

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

MARIA NATÁLIA COSTA E SILVA

**AVALIAÇÃO DA HIERARQUIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CIANOTOXINAS POR MEIO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO
ATIVADO GRANULAR**

Campina Grande (PB)

2014

MARIA NATÁLIA COSTA E SILVA

**AVALIAÇÃO DA HIERARQUIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CIANOTOXINAS POR MEIO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO
ATIVADO GRANULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de mestra.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Libânio

Coorientador: Prof. Dr. Rui de Oliveira

Campina Grande (PB)

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na 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.

S586a Silva, Maria Natália Costa e.

Avaliação da hierarquização na remoção de cianotoxinas por meio da adsorção em carvão ativado granular [manuscrito] / Maria Natália Costa e Silva. - 2014.

80 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Libânio, Universidade Federal de Minas Gerais".

"Co-Orientação: Prof. Dr. Rui de Oliveira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

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

21. ed. CDD 628.3

MARIA NATÁLIA COSTA E SILVA

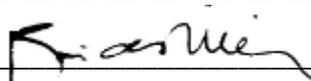
**AVALIAÇÃO DA HIERARQUIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CIANOTOXINAS POR MEIO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO
ATIVADO GRANULAR**

Aprovada em 26 / 08 / 2014

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. RUI DE OLIVEIRA
(Co-orientador – Universidade Estadual da Paraíba)



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



Prof.^a. Dr.^a. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
(Examinadora Interna – Universidade Estadual da Paraíba)

Campina Grande (PB)

Agosto 2014

Dedico esse trabalho a todas as formas de energia e empenho envolvidos em sua execução. A tudo que tornou possível essa realização. Aos meus inestimáveis pais.

AGRADECIMENTOS

Nessa página gostaria de agradecer a todas as formas de energia necessárias para a realização desse que sem as quais não chegaria à sua concretização. A todos que, junto a mim, foram necessários para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus tão impagáveis pais, meus irmãos e a mim. Aos meus amigos verdadeiros, presentes em corpo e/ou alma. Meus *daimons* de Sócrates que me guiam sempre.

A Deus, fonte de energia maior e inesgotável, Santíssima Trindade e Virgem Maria, Santa Mãe de Deus e nossa.

Aos meus orientadores, Marcelo Libânio e Rui de Oliveira e à banca examinadora.

Aos docentes do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental (em especial Prof.^a Beatriz, Prof. Rui e Prof. Valderi), coordenadores e secretários.

Aos discentes, colegas e amigos encontrados e cultivados nas grandes campinas.

As parcerias dos laboratórios que foram de extrema importância para realização desse trabalho, a toda a equipe e às amizades ali encontradas ou construídas, a citar: EXTRABES, Laboratório Central da Copasa-MG pelo Dr. Fernando Jardim, Laboratório de Ambientes Recifais e Biotecnologia com Bioalgas-UFPB pelo Prof. Dr. Roberto Sassi (especial a Aline, Patrícia e Renata), Centro de Ciências Biológicas e da Saúde pelo Prof. Dr. Ethan Barbosa (Janiele e Climélia), Laboratório de Engenharia da Pavimentação-UFCG pelo Prof. Dr. Kennedy Rodrigues (José e Jadilson), Laboratório de Novos Materiais e Mössbauer-UFMG pelo Prof. Dr. Luiz Oliveira e colaboração do Ms. Diogo Lima e Prof. Dr. Sérgio Aquino.

A CAPES e ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (Andréa Afonso).

“Eu conheço o medo de ir embora
Não saber o que fazer com a mão
Gritar pro mundo e saber
Que o mundo não presta atenção
Eu conheço o medo de ir embora
Embora não pareça, a dor vai passar
Lembra se puder
Se não der, esqueça
De algum jeito vai passar
O sol já nasceu na estrada nova
E mesmo que eu impeça, ele vai brilhar
Lembra se puder
Se não der esqueça
De algum jeito vai passar
Eu conheço o medo de ir embora
O futuro agarra a sua mão
Será que é o trem que passou
Ou passou quem fica na estação?
Eu conheço o medo de ir embora
E nada que interessa se pode guardar
Lembra se puder
Se não der esqueça
De algum jeito vai passar”.

Estrada Nova - Oswaldo Montenegro

Gigante a distância e pequena a sabedoria, mas
grandes foram os que aqui me ajudaram a
chegar.

RESUMO

O aporte maior de nutrientes como nitrogênio e fósforo provenientes dos diversos usos antrópicos das bacias hidrográficas é um dos responsáveis pela alta taxa de crescimento de algas e cianobactérias. O *bloom* desses microrganismos modifica a qualidade da água, produzindo substâncias que conferem gosto e odor à água e até mesmo substâncias tóxicas, como as cianotoxinas. Essa situação presente nos mananciais de abastecimento é preocupante uma vez que o tratamento convencional utilizado por 70% das estações de tratamento de água no Brasil não são efetivamente capazes de remover tais substâncias tóxicas. O registro por grupos de pesquisa em todo país da presença conjunta de cianobactérias como a *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, potencialmente produtoras das cianotoxinas microcistinas e saxitoxinas, respectivamente, justifica o estudo da remoção dessas toxinas em concomitância. O carvão ativado granular (CAG) é a tecnologia de tratamento avançado utilizada nesse trabalho que objetiva avaliar a hierarquização da remoção de microcistina-LR e saxitoxina STX por meio da adsorção em CAG de natureza e granulometrias distintas. Foram utilizadas colunas de filtração com dois carvões de casca de coco de dendê com granulometrias 8x30mesh (FDG) e 12x40mesh (FDF) e um carvão mineral com granulometria 12x25mesh (FCM). As cianotoxinas foram extraídas de cultivos de cepas puras de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* potencialmente produtoras e foi utilizado o método por imunoenensaio ELISA para quantificação. Primeiramente foram analisadas as eficiências de remoção de MC-LR em cada tipo de carvão com águas de estudo formadas por água tratada e água destilada. Os filtros foram operados com taxa de filtração 66,3m³/m².d e os resultados dessa etapa evidenciaram remoção mais efetiva para o FDF (67,3%) apesar de a remoção média do FCM (72,3%) ter sido maior. Na segunda etapa do trabalho foi analisada a remoção em concomitância de MC-LR e STX e utilizou-se o FDF a uma taxa de 35,1m³/m².d em que as médias de remoção de 58,9% e 92,5%, respectivamente, evidenciaram que a saxitoxina apresenta melhor remoção, mas não se pode assumir que sobressai nessa hierarquia. Quanto à diferença nas taxas de filtração aplicadas, encontrou-se melhor remoção nos filtros operados com menor taxa.

Palavras-chave: Floração de cianobactérias. Cianotoxinas. Tratamento de Água. Carvão Ativado Granular.

ABSTRACT

The greater input of nutrients, such as nitrogen and phosphorus, from various anthropogenic uses of watersheds is one of the causes of the high growth rate of algae and cyanobacteria. Algae bloom impacts the quality of water causing taste and odor problems due to chemicals and toxins, called cyanotoxins, produced by these microorganisms. This situation, observed in sources of water supply, is worrying since the conventional treatment used by 70% of the water treatment stations in Brazil are not able to effectively remove those toxins. Studies performed by research groups around Brazil have shown the coexistence of two cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa* and *Cylindrospermopsis raciborskii*, producers of the cyanotoxins microcystin and saxitoxins, respectively, which justifies the study of the removal of these toxins concomitantly. The aim of this study was to evaluate the ranking in removing microcystin-LR and saxitoxins-STX by adsorption on granular activated carbon (GAC) from different sources and particle sizes. Two types of palm coconut shell charcoal with the following mesh sizes 8x30 (FDG) and 12x40 (FDF) were used. A mineral charcoal with a 12x25mesh (FCM) was also used. The adsorption was made by filtration columns. The cyanotoxins were extracted from cultures of pure strains of *M. aeruginosa* and *C. raciborskii*. The method used for quantification was the immunoassay ELISA. First, we analyzed the removal efficiencies of MC-LR with each type of charcoal using samples of treated and distilled water. The filters were operated at a 66.3 m³/m².d filtration rate. The results of this first phase showed a more effective removal of FDF (67.3%), although the average removal of FCM was higher (72.3%). In the second phase of the study, we analyzed the concomitant removal of MC-LR and STX using FDF at a 35.1 m³/m².d filtration rate. The average removals of 58.9% and 92.5%, respectively, showed that the removal of saxitoxins is better, although we cannot assume that this toxin excels in the ranking. As for the difference between the filtration rates, we found that the removal is better with filters operating at a lower rate.

