isotermas de adsorção das duas granulométricas de carvões ativados avaliados na adsorção de STX de acordo com os ajustes aos modelos de Freundlich e Langmuir.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá o composto de interesse, no caso desse estudo STX, além disso, pode-se obter uma estimativa da quantidade máxima de toxinas que será adsorvida e, ainda, se faz muito útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas (FRANCISCHETTI, 2010).

As condições avaliadas para adsorção nas CC1 e CC2 estão apresentadas na coluna Tabela 11.

Tabela 11. Condições avaliadas para adsorção nas CC1 e CC2.

Adsorvente	Adosrvato	pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{pcz}
CAG (CC1)	SXT	7,5	8,2	9,11
CAG (CC2)	SXT	7,5	8,0	9,58

... De acordo com Moreno-Castilla, 2004. O valor do pH da solução é um dos fatores mais importantes no controle da adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, uma vez que designa as interações eletrostáticas. Assim, o valor do pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito

O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE (7,5), ou seja, sem modificações, portanto, abaixo do valor do pH_{PCZ} que foram maior que 9, fato que favorece a adsorção, uma vez que as SXTs em meio alcalino apresenta-se carregadonegativamente.

Carvões ácidos têm um valor de pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos possuem um valor de pH_{PCZ} maior que 7 (MORENO-CASTILLA, 2004). A superfície do carvão é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} e negativamente carregada quando o pH da solução é mais alto que o pH_{PCZ} (BANSAL E GOYAL, 2005).

Na Figura 19 são mostrados os dados dos ajustes experimentais ao modelo de isoterma de Freundlich.

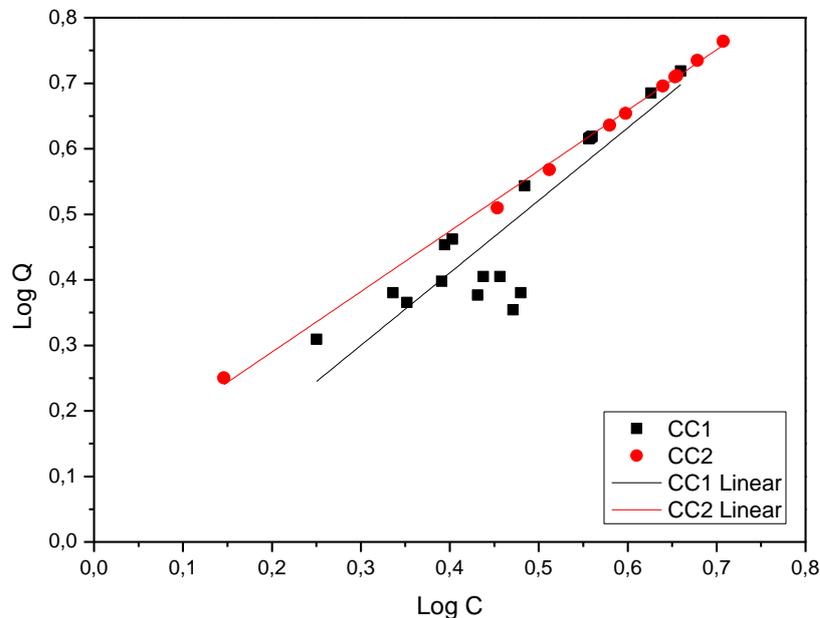


Figura 19. Resultados dos ajustes ao modelo de isoterma de Freundlich. Log Q ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e Log C ($\mu\text{g}/\text{L}$).

Como pode ser observado na Figura 19, foi obtido ajuste aceitável ao modelo de Freundlich com um coeficiente de correlação semelhantes para o CAG das CC1 e CC2, $R^2=0,904$ e $R^2=0,998$, respectivamente. O valor de da CC2 é maior para a faixa de concentrações estudadas. A isoterma da CC1, abaixo da isoterma da CC2 indica menos adsorção, entretanto, para concentrações elevadas produz uma adsorção melhor (SILVA, 2005).