Keywords: Cyanobacteria bloom. Cyanotoxins. Water treatment. Granular activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das cianobactérias <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> e <i>Microcystis aeruginosa</i> (Vidal <i>et al.</i> , 2008; Sant’anna <i>et al.</i> , 2004 – modificados)	23
Figura 2 - Estrutura molecular geral da microcistina (MÜLLER, 2008)	25
Figura 3 – Estrutura geral da saxitoxina (MOLICA e AZEVEDO, 2009)	27
Figura 4 - Representação das etapas de cultivo e extração das cianotoxinas. a) Cultivo de <i>M. aeruginosa</i> . b) Cultivo de <i>C. raciborskii</i> . c) Cultivos de <i>M. aeruginosa</i> e <i>C. raciborskii</i> , respectivamente, em grandes volumes para congelamento e descongelamento. d) Aparato de filtração utilizado após a técnica de extração de toxina intracelular para separação do material particulado. e) Galões utilizados para armazenar os extratos de cianotoxinas já filtrados	36
Figura 5 - Representação de algumas etapas do teste ELISA. A primeira imagem, da esquerda para a direita, representa as amostras em <i>ependorfes</i> e os padrões e reagentes do kit; a segunda mostra a placa preenchida no momento em que ocorre a mudança de cor e a última mostra como é feita a leitura das amostras na leitora de microplacas	38
Figura 6 - Reservatórios das águas de estudo: água tratada da Cagepa desclorada e água destilada enriquecidas com cianotoxinas	39
Figura 7 - Representação esquemática e imagem real do modelo experimental em escala de bancada. Os pontos de coletas da água foram inicialmente no reservatório, anterior às bombas e após filtração em intervalos de tempo previamente determinados	40
Figura 8 – Fluxograma representativo das etapas experimentais	43
Figura 9 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha	50
Figura 10 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha.....	51
Figura 11 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG mineral betuminoso 12x25mesh (1,30-1,60mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha.....	52
Figura 12 - Representação gráfica do perfil de concentração de microcistina-LR (MC-LR) durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 8x30mesh (FDG) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial de 7,3µg.L⁻¹	56

Figura 13 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 8x30mesh (FDG) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial de 9,43µg.L⁻¹	56
Figura 14 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh (FDF) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial de 3,9µg.L⁻¹	58
Figura 15 - Representação gráfica do perfil de concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh (FCM) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial 6,4µg.L⁻¹	60
Figura 16 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh (FCM) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial 4,9µg.L⁻¹	60
Figura 17 - Representação gráfica em <i>box plot</i> da remoção de MC_LR em água tratada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm); FDF – Filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm); FCM – Filtro CAG mineral 12x25mesh (1,30-1,60)	62
Figura 18 - Representação gráfica em <i>box plot</i> da remoção de MC_LR em água destilada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm); FDF – Filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm); FCM – Filtro CAG mineral 12x25mesh (1,30-1,60)	63
Figura 19 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm)	64
Figura 20 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)	65
Figura 21 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG mineral betuminoso 12x25mesh (1,30-1,60mm)	65

Figura 22 - Representação gráfica dos resultados de turbidez durante o período de filtração no ensaio experimental com filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm) com as águas de estudo tratada pela CAGEPA e água destilada	68
Figura 23 - Perfil da concentração de microcistina-LR, em concomitância com saxitoxina-STX no reservatório experimental, durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh – FDF - e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial 1,5µg.L⁻¹	71
Figura 24 - Perfil da concentração de saxitoxina-STX, em concomitância com microcistina-LR no reservatório experimental, durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh – FDF - e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). Concentração inicial 4,7µg.L⁻¹	72
Figura 25 - Gráfico <i>box plot</i> da eficiência de remoção das cianotoxinas microcistina-LR e saxitoxinas em concomitância na água destilada após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)	74
Figura 26 - Representação gráfica em <i>box plot</i> da remoção de MC_LR em água tratada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh e FCM – Filtro de CAG mineral betuminoso em menor e maior vazão	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações dos carvões ativados granular fornecidas pelas fabricantes	42
Tabela 2 - Caracterização dos diferentes carvões ativados granulares utilizados na pesquisa.....	48
Tabela 3 - Análise granulométrica do CAG coco de dendê 8X30mesh (0,6 – 2,36mm)	50
Tabela 4 - Análise granulométrica do CAG coco de dendê 12X40mesh (0,42 – 1,40mm)	51
Tabela 5 - Análise granulométrica do CAG mineral betuminoso 12X25mesh (1,30 – 1,60mm)	52
Tabela 6 - Caracterização da água tratada e da água destilada, matéria prima para produção da água de estudo, e das respectivas águas de estudo	54
Tabela 7 - Estatística descritiva das concentrações de MC-LR nos diferentes meios de filtração e tipos de água	61
Tabela 8 - Estatística descritiva da alcalinidade nos diferentes meios de filtração e tipos de água de estudo.....	66
Tabela 9 - Estatística descritiva de dureza nos diferentes meios de filtração e tipos de água de estudo.....	66
Tabela 10 - Estatística descritiva dos resultados de cor aparente nos diferentes meios de filtração e tipos de água.....	67
Tabela 11 - Estatística descritiva dos resultados de turbidez nos ensaio com filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh com as águas de estudo.....	68
Tabela 12 - Estatística descritiva dos resultados de condutividade nos ensaio com filtro de CAG mineral betuminoso 12x40mesh com as duas águas de estudo.....	69
Tabela 13 - Estatística descritiva dos resultados de pH nos diferentes meios de filtração e tipos de água de estudo.....	69
Tabela 14 - Concentrações das cianotoxinas em concomitância na água de estudo (água destilada) após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm).....	71
Tabela 15 - Dados da eficiência de remoção das cianotoxinas em concomitância na água de estudo (água destilada) após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Demonstrativo das hipóteses associadas a cada objetivo	20
Quadro 2 – Quadro representativo com as classificações, órgãos afetados e gêneros potencialmente produtores (Sivonen e Johnes, 1999 <i>apud</i> Silva, 2005)	24
Quadro 3 - Representação dos diferentes tipos de saxitoxinas (SIVONEN E JONES,1999, modificado <i>apud</i> SILVA, 2005)	27

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT/NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAG	Carvão Ativado Granular
Cagepa/PB	Companhia de Água e Esgoto da Paraíba
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
Copasa/MG	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
<i>ELISA</i>	<i>Enzyme Linked Immunosorbent Assay</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
FCM	Filtro de Carvão Mineral
FDF	Filtro de Dendê Fino
FDG	Filtro de Dendê Grosso
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MC-LR	Microcistina-LR
OMS	Organização Mundial da Saúde
STX	Saxitoxina-STX
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1 Cianobactérias.....	21
3.2 Cianotoxinas	23
3.2.1 Microcistinas.....	25
3.2.2 Saxitoxinas.....	26
3.3 Tratamento de água para abastecimento	28
3.3.1 Remoção de cianotoxinas	29
3.3.2 Carvão ativado	30
4 METODOLOGIA	33
4.1 Preparação da água de estudo	33
4.2 Preparação das culturas de <i>M. aeruginosa</i> e de <i>C. raciborskii</i>	35
4.3 Extração e quantificação das cianotoxinas Microcistina-LR e Saxitoxinas	36
4.3.1 Quantificação de cianotoxinas	37
4.4 Análises físico-químicas	39
4.5 Aparato experimental.....	39
4.6 Descrição do Experimento.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Carvão Ativado Granular (CAG) – Caracterização e análise granulométrica.....	48
5.2 Caracterização das águas de estudo	53
5.3 Primeira etapa experimental – Remoção de microcistina-LR em diferentes aparatos de filtração.	54
5.3.1 Concentração de Microcistina-LR	55
5.3.2 Eficiência de remoção de MC-LR	62
5.3.3 Análises físico-químicas	66
5.4 Segunda etapa experimental – análise da hierarquização na remoção de MC-LR e STX	70
5.4.1 Remoção simultânea de Microcistina-LR e Saxitoxina-STX.....	71
5.4.2 Eficiência de remoção de Microcistina-LR e Saxitoxina em Concomitância ...	73

5.5 Fatores hidráulicos – avaliação da influência da vazão na remoção de cianotoxinas	
.....	75
6 CONCLUSÃO	76
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 INTRODUÇÃO

O aumento do lançamento de nitrogênio e fósforo provenientes de atividades antrópicas diversas nas bacias hidrográficas tem modificado as características dos corpos d'água. Uma consequência do aporte maior desses nutrientes no corpo d'água é o crescimento acelerado de microrganismos produtores, predominantemente as cianobactérias por sua capacidade de assimilação desses nutrientes. A alteração que ocorre nesse ambiente enriquecido é parte do processo de eutrofização que interfere na qualidade de possíveis mananciais e caracteriza-se por elevada densidade de algas e cianobactérias (10^6 - 10^8 cel/L) que se tornam organismos dominantes.

A presença desses microrganismos em tais condições dificulta e aumenta o custo do tratamento da água para o consumo humano, pois, comumente, produzem substâncias que conferem sabor e odor à água. Ademais, cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, e *Cylindrospermopsis* podem se tornar produtoras de toxinas de acordo com indeterminadas alterações ambientais capazes de causar prejuízos à saúde humana dependendo da dosagem do tempo de exposição (AZEVEDO *et al.*, 2002). O efeito bioacumulativo das cianotoxinas pode ser, também, um fator responsável pela intoxicação de algumas populações humanas consumidoras de animais que entram em contato com água contaminada (FIGUEREDO *et al.*, 2004).