Para a maioria dos carvões o valor de $1/n$ está entre 0,3 e 0,7. A adsorção de substâncias é considerada menos eficiente se n for menor que 1,0 ou $1/n$ maior que 1,0 (MASSCHELEIN, 1992). Para o carvão utilizado nesse estudo com base na Tabela 12 os valores de n para a CC1 é menor em relação a CC2, levando em consideração as prerrogativas supracitadas, a CC2 é mais eficiente em termos de adsorção que o CC1.

È valido salientar ainda que a CCAG descrito pela isoterma com inclinação acentuada, é geralmente mais adequado para operação em colunas ou filtros do que usado sob a forma de pó. Ao contrário, um carvão com baixo valor de $1/n$, revela menos dependência da

concentração residual de equilíbrio e pode ser mais adequado para o tratamento em batelada, usando carvão ativado em pó.

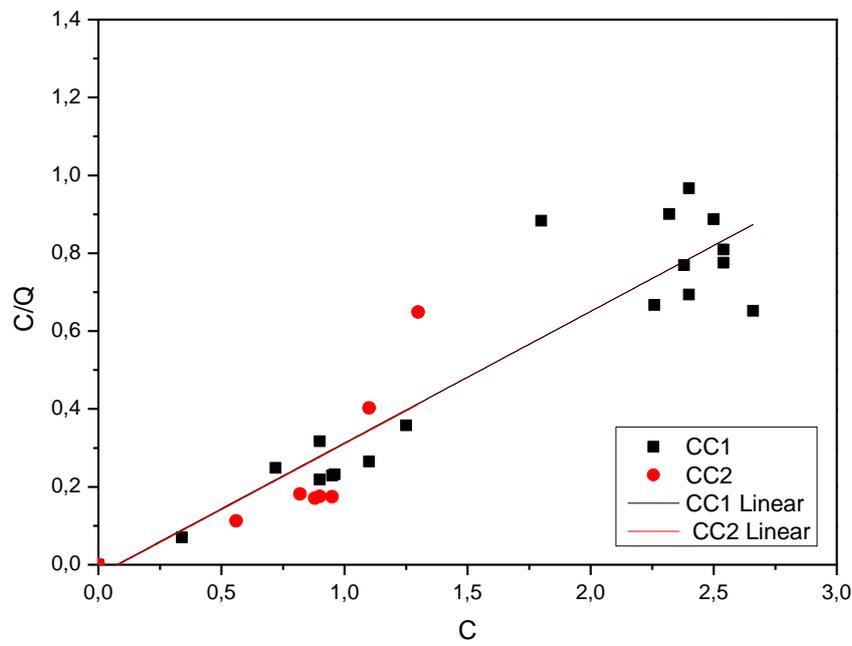


Figura 20. Resultados dos ajustes ao modelo de isoterma de Langmuir. C/Q ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e C ($\mu\text{g}/\text{L}$).

Em relação ao ajuste obtido para isoterma de Langmuir, com base nos dados da Figura 20, o ajuste apresentou-se satisfatório para a CC1 e CC2 levando em consideração os coeficientes de correlação $R^2 = 0,869$ e $R^2 = 0,851$, respectivamente.

Equação de Langmuir muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente quanto à equação de Freundlich. Os valores de $q_{\text{máx}}$ e b determinados experimentalmente muitas vezes não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície adsorvente (o modelo assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea), interações entre moléculas adsorvidas (todas as interações foram negligenciadas no desenvolvimento do modelo) e outros fatores (SNOEYINK, 1990).

A Tabela 12 apresenta os parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich e Langmuir para as CC1 e CC2.

Tabela 12. Parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich e Langmuir para adsorção de SXT nos CAGs na CC1 e CC2.