A presença de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas por todo o território brasileiro e o favorecimento de condições propícias para a proliferação das mesmas em mananciais superficiais fazem com que a remoção de cianotoxinas seja mais uma preocupação das empresas responsáveis pelo abastecimento de água. Para potabilização da água, uma das tecnologias mais aplicadas no Brasil é o tratamento convencional que tem por base as etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração. Segundo dados do IBGE (2011)¹, aproximadamente 70% do volume de água distribuído no País advém de estações com esta tecnologia. Em mananciais em que encontram altas concentrações de cianobactérias

¹ IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*. Rio de Janeiro. 2008. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/pnsb/default.asp>> Acesso em: out. 2011.

e algas, para melhor controle dessas células no tratamento de água, não é rara a aplicação de algum tipo de algicida na captação ou a pré-oxidação como a primeira etapa do tratamento, mesmo que tal prática seja vedada pela Portaria 2914. Esses procedimentos, entretanto, tornam-se estratégias arriscadas por promoverem a lise celular e liberar na água toxinas intracelulares de cianobactérias potencialmente produtoras, aumentando a concentração de cianotoxinas na água.

Por estarem dissolvidas na água, as cianotoxinas não são de fácil remoção pelo sistema convencional de tratamento de águas (HO *et al.*, 2011). Jurczak *et al.* (2005) demonstraram que pode-se obter resultados positivos na remoção tanto de células quanto de toxinas (microcistinas) em sistemas de tratamento convencional sob determinadas condições químicas, físicas e operacionais, com rigoroso controle das unidades de tratamento. Entretanto, tratamentos diferenciados dados às águas de abastecimento detentoras de cianotoxinas podem ser mais viáveis para remoção das mesmas e fornecer água de melhor qualidade, conservando o estado de saúde da população consumidora.

Para melhorar a capacidade de remoção das cianotoxinas pelas estações de tratamento, a partir da década de 1960, foram intensificados os estudos sobre suas estrutura e função (CARMICHAEL, 1988). As cianotoxinas são classificadas, principalmente, como hepatotóxicas e neurotóxicas, sendo as primeiras as maiores causadoras de intoxicação (MOLICA e AZEVEDO, 2009). Representadas por microcistina, nodularina e cilindrospermopsina, as hepatotoxinas são produzidas, em destaque, pelos gêneros *Microcystis*, *Pseudoanabaena* e *Cylindrospermopsis* (AZEVEDO *et al.*, 2002). Os dois primeiros gêneros são potenciais produtores de microcistina enquanto o último é capaz de produzir cilindrospermopsina.

Como exemplo de neurotoxinas, destacam-se as saxitoxinas que podem ser sintetizadas por cepas de *Cylindrospermopsis* e *Pseudoanabaena* (VERONESI *et al.*, 2009). Efeitos deletérios da ingestão direta de águas contaminadas ou bioacumuladas em vegetais e animais consumidos impulsionaram a Organização Mundial da Saúde a estabelecer padrões de cianotoxinas na potabilização das águas. O limite de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para microcistinas presentes em águas de abastecimento foi estabelecido e alguns países, como Brasil (antes da OMS) e Polônia, incorporaram tal parâmetro em sua legislação federal (JURCZAK *et al.*, 2005). A legislação brasileira que permeia a potabilização da água é a Portaria 2914/2011 do Ministério

da Saúde e limita, também, a concentração de saxitoxinas com valor máximo permitido (VMP) de $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Para remoção dessas cianotoxinas dissolvidas na água, uma técnica de tratamento avançado com eficientes resultados na remoção de compostos dificilmente removíveis tem sido a integração de um sistema de adsorção por carvão ativado. O carvão ativado é responsável por adsorver uma grande variedade de compostos dissolvidos, mantendo-os aderidos à sua superfície de contato, e possui a vantagem de ser economicamente viável (REYNOLDS E RICHARDS, 1996).

A produção do carvão ativado consiste na carbonificação de materiais com grande quantidade de carbono em sua composição e na ativação em atmosfera redutora, produzindo um carvão carregado positiva ou negativamente com grande quantidade de poros e elevada área de superfície de contato. Como matéria-prima para produção do carvão ativado tem-se madeira, casca de coco, lignina, turfa, carvão mineral e derivados do petróleo. Inicialmente empregado com o objetivo de remover cor, sabor e odor e subprodutos da cloração no tratamento de água, o carvão ativado tem ampliado sua gama de atuação. A presença de poluentes orgânicos tóxicos nas águas superficiais, como agrotóxicos e rejeitos industriais, aumentou o interesse pelas técnicas de adsorção.

A eficiência na remoção de determinada substância alvo por adsorção em carvão ativado depende de alguns fatores. Dentre eles destacam-se a matéria-prima do carvão, o modo de ativação, as características do composto a ser adsorvido e as variáveis físico-químicas do meio. O tamanho da partícula aderente aos poros em que quanto maior a compatibilidade entre partículas e poros, mais eficiente será o processo de remoção, a quantidade de poros equivalentes, granulometria dos grãos do carvão são outros fatores que influenciam na adsorção. O carvão ativado encontra-se com duas representações no mercado: o carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG). O tratamento avançado com o uso do carvão ativado, apresentado tanto em forma granular ou em pó, revela-se eficiente na remoção de diversos micropoluentes presentes no meio líquido.

De modo geral, o CAG é mais efetivo que o CAP, contudo esse é mais versátil e o custo por unidade de massa é menor, sendo, portanto, mais utilizado nas estações. Conseqüentemente, encontram-se muitos trabalhos desenvolvidos com carvão ativado em pó e em escalas cada

vez menores aumentando a interferência na aplicação em escala real (LIMA, 2013; FERREIRA-FILHO *et al.*, 2006; VERONEZI *et al.*, 2009; SATHISHKUMAR *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2008). Estudos que avaliaram a remoção de cianotoxinas comprovam que o emprego de carvão ativado tem sido eficiente e que fatores hidráulicos podem interferir nos processos de remoção, além da competição de elementos pelos sítios ativos do adsorvente (GUERRA, 2012; HO *et al.*, 2011; SATHISHKUMAR *et al.*, 2011).

A exposição de cianotoxinas que possivelmente podem passar intactas pelas etapas de tratamento convencional de água pelos consumidores tem sido preocupação há tempos. Estudar a remoção considerando as especificidades envolvidas no processo de adsorção das cianotoxinas pelo uso de diferentes carvões ativados é importante para compreensão do comportamento para cada uma delas. Por apresentarem estruturas químicas distintas, o estudo comparativo da remoção de saxitoxinas e microcistinas torna-se importante por buscar entender o comportamento de remoção quando elas se encontram em concomitância na água. Fator de possível ocorrência considerando a constante proliferação de cianobactérias potencialmente produtoras das cianotoxinas e a presença concomitante delas em corpos aquáticos de todo o território nacional em mananciais quanto nas unidades de tratamento (DANTAS *et al.*, 2011).

Considerando as especificações envolvidas no processo de adsorção dos compostos, tanto separadamente quanto em concomitância, o presente trabalho busca avaliar a capacidade de remoção desses compostos por meio de diferentes tipos de carvão ativado granular comerciais e possíveis interferências de características da água tratada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a hierarquização e a remoção de dois tipos de cianotoxinas por meio da adsorção em três tipos de carvão ativado granular em diferentes condições operacionais.

2.2 Objetivos específicos

i) Avaliar a eficiência de remoção de microcistina-LR por meio de carvão ativado granular de natureza e granulometria distintas;

ii) Avaliar a remoção de microcistina-LR e saxitoxinas quando encontradas em concomitância na água de estudo por meio de coluna de carvão ativado granular com melhor resultado definido no item i).

iii) Avaliar a influência de fatores hidráulicos na remoção de microcistina-LR através de colunas de carvão ativado granular de casca de coco de dendê e mineral betuminoso.

Os objetivos listados tencionam avaliar as hipóteses representadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Demonstrativo das hipóteses associadas a cada objetivo

Objetivos	Hipóteses
(i)	O carvão ativado granular de casca de coco de dendê com menor granulometria (12x40mesh), por possuir maior área superficial, apresenta melhor resultado na adsorção de microcistina-LR se comparado aos demais carvões.
(ii)	Não há prejuízo da remoção de uma cianotoxina em detrimento da outra, portanto, a adsorção pelos carvões se faz eficiente em ambas. Porém, quando em concomitância, a adsorção de saxitoxina pelo carvão ativado granular se sobressai.
(iii)	Devido ao maior tempo de contato, o filtro operado com menor vazão (taxa de filtração de 35,12m³/m².d) apresenta-se mais eficiente na remoção de microcistina-LR comparado ao de maior vazão (taxa de filtração de 79,51m³/m².d), em ambos carvões avaliados.

Fonte: Autora desta pesquisa

3 REVISÃO DE LITERATURA

Nesse capítulo serão levantados os principais temas que envolvem esse estudo, relacionando-os com outros trabalhos desenvolvidos na área.

3.1 Cianobactérias

As cianobactérias são organismos que se desenvolvem em uma gama diversificada de ambientes, com características das mais inóspitas a ambientes ricos em biodiversidade. Organismos microscópicos, procariontes e fotoautotróficos, os quais sintetizam matéria orgânica a partir de compostos inorgânicos e energia solar, as cianobactérias são comumente encontradas em lagos e reservatórios de águas de abastecimento. Diversas adaptações evolutivas adquiridas pelas cianobactérias proporcionaram a elas estratégias que as permitem suportar situações de estresse ambiental, como os processos de eutrofização. Em ambientes eutrofizados essas adaptações explicam a rápida resposta desses microrganismos às alterações ambientais, passando a ser o grupo fitoplanctônico dominante (MOLICA e AZEVEDO. 2009; SANT'ANA *et al.*, 2004; TUCCI *et al.*, 2003). Dentre as estratégias adaptativas importantes para sobrevivência nesses ambientes estão a facilidade e eficiência na absorção de macronutrientes, nitrogênio e fósforo, e micronutrientes como ferro e manganês presentes no meio (MADGAN *et al.*, 2010). Outra estratégia é a produção de substâncias orgânicas naturais que servem de quelantes e imobilizam metais tóxicos a esses organismos. Com grande diversidade de gêneros e espécies identificadas (cerca de 2000), as cianobactérias se encontram em formas unicelulares, coloniais e filamentosas.

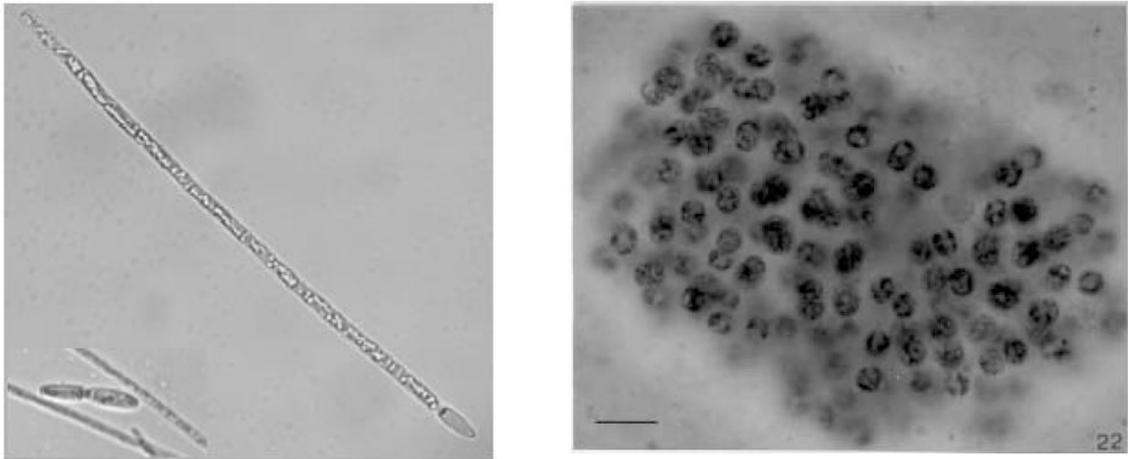
Microcystis é um gênero pertencente às cianobactérias que compreende organismos formadores de colônias em ambientes naturais e são comumente encontrados em águas continentais distribuídas pelo território brasileiro (DANTAS *et al.*, 2011; SANT'ANA *et al.*, 2004). Com cepas produtoras de cianotoxinas hepatotóxicas, como as da espécie *M. aeruginosa*, comumente, são dominantes em ambientes eutrofizados e podem contaminar os animais vivos nesses ambientes ou que utilizam a água para sua dessedentação (SANT'ANNA *et al.*, 2004). Da mesma forma, os humanos que fazem uso direto dessa água ou que se alimentam de animais que a utilizam podem igualmente se contaminar, uma vez que

essa toxina é bioacumulativa e causa danos maiores aos animais das camadas superiores da teia alimentar.

A espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*, altamente invasiva, foi registrada tanto em ambientes tropicais quanto em subtropicais e pode apresentar florações de cepas com poder de toxicidade com consequências para a população humana (VIDAL e Kruk, 2008). Foram identificadas cepas potencialmente produtoras de cianotoxinas neurotóxicas em lagos de regiões subtropicais do hemisfério sul, como o Uruguai, norte da Europa, África do Sul, Nova Zelândia e América do Norte (VIDAL *et al.*, 2008). No Brasil o primeiro relato de ocorrência foi feito no Lago Paranoá, Brasília, no final da década de 1960 e nos vinte anos posteriores começaram a ser descritas em outras regiões do país (CONTE *et al.*, 2000; TUCCI *et al.*, 2003; DANTAS *et al.*, 2011). A eutrofização dos ambientes aquáticos e o forte evento do El Niño que ocorreu nos anos de 1997/1998 são reportados como alguns fatores responsáveis pela expansão na distribuição dessa espécie e a alta densidade em alguns ambientes dulcícolas brasileiros. Devido à alta competitividade em ambientes limnéticos enriquecidos em nutrientes e à capacidade tóxica de algumas florações, a *C. raciborskii* tem sido alvo de pesquisa tanto para ecologia quanto para a saúde pública. Elas se sobressaem em ambientes eutrofizados com baixa luminosidade, temperatura ambiente e turbidez elevada, sendo encontradas em regiões menos superficiais nas quais evitam a competição por luz (TUCCI *et al.*, 2003; DANTAS *et al.*, 2011). A Figura 1 contém a imagem das cianobactérias *C. raciborskii* e *M. aeruginosa*.

No fim do século passado, foram registradas ocorrências de aproximadamente 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas em distintos corpos d'água em todo território brasileiro (SANT'ANA e AZEVEDO, 2000). *Microcystis aeruginosa* foi relatada como a espécie mais abrangente no Brasil e tem sido observado um grande aumento na ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* em diferentes ambientes nacionais (SANT'ANNA e AZEVEDO, 2000; DANTAS *et al.* 2003). Ademais, foi registrada a presença de ambas espécies potencialmente produtoras de cianotoxinas compartilhando o mesmo ambiente em igual período, havendo a predominância de uma sobre a outra em diferentes circunstâncias (DANTAS *et al.*, 2011; TUCCI e SANT'ANNA *et al.*, 2004).

Figura 1 – Representação das cianobactérias *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa* (Vidal *et al.*, 2008; Sant’anna *et al.*, 2004 – modificados)



3.2 Cianotoxinas

Dentre os 150 gêneros descritos de cianobactérias, aproximadamente 40 possuem espécies potencialmente produtoras de toxinas, produtos metabólicos secundários cujo entendimento preciso de sua funcionalidade para os organismos produtores não está claramente estudado. Com indícios de ação alelopática e antipredatória, as cianotoxinas, como são chamadas, distinguem-se tanto em estrutura química quanto na toxicidade. Quanto à estrutura química, podem pertencer aos grupos dos alcalóides, peptídeos cíclicos e os lipopolissacarídeos. Segundo a toxicidade elas são divididas em três grupos: dermatotóxicas, hepatotóxicas e neurotóxicas, sendo as duas últimas os principais agentes tóxicos (FIGUEREDO *et al.*, 2004). Como hepatotoxinas apresentam-se as microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsinas e doenças como gastroenterite, hepato-enterite, câncer e outras do fígado podem ser registradas por essas toxinas (CARMICHAEL, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002; MOLICA *et al.*, 2009). As neurotoxinas estão representadas pelas saxitoxinas, anatoxina-a(s) e anatoxina-a. Com ação rápida em animais vertebrados, as neurotoxinas podem causar morte em poucos minutos por parada respiratória a depender da dose e da exposição, além da via de contato. O Quadro 2 apresenta a classificação das cianotoxinas, suas ações no ser humano e os gêneros possivelmente produtores.

Quadro 2 – Quadro representativo com as classificações, órgãos afetados e gêneros potencialmente produtores (Sivonen e Johnes, 1999 *apud* Silva, 2005)

Grupo de toxinas	Órgãos afetados	Gênero da cianobactéria
-Pepitídeos cíclicos		
Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (= Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularinas	Fígado	<i>Nodularia</i>
-Alcalóides		
Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Planktothrix (= Oscillatoria)</i>
Anatoxina-a (s)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxina	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (= Oscillatoria)</i>
Cilindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lingbiatoxina	Pele, trato gastro-intestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxinas	Axônio da célula nervosa	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
-Lipopolissacarídeos (LPS)	Irritante potencial; afeta alguns tecidos expostos	Todos

Para prevenir que cianotoxinas cheguem até os consumidores de água potável fornecida pelas companhias de tratamento de água de abastecimento de todo território nacional, a Portaria 2.914/11 do Ministério da Saúde estabelece, dentre outros direcionamentos, mecanismos de controle e análise tanto de cianotoxinas quanto de cianobactérias. Para não despender custos desnecessários para as análises de cianotoxinas, a legislação brasileira trabalha, primeiramente, com a quantificação e qualificação das cianobactérias em período semestral. Entretanto, caso a concentração de clorofila a esteja acima do valor máximo permitido (VMP) pela portaria por duas semanas consecutivas, deve ser feito novamente o monitoramento semanal de cianobactérias presente no manancial de captação da água bruta. Caso a concentração de cianobactérias ultrapasse 20.000cel/mL deve-se fazer análises das cianotoxinas nos pontos de captação e distribuição, semanalmente, até que a situação volte a obedecer aos padrões exigidos pela Portaria. Caso a concentração de cianotoxinas na entrada do sistema de tratamento seja menor que o VMP, não se faz necessária a análise na saída do sistema de abastecimento. Duas das cianotoxinas apresentadas no Quadro 2 são citadas na Portaria para análises com seus respectivos valores máximos permitidos, microcistina e saxitoxinas, portanto, são elas as monitoradas pelas companhias de saneamento em todo