Coluna	Freundlich			Langmuir		
	K	n	R ²	θ	q _{max}	R ²
CC1	1,040	0,827	0,904	0,228	8,515	0,869
CC2	1,308	0,944	0,998	0,337	9,395	0,851

Diante do exposto pode-se inferir que quando comparados os dados referentes à remoção de saxitoxinas em termos percentuais, aos ajustes das isothermas de adsorção para as duas granulometrias estudadas a CC2 (Menor granulometria) se apresenta mais eficiente na remoção de STX em relação a CC1.

Entretanto, tal comprovação não representa a eficiência do adsorvato em questão, se for levado em consideração tempo de contato (45s) e massa de carvão de 29 g relativamente elevados, quando comparados a outros estudos dessa natureza (ORR, et al., 2004) e tempo de monitoração das colunas de carvão (48h), não foi possível observar a saturação das colunas, fator considerável para medidas eficiência e aplicação em escala real.

9. CONCLUSÕES

- Os diagramas de coagulação obtidos nas condições avaliadas mostraram boa eficiência de remoção (> 50 %) para água de estudo com extrato de células lisadas de *Cylindrospermopsis raciborskii*, para valor de pH natural (7,6), para uma dosagem de sulfato de alumínio (25mg/L), tanto em termos de turbidez quanto de cor verdadeira.
- Para os ensaios realizados com polímeros sintéticos, observou-se que para as dosagens mais altas testadas os polímeros catiônico, em geral, se destacou em relação ao polímero aniônico. Entretanto, quando avaliada a representabilidade dos dados, observar-se que as eficiências de remoções não se repetem com o uso do polímero, obtendo-se baixas de remoção, se sobressaindo a dosagem de 25 mg/L de sulfato de alumínio. Contudo, os ensaios utilizando coagulantes auxiliares carecem ser melhor avaliados, visto a variabilidade de percentuais de remoções durante os ensaios de tratabilidade.
- Durante o processo de sedimentação a análise variância mostrou que não existiram diferenças significativas para os valores de turbidez remanescentes para os tempos testados (5; 10; 15, 25 e 30 minutos), visto que para um tempo de 5 minutos a turbidez final foi cerca de 8,2 uT, enquanto para 30 min o valor final foi de aproximadamente 7,0 uT.
- Foi possível verificar que, o tratamento convencional foi pouco eficiente na remoção de saxitoxina, necessitando de técnicas complementares para remoção dessa fração dissolvida, também comprovada, com a implementação da unidade de carvão ativado granular (CAG), reafirmado o que preconiza a maioria dos estudos.
- Com relação à eficiência de remoção de saxitoxinas a CC2 foi mais eficiente que a CC1, visto que para máxima percentagem de remoção (100%) a CC2 removeu mais STX por unidade de tempo em relação a CC1, praticamente seis horas a mais de remoção.

As isotermas de adsorção para a CC2 (menor granulometria) obtiveram melhores ajustes ao modelo de Freundlich e Langmuir, na remoção de STX, quando comparadas a CC1.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRTHARAJAH, A. The mechanisms of coagulation. In: Seminário Nacional sobre Coagulação e Filtração Direta, São Carlos. Anais, 1989.

ANA (Agência Nacional de Águas - Ministério do Meio Ambiente) 2011. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/SalaImprensa/artigos2.asp>> Acesso em: 28 fevereiro 2011.

ANDRADE, A. A. S.. **Análise da eficiência da várzea do Ribeirão Parelheiros na melhoria de qualidade das águas que aluem a represa do uarapiranga.** São Paulo. Tese Doutorado, EESC. Universidade de São Paulo. 2005,91 pp.

APHA, AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 16 ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution control Federation, 2005.

ARRUDA, P.C. **Comunidade fitoplânctônica e condicionantes limnológicos do diagnóstico da eutrofização e capacidade suporte do reservatório de Acauã, Paraíba-Brasil.** 77f. 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande - PB, 2009.

AZEVEDO, S. M. F. O. e MAGALHÃES, V. F. Metodologia para quantificação de cianotoxinas. In: PÁDUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES, 2006.