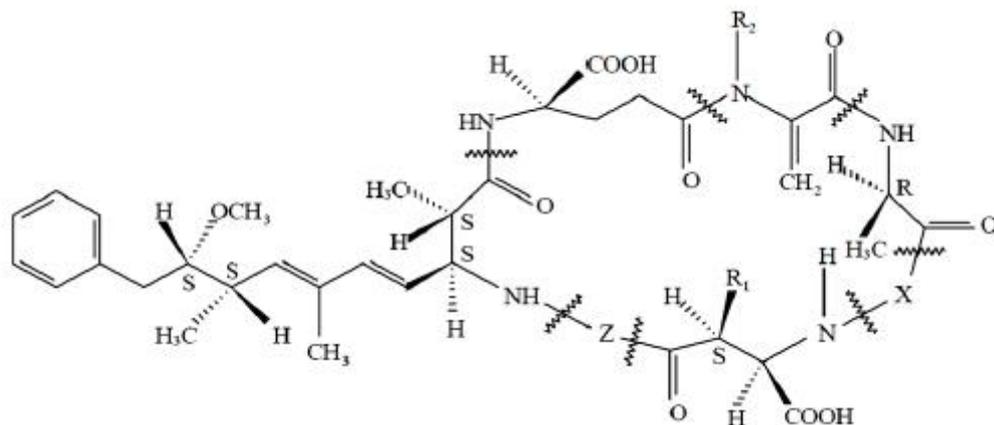
Brasil. O VMP para microcistina na água para consumo humano é de 1,0µg/L e para equivalentes de saxitoxinas é de 3,0µg/L.

Com o intuito de descrever melhor as cianotoxinas manejadas nesse estudo, dois subtítulos serão desenvolvidos, um para microcistinas e outro para saxitoxinas.

3.2.1 Microcistinas

As microcistinas são hepatotoxinas peptídicas com sete aminoácidos em sua estrutura e massa molar entre 800 e 1000g.mol⁻¹ (Figura 2). Produzida por algumas cepas de cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Nostoc*, *Planktothrix* e *Pseudoanabaena*, sua forma estrutural geral se apresenta com D-alanine-X-D-MeAsp-Z-Adda-D-glutamate-Mdha em que X e Z representam aminoácidos que variam entre os tipos de microcistinas (CARMICHAEL *et al.*, 1988 *apud* MOLICA *et al.*, 2009). Por exemplo a microcistina-LR é formada por leucina e arginina, a microcistina-RR por arginina-arginina e a microcistina-YA por tirosina e alanina modificadas na estrutura geral descrita. As estruturas das microcistinas são estáveis em condições naturais e na ausência de luz, contudo podem ser degradadas em valores altos ou muito baixos de pH (9 e 1, respectivamente), altas temperaturas por longo período e na presença de oxidante forte (HARADA *et al.*, 1996; VERONEZI *et al.*, 2009).

Figura 2 - Estrutura molecular geral da microcistina (MÜLLER, 2008)



Devido à sua solubilidade em água, as microcistinas são facilmente penetráveis nas membranas dos organismos, atingindo a circulação sanguínea e se fixando nas células do fígado causando doenças hepáticas. Em experimentos laboratoriais, a dose letal (DL₅₀) dessa

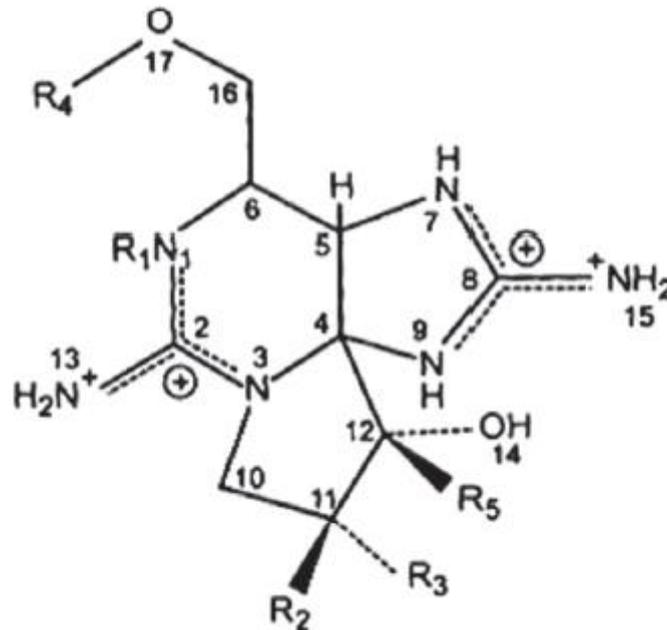
cianotoxina está entre 25 e 150µg/kg de peso corpório (doses que resultam em 50% de mortes) por administração intraperitoneal e de 5000 a 10900 µg/kg de peso corpóreo via oral (KUIPER-GOODMAN *et al.*, 1999, *apud* SILVA, 2005).

Os efeitos deletérios das hepatoxinas são lentos se comparados às ações das neurotoxinas e podem causar danos graves à saúde humana, levando a óbito (AZEVEDO *et al.*, 2002, MOLICA e AZEVEDO, 2009). Dependendo da dosagem, tempo de exposição e via de contato, os efeitos da microcistina no organismo humano podem agravar o quadro clínico da contaminação. Relatos de intoxicação e morte de humanos por hepatotoxinas proporcionaram maior visibilidade e preocupação de órgãos públicos responsáveis pela manutenção da saúde pública. Como consequência do fato, a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, responsável por padronizar a potabilização de águas brasileiras, citou, pela primeira vez e anteriormente à Organização Mundial da Saúde lançar a 3ª Edição da Guia de Potabilidade, os valores máximos permitidos de cianobactérias e cianotoxinas para água potável. Posteriormente atualizada e substituída pela Portaria 2.914/2011, foi estabelecido o valor máximo permitido para água potável a concentração de 1,0µg.L⁻¹ para microcistina.

3.2.2 Saxitoxinas

As saxitoxinas são pertencentes ao grupo das cianotoxinas alcaloides heterocíclicos nitrogenados com ação neurotóxica. Elas representam um grupo de toxinas também conhecidas como toxinas paralisantes de marisco (paralytic shellfish toxins- PST) que foram primeiramente isoladas de algas marinhas responsáveis pela ocorrência da maré vermelha. Pertencentes quimicamente ao grupo dos alcaloides, as saxitoxinas se diferem pela ausência de grupos sulfatados (saxitoxina-STX), com um grupo de sulfatados (goniautoxinas-GTX) ou com dois grupos de sulfatos (C-toxinas) (MOLICA e AZEVEDO, 2009). A variabilidade das saxitoxinas, representadas pela Figura 3, depende da substituição dos radicais na configuração geral molecular - R1, R2, R3, R4 e R5, também representado na no Quadro 3.

Figura 3 – Estrutura geral da saxitoxina (MOLICA e AZEVEDO, 2009)



Quadro 3 - Representação dos diferentes tipos de saxitoxinas (SIVONEN E JONES, 1999, modificado *apud* SILVA, 2005)

Nome da toxina	Grupos químicos variáveis nas saxitoxinas				
	R1	R2	R3	R4	R5
STX	H	H	H	CONH ₂	OH
GTX-2	H	H	OSO ₃ ⁻	CONH ₂	OH
GTX-3	H	OSO ₃ ⁻	H	CONH ₂	OH
GTX-5	H	H	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
C1	H	H	OSO ₃ ⁻	CONHSO ₃ ⁻	OH
C2	H	OSO ₃ ⁻	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
neoSTX	OH	H	H	CONH ₂	OH
GTX-1	OH	H	OSO ₃ ⁻	CONH ₂	OH
GTX-4	OH	OSO ₃ ⁻	H	CONH ₂	OH
GTX-6	OH	H	H	CONHSO ₃ ⁻	OH
dcSTX	H	H	H	H	OH
dcGTX-2	H	H	OSO ₃ ⁻	H	OH
dcGTX-3	H	OSO ₃ ⁻	H	H	OH

STX: saxitoxina neoSTX: neosaxitoxina dcGTX: decarbamoilgoniautoxinas
GTX: goniautoxinas dcSTX: decarbamoilsaxitoxinas C: C-toxinas

Os problemas de morte e intoxicação por humanos podem ser relacionados à ingestão da toxina bioacumulada em peixes e mariscos que se alimentam de dinoflagelados marinhos produtores de saxitoxina-STX, que possui o maior poder de toxicidade do grupo das

saxitoxinas. A dose letal, DL_{50} , da saxitoxina-STX purificada aplicada intraperitoneal em camundongos é de $10\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corpóreo e para administração oral é de $263\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corpóreo (SIVONEN E JONES, 1999, *apud* SILVA, 2005).