AZEVEDO, S. M. F. O. W. R. EVANS, W.W. CARMICHAEL & M. NAMIKOSHI. First report of microcystins from a Brazilian isolate of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Applied Phycology**, 6: 261-5. 1994.

AZEVEDO, S. M. F. O..Toxinas de cianobactérias: Causas e conseqüências para a saúde pública. **Medicina on line**, 3: 1-19.1998.

AZEVEDO,S.M.F.O. e BRANDÃO, C.C.S. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano.**FUNASA/MS, Brasília,Brasil. p. 56.2003.

BANKER, R.; CARMELI, S.; HADAS, O.; TELTSCH, B.; PORAT, R.; SUKENIK, A. Identification of cylindrospermopsin in *Aphanizomenon ovalisporum* (Cyanophyceae) isolated from Lake Kinneret, Israel. **J Phycol** 33: 613-616, 1997.

BASTOS, R.K.X., HELLER, L., BEVILLACQUA, P.D., PADUA, V.L., BRANDAO,C.C.S. Legislação sobre controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano.A

experiência brasileira comparada a panamericana. In: **AIDIS. Forjando el ambiente que compartimos**. San Juan, AIDIS, p. 1-20, 2004.

BERNHARDT, H.; CLASEN, J. Flocculation of micro-organisms. **J Water SRT – Aqua** 40, 76-87.1991.

BISCHOFF, H. W. & BOLD, H. C.. Physiological studies. IV. **Some algae from Enchanted Rock and related algae species**. University of Texas Publications, vol. 6318, p. 1-95, 1963.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C.; & MOLICA, R. Cianobactérias invasoras. **Revista Biotecnologia ciência e desenvolvimento**, 30 jan-jun, 89-90. 2003.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BOUVY, M.; MOLICA, R.; OLIVEIRA, S.; MARINHO, M.; BEKER, B. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindropermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 20, p. 285-297, 1999.

BRASIL, **Ministério da Saúde. Manual de saneamento**. Fundação Nacional da Saúde – FUNASA, 2007. 407p.

BRASIL. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**. Brasília, 2002.

BRASIL. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 do Ministério da Saúde**. Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de portabilidade, e das outras providências. In: Diário Oficial da União, n.239, p.39 – 45, Seção I. 11 de dezembro 2011.

CABRAL, S. M. **Avaliação do processo de fotocatalise heterogênea na remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina de águas eutrofizadas**. Dissertação. Mestrado em ciências e tecnologia ambiental.UEPB, Campina Grande, 2010.

CAMPOS, S. X. ; DI BERNARDO, L., VIEIRA, E. M. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. **Engenharia sanitária e ambiental**, 10, 3, 194-199, 2005.

CARDOSO, K. C. **Estudo do processo de coagulação-floculação por meio da moringa oleifera LAM para obtenção de água potável**, Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, 2007.

CARMICHAEL, W. W.; AZEVEDO, S. M. F. O.; AN, J. S.; MOLICA, R. J. R.; JOCHIMSEN, E. M.; LAU, S.; RINEHART, K. L.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**, Vol. 109, Nº 7., p. 663-668. 2001

CARMICHAEL, W.W. The toxins of cyanobacteria. **Scientific American**. New York v. 270, n.1, p 78-86, 1994.

CARVALHO, R.P.M. **Remoção de Saxitoxinas por Meio de Oxidação com Cloro**. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação TARH.TD- 06/10, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 121p. 2010.

CEBALLOS, B. S. O.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BENDATE, M. M. A. Fundamentos biológicos e ecológicos relacionados às cianobactérias. In: PADUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. PROSAB 4, Rio de Janeiro – RJ , 2006.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. C. X. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do PROSAB. In.: PADUA, V. L. **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392p.

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

CHONG, M. N.; JIN, Bo, CHOW, C. W. K., SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**. p. 2337-2927 2010.

CHORUS, I.; BARTRAM, J.. **Toxic Cyanobacteria in water: A guide to the Public Health Consequences, Monitoring and Management**. E & FN Spon, London. 416 p.1999.