Mesmo sem relatos de intoxicação e morte de humanos pelos efeitos de neurotoxinas produzidas por cianobactérias em águas de abastecimento não se pode descartar o crescente aumento de florações das cianobactérias produtoras de saxitoxinas em ambientes de água doce, principalmente reservatórios de abastecimento que se caracterizam como ambientes hipereutróficos. Cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Lyngbya wollei*, *Raphidiopsis ssp.*, *Anabaena circinalis* e *Aphanizomenon flosaque* são potencialmente produtoras de saxitoxinas e são encontradas nesses ambientes (CONTE *et al.*, 2000; MOLICA e AZEVEDO, 2009; DANTAS *et al.*, 2011). A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde considera a concentração máxima permitida em águas de abastecimento de $3,0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de equivalentes de saxitoxina-STX, valor obtido a partir de estudos de intoxicações humanas associadas à ingestão aproximada de $200\mu\text{g}$ de saxitoxinas por pessoa, considerando peso médio de 60kg , e consumo diário de 2L de água e outros fatores de incertezas.

Apesar de a DL_{50} de microcistinas ser 2,5 vezes maior que a DL_{50} das saxitoxinas, o ministério da saúde brasileiro é mais permissivo às concentrações de equivalentes de saxitoxina-STX, comparando ao máximo permitido para microcistinas ($3,0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente). Portanto, fazem-se necessários mais estudos a respeito dos níveis crônicos de intoxicação de saxitoxinas presentes na água pela população humana.

3.3 Tratamento de água para abastecimento

O objetivo das estações de tratamento de água para abastecimento da população humana é remover as impurezas, os contaminantes químicos e os agentes patogênicos e manter concentração residual do desinfetante por toda a extensão de rede de distribuição até cada ligação (residência ou estabelecimento comercial ou público). Adequar a água natural à Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 é, portanto, obrigação das companhias e concessionárias que operam esse serviço. Substâncias dissolvidas na água que podem conferir riscos e periculosidade aos consumidores dessa água podem passar por todas etapas de clarificação, filtração e desinfecção da água, necessitando de técnicas avançadas de tratamento em devidas remoções. Os subprodutos derivados da oxidação da matéria orgânica

por cloração e os metabólitos secundários das cianobactérias são exemplos desses compostos não facilmente removidos da água.

3.3.1 Remoção de cianotoxinas

Buriti (2012), analisando a remoção de elevada concentração de microcistina na água, em experimento de bancada, representando as mesmas etapas de um tratamento convencional, com pré-oxidação, observou que esses processos e operações removem até 65% da toxina. As etapas de coagulação, floculação e sedimentação removeram 45% do total da microcistina presente na água e a etapa de filtração rápida em areia removeu os outros 20% (BURITI, 2012). Além da necessidade de um controle das operações de excelência, o uso de técnicas avançadas associadas otimizou a remoção de microcistina (JURCZAK *et al.* 2005; BURITI, 2012). Guerra (2012), também em escala de bancada, verificou que na etapa de filtração rápida não há remoção significativa de microcistina. De acordo com Jurczak *et al.* (2005), avaliando baixas concentrações de microcistinas, a etapa de filtração em areia foi mais eficiente, porém, em altas concentrações dessas toxinas a remoção pode não ser suficiente para reduzir a uma concentração segura de microcistina.

Tecnologias para o tratamento avançado de água são testadas na remoção de diversos poluentes não comumente removidos pelo tratamento convencional de água. Algumas tecnologias podem ser aplicadas, como filtração por membrana, ozonização, oxidação por agentes clorados, adsorção por carvão ativado em pó ou granular, e argilas organofílicas adsorptivas. Para se adequar à realidade das ETAs brasileiras, é necessário associar eficiência de remoção com baixo custo de implantação, operação e manutenção. Também, deve-se considerar a simplicidade operacional do sistema, tendo vista que grande parte dos operadores das unidades não possui grau de formação superior específica e, principalmente, não recebem o treinamento adequado pelas companhias. Veronezi *et al.* (2009) avaliaram o uso de duas tecnologias supracitadas: aplicação de carvão ativado em pó e oxidação com cloro. Os autores constataram que a aplicação do carvão ativado em pó foi menos eficiente que a oxidação e dependente da qualidade da água bruta, uma vez que é aplicado na primeira etapa de tratamento e, portanto, os poluentes alvo competem por sítios de adsorção com outras substâncias dissolvidas. Porém, a utilização do cloro como agente oxidante deve ser realizada com cautela devido à formação de subprodutos com teor de risco para consumidores quando oxidada a matéria orgânica.

Oliveira (2012) avaliou águas com baixas concentrações de cianotoxinas extracelulares e observou que não excediam a concentração de $1,0\mu\text{g.L}^{-1}$ e que a utilização de filtros de carvão ativado granular foi responsável pela maior remoção. Portanto, a concentração de cianotoxinas pode ser efetivamente reduzida pela filtração por carvão ativado.

A utilização de colunas de filtração por carvão ativado granular é visada por ser uma tecnologia eficiente, simples operação, manutenção e instalação além de proporcionar flexibilidade ao tratamento. Com relação à oxidação com cloro tem a vantagem de não formar subprodutos tóxicos.

Dentre as tecnologias que podem ser aplicadas na remoção de cianotoxinas e outras substâncias dissolvidas na água e de difícil remoção, destaca-se aqui o uso do carvão ativado por ser componente desse estudo.

3.3.2 Carvão ativado

O carvão ativado pode ser produzido através da pirólise a temperaturas elevadas ($800-900^{\circ}\text{C}$) e atmosfera inerte de material carbonáceo como madeira, coco, derivados do petróleo, turfa e outros ou por processo natural de milhões de anos, originando o carvão mineral. Ele possui elevada porosidade, podendo ser formado em sua maioria por micro, meso ou macroporos e uma extensa área superficial (BANSAL e GOYAL, 2005). A natureza da matéria prima para produção de carvão ativado e do agente ativador, juntamente com as condições de carbonização e processo de ativação são fatores que diferenciam as propriedades do produto final (BANSAL e GOYAL, 2005).

O processo de ativação do carvão pode ser químico ou físico com o objetivo de formar os poros e aumentar a superfície de contato do carvão, podendo ou não fornecer uma superfície redutora ou oxidante. Isso confere alto poder de adsorção de compostos orgânicos e é utilizado para remoção de impurezas presentes tanto na fase líquida quanto gasosa. Remoção de cor e odor indesejáveis na indústria alimentícia, em rejeitos industriais e no tratamento de água para consumo humano são algumas aplicações do carvão ativado (FERREIRA FILHO *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2008; VERONEZI *et al.*, 2009; GUERRA, 2012). Desde o início do século XX, em países da Europa e América do Norte, o carvão ativado é utilizado nas unidades de tratamento de água não apenas para remoção de sabor e odor, mas também na

remoção de subprodutos do uso do cloro na água bruta (pré-oxidação) ou na água tratada. Substâncias tóxicas contidas em fumaças de usinas ou dissolvidas na água, também, são comumente removidas por colunas de carvão ativado.

O tamanho da partícula (se é granular ou pulverizado), quantidade de micro e mesoporos, número de iodo são alguns fatores que influenciam no potencial adsorptivo do carvão ativado na remoção de determinada substância (COSTA *et al.*, 2008; VERONEZI *et al.*, 2009). Além disso, a conformidade da molécula a ser removida e sua compatibilidade com o poro do carvão são importantes na concorrência por sítios ativos de adsorção do carvão ativado.

É considerado carvão ativado em pó (CAP) aquele que possui tamanho de partículas de no máximo 100 μ m, sendo que a maioria desse tipo de carvão no mercado passa por peneira de 44 μ m de abertura. Bansal e Goyal (2005), consideram carvão ativado pulverizado com granulometria aproximada de 44 μ m, confirmando o produzido pelas empresas. É muito disseminado nas estações de tratamento de água por ter baixo valor de mercado se comparado ao granular e por ser versátil na aplicação. Considerando o custo do CAP em 2006 de R\$2,50/kg e a produção de água em uma vazão de 14m³/s o custo diário do uso dessa tecnologia seria em torno de R\$60.000,00, portanto, gerando uma economia de mesmo valor em momentos em que não se faz necessário tal uso (FERREIRA FILHO *et al.*, 2006). No tratamento de água de abastecimento público, o carvão ativado em pó é aplicado durante as etapas de tratamento, normalmente na mistura rápida junto ao coagulante. Porém, o aumento na formação do lodo e a não possibilidade de aplicação na etapa após a filtração nas ETAs, por exemplo, são fatores limitantes quanto ao uso do carvão ativado pulverizado nas ETAs.

Carvões ativados com granulometria variando entre 0,6 e 4,0mm de diâmetro médio é considerado um carvão ativado granular (BANSAL e GOYAL, 2005). Na utilização de CAG nas ETAs, são utilizadas colunas de carvão ativado granular instaladas, preferencialmente, após a etapa de filtração. Esse tratamento tem a desvantagem de necessitar de um leito fixo, contribuindo para uma menor flexibilidade de operação, apesar de possuir a versatilidade de operação (podendo desvinculá-la do tratamento de acordo com a necessidade de uso). Porém, a propriedade de reativação do CAG e não formação de lodo são vantagens que ampliam seu potencial uso em escala real. Apesar de possuir maior custo por peso (R\$10,90/kg em 2013), o custo benefício da aplicação do CAG pode ser mais favorável pelo tempo de duração do

carvão. Ademais, o carvão ativado granular como meio suporte dos filtros pode servir como superfície de fixação para aderência de bactérias que irão degradar parte da matéria orgânica e remover compostos inorgânicos que permanecerem na água (MALHAUTIER *et al.*, 1997).