CIOLA, R. (1981). Fundamentos da catálise. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, SP, 377p.

COSTA, I.A. S. da; CUNHA, S. R. de S.; PANOSSO, R., ARAÚJO, M. F. F.; MELO, J. L. de S. & Sant'Anna, E. M. E. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semi-árido do rio grande do norte. **Oecol. Bras.**, V.13, N. 2 p. 382-401, 2009.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. In.; Métodos alternativos de desinfecção da água.

DI BERNARDO, L. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Ed. ABES, Rio de Janeiro, 181p.1995.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, ABES, Rio de Janeiro, 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.

DINIZ, R. **Ritmos nictemerais e distribuição espaço-temporal de variáveis limnológicas e sanitárias em dois açudes do trópico semi-árido (PB)**. Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande, Paraíba. 194p. 2005.

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

ERMEL, AMANDA VARGAS BATISTA. **Análise da lise de células de *Microcystis aeruginosa* e de *Cylindrospermopsis raciborskii* e da liberação e degradação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo em decantadores**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 118p. 2010

ESKINAZI-SANT'ANNA, E.M.; MENEZES, R.; COSTA, I.A.S.; PANOSSO, R.; ARAÚJO, M.F.F. & ATTAYDE, J.L.. Composição da comunidade zooplancônica em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. **Oecologia Brasiliensis**. V.11, p. 410-421.2007.

FALCONER, I.R., Humpage, A.R. Preliminary evidence for in vivo tumour initiation by oral administration of extracts of the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii* containing the toxin cylindrospermopsin. **Environmental Toxicology** 16(2): 192-195. 2001.

FALCONER, I.R., HUMPAGE, A.R., Cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water supplies: *Cylindrospermopsis*. **Environ. Toxicol.** 21: 299-304. 2006.

FERRÃO-FILHO, A. S.; SOARES, M. C.; ROCHA, M. I. de A.; MAGALHÃES, V. de F., AZEVEDO, S. M. F. de O. &. **Florações de Cianobactérias tóxicas no Reservatório do Funil: dinâmica sazonal e consequências para o zooplâncton**. *Oecol. Bras.*, V.13. n 2, p. 346-365, 2009

FOUST, S. A., WENZEL, A., CLUMP, W. C., MAUS, L. E ANDERSEM, B. L. (1982). **Princípios das Operações Unitárias**. LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, RJ, 670p.

FRANCISCHETTI, J. . **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. TD – 09/10, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 182p. 2010

GORHAM, P. R.; McLACHLAN, J.; HAMMER, U. T. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) de Bréb. **Verh. Internat. Verein. Limnol.**, v.15, p.796-804.1964

HARADA, K.I.; OHTANI, I.; IWAMOTO, K.; SUZUKI, M.; WATANABE, M.F.; WATANABE, M.; TERAOKA, K. Isolation of cylindrospermopsin from a cyanobacterium *Umezakia natans* and its screening method. **Toxicon** 32: 143-150, 1994.

HART, J.; FAWCETT, J. K.; CROLL, B. —The fate of both intra and extracellular toxins during drinking water treatment. *Water Supply* 16 (1/2), 611-616.1998.

HASHIMOTO K.; IRIE, H. e FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**.V. 44, N.12, p. 8269–8285,2005.

HAWKINS, P.R.; RUNNEGAR, M.T.C.; JACKSON, A.R.B; FALCONER, I.R. Severe hepatotoxicity caused by the tropical cyanobacterium (blue-green alga) *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenaya and Subba Raju isolated from a domestic water supply reservoir. **Appl. Environ. Microbiol.** 50:1292- 1295.1985.

HOEGER, S. J., SHAW, G., HITZFELD, B. C., DIETRICH, D. R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon* 43, p. 639–649. 2004.

HOMEM, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

JÁGUARIBE, E. F.; et al. The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V. 22, Nº 1, São Paulo Jan./Mar. 2005.