A regeneração do carvão ativado granular depende da dessorção das substâncias aderidas e da reativação do carvão, podendo ser biológica, química ou térmica. Quanto à dessorção, deve-se ater na eliminação e tratamento do efluente, uma vez que contém todo o material adsorvido em altas concentrações. A reativação biológica ocorre quando introduzidas bactérias aeróbicas que mineralizam a matéria orgânica adsorvida; na química ocorrem várias lavagens do carvão com soluções eluentes específicas para cada tipo de adsorvato. Na reativação térmica a água e os orgânicos voláteis são evaporados e a matéria orgânica é carbonizada.

A eficiência do carvão ativado na remoção depende de características do adsorvente e do adsorvato, além da presença de substâncias potencialmente removidas em concomitância, como matéria orgânica ou outros poluentes. Por isso, quanto mais clarificada estiver a água que se deseja remover determinado poluente dissolvido, melhores resultados poderão ser atingidos. Outros fatores que interferem no potencial de remoção pelo carvão ativado são a concentração dos compostos dissolvidos, condição de pH, temperatura e força iônica do meio. Estudos que revelam a eficiência de remoção com o uso do carvão ativado tanto pulverizado quanto granular têm sido desenvolvidos por pesquisadores de várias localidades (SATHISHKUMAR *et al.*, 2010; VERONEZI *et al.* 2009; JURCZAK *et al.*, 2005).

4 METODOLOGIA

Para a realização deste projeto foram utilizadas as dependências dos laboratórios da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada na cidade de Campina Grande/PB, havendo também o apoio de outros laboratórios devidamente referenciados. O projeto foi desenvolvido em escala de bancada e o aparato experimental montado pela equipe. Integraram esse aparato uma coluna de carvão ativado granular, bomba de controle de vazão e água de estudo.

4.1 Preparação da água de estudo

A água de estudo foi preparada através da inoculação de cianotoxinas extraídas dos cultivos de cepas potencialmente produtoras de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* em água desclorada. A cepa de *Microcystis aeruginosa* produtora da toxina microcistina foi cedida pelo Dr. Armando Augusto Vieira, do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, isolada do Reservatório do Rio Tietê. O inóculo contendo *Cylindrospermopsis raciborskii* possivelmente produtor de saxitoxina foi cedido pelo Dr. Fernando Antônio Jardim, biólogo responsável pelo setor de Biologia da Divisão de Pesquisa e Controle da Qualidade da Água e Esgoto da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (Copasa). O processo de isolamento da *C. raciborskii* presente no inóculo foi realizado no Laboratório de Ambientes Recifais e Biotecnologia com Bioalgas sob coordenação e supervisão do Prof. Dr. Roberto Sassi (com a colaboração de sua equipe) na Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. Porém, após o isolamento e cultivo das cepas puras de *C. raciborskii*, não foram registradas toxicidade nessas cepas, utilizando-se, então, restantes de cultivos anteriormente preparados e congelados de cepa T3 – toxica, fornecida pela Dra. Sandra Azevedo, do Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ, isolada no ano de 1996 no reservatório de água da represa Billings no estado de São Paulo.

Para analisar a remoção de cianotoxinas por filtros de carvão ativado granular utilizaram-se dois tipos de água para o enriquecimento com as toxinas isoladas das cianobactérias. A primeira foi a água potável fornecida pela companhia de tratamento e distribuição de água local e a segunda água foi obtida no laboratório da EXTRABES através de um destilador que

recebia a água tratada e passava pelo processo de destilação para retirada dos sais, posteriormente armazenada.

A água captada das torneiras do laboratório foi proveniente da estação de tratamento de água de Gravatá (pertencente ao município de Queimadas-PB) da Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (Cagepa), que abastece a cidade de Campina Grande, PB. Essa ETA é dotada de tecnologia de tratamento convencional de potabilidade e trata a água do reservatório Epitácio Pessoa, regionalmente conhecido como açude de Boqueirão. A captação é realizada a 21m da superfície em uma zona de remanso com profundidade média de 45m. Devido ao extenso período de seca da região, a água encontra-se com baixa turbidez, próxima a 2uT. A última estação de chuva com intensidade foi em 2011 e, desde então (até a coleta para este estudo), a estação é operada apenas com filtração e desinfecção sem interferências na qualidade da água potável, segundo informações de funcionários da empresa.

Periodicamente, são feitas análises de microcistinas nas águas bruta, tratada e distribuída para hospitais que realizam hemodiálise, preocupação maior com essa toxina após o caso de contaminação e morte de pacientes na cidade de Caruaru, PE em 1996. Todos os resultados encontram-se menores que o preconizado pela Portaria 2914, entre 0,3 e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, segundo o químico responsável pelas análises de qualidade da água da Companhia. O manancial não se caracteriza por florações de cianobactérias e algas.

A mesma situação não se manifesta no açude de Acauã que abastece algumas pequenas cidades da região Agreste da Paraíba. Acauã se caracteriza por uma formação dendrítica e por receber águas com alta concentração de nutrientes fatores que favorecem o estado de eutrofização do ambiente. Nele são encontradas, frequentemente, florações de cianobactérias produtoras de toxinas, como *M. aeruginosa* e *C. raciborskii*. Essas situações exigem um maior esforço para o tratamento e potabilização dessa água, tornando-o mais dispendioso. Devido à qualidade da água filtrada da estação que trata a água do açude de Acauã não atingir a qualidade necessária para o requerido neste projeto, optou-se pela utilização da água tratada proveniente do reservatório Epitácio Pessoa. Porém, a situação atual do manancial de Acauã reflete a preocupação por buscar soluções para essa problemática, presente em outros reservatórios brasileiros.

O preparo da água de estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa as águas foram enriquecidas com microcistinas em concentração final aproximadamente oito vezes maior que a recomendada pela Portaria 2914 que é de $1\mu\text{g.L}^{-1}$. Na segunda etapa, foram preparadas águas contendo microcistinas e saxitoxinas em concomitância com concentrações aproximadas para cada. Para cada experimento foram produzidas duas águas de estudo, uma com água tratada e a outra uma prova em branco, com água destilada. As águas mantidas em um pequeno reservatório foram elevadas por duas bombas peristálticas a vazões específicas para cada etapa experimental, até a parte superior do filtro.

4.2 Preparação das culturas de *M. aeruginosa* e de *C. raciborskii*

Nas salas de cultivo de algas e microbiologia, as cepas passaram por processos de transferências de células para novos tubos contendo meio de cultura líquido e estéril ASM-1 e pH 8 a uma proporção de 1 parte de cultivo para 9 partes de meio (1:9), procedimento conhecido como repique, em condições assépticas, até atingirem a etapa estacionária de crescimento em volume necessário para a pesquisa.

A sala de cultivo é mantida em temperatura constante de 24°C , fotoperíodo de 12/12h e iluminância de aproximadamente 1.250 LUX obtida por lâmpadas tubulares fluorescentes de 40W e medida pelo Luxímetro INSTRUTHERM modelo LD-300. Os cultivos iniciaram-se em tubos de ensaio com 10mL de preparado (1cultivo:9meio); após 12 dias aproximadamente, eram transferidos para frascos erlenmeyers de 250mL e posteriormente, com 2L até se ter cultivo suficiente para volume de 10L, sempre respeitando o intervalo de 12 dias e a proporção para repique. Esse intervalo de tempo é necessário para as culturas atingirem a fase exponencial de crescimento celular com 10^7cel/mL . Os cultivos são agitados manualmente para volumes menores e por bomba de ar nos volumes maiores tanto para troca gasosa quanto para se manter a homogeneidade da cultura e evitar a fixação das células nas paredes dos recipientes.