JONASSON, S.; VINTILA, S.; SIVONEN, K.; EL-SHEHAWY, R. Expression of the nodularin synthetase genes in the Baltic Sea bloom-former cyanobacterium *Nodularia spumigena* strain AV1. **FEMS. Microbiol. Ecol.** 2008, 65, 31–39.

JONES, J. G. **A Guide to methods for estimating microbial numbers and biomass in fresh water**. London, freshwater Biological Association. n. 39, 1979.

JOCHIMSEN, E. M.; CARMICHAEL, W. W.; AN, J.; CARDO, D. M.; COOKSON, S. T.; HOLMES, C. E. M.; ANTUNES, B. C.; MELO FILHO, D. A.; LYRA, T. M.; BARRETO, V. S. T.; AZEVEDO, S. M. F. O; JARVIS, W. R. Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. **The New England Journal of Medicine**, v. 338, n.13, p. 873-878. 1998.

KEIJOLA, A. M., HIMBERG, K., ESALA, A.L., SIVONEN, K. E HIISVIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot scale experiments. **Toxicity Assessment: An International Journal** 3, p. 643-656, 1988.

LAPOLLI, F. R.; CORAL L. A. e RECIO M. Á. L. Cianobactérias em Mananciais de Abastecimento – Problemática e Métodos de Remoção. **DAE** . p. 10-17.2011.

LAU S.S.S. & LANE S.N. Biological and chemical factors influencing shallow lake eutrophication: a long-term study. *Sci. Total Environ.* 288: 167–181, 2002.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água.** Campinas, Átomo. 2010.

LIU I.; LAWTON L. A.; BAHNEMANN D. W. e ROBERTSON, P. K. J. The photocatalytic destruction of the cyanotoxin, nodularin using TiO₂. **Applied catalysis B: Environmental.** V. 60, p. 245-242, 2005.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces.** Wiley Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.

Masschelein, W. J. (1992). Unit Processes in Drinking Water Treatment. **Environmental Science and Pollution Control Series**; 3. Marcel Dekker, INC.

MELO FILHO, L. C. Avaliação da ozonização como pré ou pós-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas. Florianópolis: UFSC. Tese Doutorado, 2006. 283p.

MELO, A. E. S. Avaliação da filtração lenta na remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas. Brasília: UNB. Dissertação Mestrado, 2006.

MENDES, C. G N. Tratamento de Águas para Consumo Humano – Panorama Mundial e Ações do PROSAB. In: PADUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** PROSAB 4, Rio de Janeiro – RJ , 2006.

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

MINILLO, A. **Análise da distribuição, densidade e toxicidade de florações de cianobactérias e suas toxinas nos reservatórios de médio e baixo tietê (SP) e relação com as características limnológicas do sistema.** Tese- Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP. 2005.

MOLICA, R. & AZEVEDO, S. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecol. Bras.** V.13, n.2, p.229-246, 2009

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias.** Florianópolis: UFSC. Dissertação Mestrado, 2004.

MONDARDO, R. I; SENS, M. L.; MELO FILHO, L. C. Pré- tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 11, Nº 4., p. 337-342. 2006.

MOSCHINI-CARLOS, V.; HENRY, R.; POMPÊO, M.L.M. Seasonal variation of biomass and productivity of the periphytic community on artificial substrata in the Jurumirim reservoir (São Paulo, Brazil). **Hydrobiologia**, 434: 35-40, 2000.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F., 1998. **A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, Vol. 21, N°1, São Paulo.

OHTANI, I.; MOORE, R.E.; RUNNEGAR, M.T.C. Cylindrospermopsin: a potent hepatotoxin from the blue- green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. **J.Am.Chem.Soc.** 114:7941-7942.1992.

OLIVEIRA, J. M. B. de. **Remoção de cylindrospermopsis raciborskii por meio de sedimentação e flotação**. Dissertação. Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos, 2005.

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

PADISÁK, J. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju, an expanding, highly adaptative cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. **Arch Hydrobiol.** p.563-593, 1997.

PALMER, C.M. Report on the algae in relation water quality of Paranoa Lake, Brasilia:1-14-Relatório de Consultoria, Pan American Health Organization/ WHO. 1969.

PEARSON L; MIHALI, T.; MOFFITT. M, KELLMANN R.;NEILAN,B.On the Chemistry, Toxicology and Genetics of the Cyanobacterial Toxins, Microcystin, Nodularin, Saxitoxin and Cylindrospermopsin. **Mar. Drug**.p. 2185-2211,.2010.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, 31, 1296-1300. 2008.

POUSÃO-FERREIRA, P. Manual de cultivo e bioencapsulação da cadeia alimentar para a larvicultura de peixes marinhos. *Ipimar*. ISSN: 1647-1504 35-163p. .2009.PROSAB. São Paulo: Rima, 2004.

SÁ, J.C. **Influência das características da camada filtrante e da taxa de filtração na eficiência de remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina na filtração lenta em areia**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF, 186p. 2006.

SANT'ANNA, C.L. & AZEVEDO, M.T.P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia** 71:359-385. 2000.

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

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

SCHPER, J.W. The Paleo biological record off photosynthesis . **Photosynth Res.** Vol. 107 N°1, p. 87-101, 2011.

SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L.; MONDARDO, R. I.; MELO FILHO, L. C. Filtração em Margem. In: Prosab 4 – **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: ABES,. p. 173-236. 2006.

TAKAARAA T.; SANO A D.; KONNOB H.; OMURAA T. CELLULAR proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride . **Water Research**. 653– 1658.2007.

TAVARES, L.H. S. e ROCHA, O. **Produção de Plâncton (Fitoplâncton e Zooplâncton) para Alimentação de Organismos Aquáticos**. São Carlos: Rima, 2003.

TEXEIRA, M. da G. L. C.; COSTA, M. da C. N.; CARVALHO, V. L. P. de; PEREIRA, M. dos S.; HAGE, E. **Gastroenteritis epidemic in the área of the Itaparica – Bahia, Brazil**. Artigo no Bulletin of the Pan American Health Organization, vol. 27, n-3, 1993.

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

TUNDISI, J. G. **Água no século 21: enfrentando a escassez**. RIMA/IEE, p. 47. 2003.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ABE D. S.; ROCHA, O. & STARLING, F. Limnologia de águas interiores: impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. Pp. 203-240. In: A. da C. Rebouças; B. Braga & J.G. Tundisi (Org.). **Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3 ed. São Paulo - SP: Escrituras Editora. 703p. 2006.

TUNDISI, J. G. Bridging water research, innovation and management: enhancing global water management capacity. In: **proceedings of the vi regional workshop** Water Resources and Water use Problems in Central Asia and Caucasus. IAP, IWEP, Russian Academy of Sciences, p.86-94, 2008.

UTERMÖHL, H. Zur vervollkommer der quantitativen phytoplankton methodik. **Mitt it Verein. Theor. Angew. Limnol**, 9: 1-38. 1958.

VASCONCELOS V.M.O. **Toxicologia de Cianobactérias, Distribuição de Cianobactérias Tóxicas e Suas Toxinas em Águas Doces Portuguesas**. Bioacumulação em Bivalves. Tese de doutorado. Universidade do Porto. 2006.

VIANA- VERONEZI, GIANI, A.; MELO, C. da S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Eng Sanit Ambient** . V.14 n.2 | p.193-204, 2009

VIANA, M. **Avaliação de técnicas de tratamento na remoção de saxitoxinas em águas de consumo humano. Dissertação.** Mestrado Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à Qualidade das Águas e Tratamento de Esgotos**. Rima: Minas Gerais, 2005.

WANG, H.; Ho, Lionel; LEWIS, D. M.; BROOKES J. D.; NEWCOMBE G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Wat. Res.** V. 41, p. 4262 – 4270, 2007.