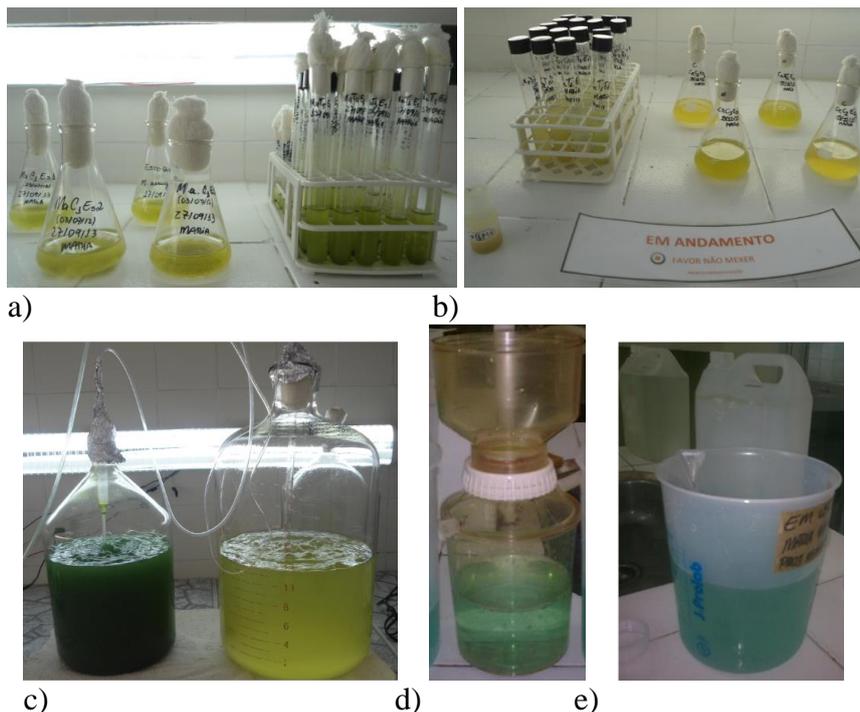
A certificação de que os cultivos finais (frascos de vidro de 10 e 20L) estavam no estágio estacionário de crescimento foi realizada pela contagem de células seguindo o método de Utermöhl. Pequenas amostras homogêneas do cultivo foram coletadas e acrescentadas gotas de lugol 1% para proporcionar sedimentação das células que permaneciam em repouso por, no mínimo, três horas nas câmaras de Utermöhl com 1cm de altura. Em microscópio

óptico invertido (Coleman NIB-100) a câmara foi percorrida em trechos horizontais e verticais e as células em cada campo eram contadas. Esses procedimentos foram repetidos para as duas espécies abordadas nesse estudo: *M. aeruginosa* e *C. raciborskii*.

4.3 Extração e quantificação das cianotoxinas Microcistina-LR e Saxitoxinas

Após atingir a fase exponencial de crescimento em volumes de 10L, cada cultivo foi transferido para frascos plásticos para a etapa de extração de toxinas intracelulares. O método para a extração utilizado consiste no congelamento e descongelamento do cultivo, por três vezes consecutivas, para que ocorra a lise celular. Após o rompimento celular, a amostra passou por filtração a vácuo por membranas de fibra de vidro com poros de 1µm (WHATMAM GFC) e, em seguida, por membranas de 0,45µm (MILLIPORE) para retenção do material particulado. Do cultivo de *Microcystis aeruginosa* é extraída a microcistina-LR e das cepas de *Cylindrospermopsis raciborskii* as variações de saxitoxinas. A Figura 4 representa etapas de cultivo e extração das cianotoxinas.

Figura 4 - Representação das etapas de cultivo e extração das cianotoxinas. a) Cultivo de *M. aeruginosa*. b) Cultivo de *C. raciborskii*. c) Cultivos de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii*, respectivamente, em grandes volumes para congelamento e descongelamento. d) Aparato de filtração utilizado após a técnica de extração de toxina intracelular para separação do material particulado. e) Galões utilizados para armazenar os extratos de cianotoxinas já filtrados



As toxinas extraídas foram acrescidas à água filtrada da ETA Gravatá em elevadas concentrações representando uma condição de floração com aplicação de oxidante ou algicida ou na captação ou na entrada do tratamento na ETA. Para determinar as quantidades de cianotoxinas inseridas na água, quantificou-se a concentração das toxinas nos concentrados, chamados de extratos. Foram produzidos 4 concentrados de *M. aeruginosa* e analisadas as concentrações de microcistina-LR (MC-LR) presentes em cada um deles. Esses extratos foram empregados na primeira etapa do experimento em que se analisou a remoção de MC-LR pelos diferentes tipos de carvão à maior vazão (aproximadamente 25mL/min).

No Extrato 1 obteve-se concentração de 261µg/L, no Extrato 2 não detectou-se concentrações de cianotoxinas suficientes, o Extrato 3 foi o de maior produção com 733µg/L e o Extrato 4 foi o de menor concentração 56,5µg/L. Para a segunda etapa experimental em que analisou-se a remoção de MC-LR em concomitância e em dois tipos de carvões em menor vazão (aproximadamente 15mL/min), foram analisados mais quatro extratos de MC-LR, produzidos pelas equipes anteriores. Os que obtiveram melhores resultados foram os Extratos 7 e 8 com 488 e 370,5µg/L, respectivamente. Foram analisados, também, cinco extratos dos concentrados de *C. raciborskii* para serem aplicados na segunda etapa experimental, em que se analisa o efeito da concomitância das cianotoxinas nas respectivas remoções. Apenas três obtiveram concentrações de saxitoxina-STX a serem utilizadas, mesmo assim inferiores às de MC-LR. Os Extratos 3, 4 e 5 produziram 1,19; 0,64 e 2,09µg/L de saxitoxina-STX, respectivamente, e foram utilizados todos no ensaio de concomitância.

4.3.1 Quantificação de cianotoxinas

As amostras coletadas para análise de toxinas foram acondicionadas em tubos eppendorfs de 2,5mm, congeladas e mantidas a temperatura inferior a 0°C e encaminhadas em caixas térmicas isolantes para os centros de análises. As análises das cianotoxinas foram realizadas nos laboratórios Centro de Ciências Biológicas e da Saúde (CCBS) no Complexo Integrado de Pesquisa Três Marias da Universidade Estadual da Paraíba coordenado pelo Prof. Dr. Ethan Barbosa, em Campina Grande, PB, e Laboratório Central da Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA coordenado e com supervisão do Dr. Fernando Jardim, em Belo Horizonte, MG.

O método utilizado para as análises de microcistina-LR e saxitoxina-STX foi por imunoenensaio ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) de placas com kits da marca *Beacon*

Analytical Systems Inc. Os kits são específicos para cada toxina (MC-LR e saxitoxina-STX) e a curva padrão de cada teste é realizada por dia de análise. Esse método é muito aplicado nas estações de tratamento de água por ser um método de detecção de cianotoxinas reconhecido e pela relativa simplicidade e praticidade das análises, que consomem um tempo médio de 3h de operação por placa. Cada placa contém 96 poços sensibilizados com anticorpos específicos para cada cianotoxina aderidos nas paredes. Amostras em duplicata dos padrões e das amostras são adicionadas aos poços por micropipetas e as moléculas de cianotoxinas presentes se ligam ao anticorpo específico. Um conjugado formado por toxina e uma enzima marcada é aplicado em seguida e se unirá aos anticorpos livres, que não foram ligados às toxinas da amostra.

Os procedimentos posteriores consistem em adicionar um substrato que se ligará à enzima, formando uma coloração indicativa dos anticorpos que não foram ligados pela toxina da amostra, e sim do conjugado. Portanto, quanto maior a intensidade da cor azulada, menos cianotoxinas se apresentam na amostra. A quantificação ocorre por fotometria em uma leitora de placas definida com comprimento de onda de 450nm. No site da fornecedora estão disponíveis os procedimentos detalhados para cada cianotoxina analisada. A Figura 5 mostra algumas etapas do procedimento.

Figura 5 - Representação de algumas etapas do teste ELISA. A primeira imagem, da esquerda para a direita, representa as amostras em *eppendorfes* e os padrões e reagentes do kit; a segunda mostra a placa preenchida no momento em que ocorre a mudança de cor e a última mostra como é feita a leitura das amostras na leitora de microplacas



Na análise da hierarquização na remoção das cianotoxinas, foram realizadas para a mesma amostra testes para as duas cianotoxinas. Em paralelo, as análises dos experimentos controle (branco) foram desenvolvidas seguindo os mesmos procedimentos para cada ensaio.

4.4 Análises físico-químicas

A água coletada das torneiras do laboratório, proveniente da ETA de Gravatá, foi colocada em bombonas de plástico com capacidade aproximada de 55 litros mantidas semi-abertas por 24h para promover a descloração natural. Outra bombona semelhante foi acrescida com água destilada, sendo ambas identificadas e enriquecidas com as cianotoxinas conforme já mencionado. Foram, então, coletadas amostras antes de iniciar os ensaios para a caracterização físico-química da água e análise da concentração inicial das cianotoxinas. Análises de pH, temperatura, alcalinidade total, dureza total, turbidez, cor aparente e condutividade elétrica foram realizadas conforme os métodos preconizados por APHA (2005) e descritos no *Standard Methods*. As medidas de pH, turbidez e condutividade foram realizadas por pHmetro (Tecnal Tec 3MP), turdímetro (DLT-WV) e condutivímetro (mCA 150P), respectivamente. A cor foi medida no equipamento espectrofotômetro Femto 700 Plus e alcalinidade e dureza por meio de métodos titulométricos. Além das análises serem realizadas para a caracterização das águas de estudo, elas também foram determinadas em cada amostra coletada em praticamente todos os ensaios para verificar possíveis interferências na remoção das substâncias alvo, microcistina-LR e saxitoxina-STX. Os resultados de alguns parâmetros como turbidez e condutividade foram difíceis de serem obtidos em todos os ensaios devido a problemas nos equipamentos. A Figura 6 representa os reservatórios das águas de estudo.

Figura 6 - Reservatórios das águas de estudo: água tratada da Cagepa desclorada e água destilada enriquecidas com cianotoxinas



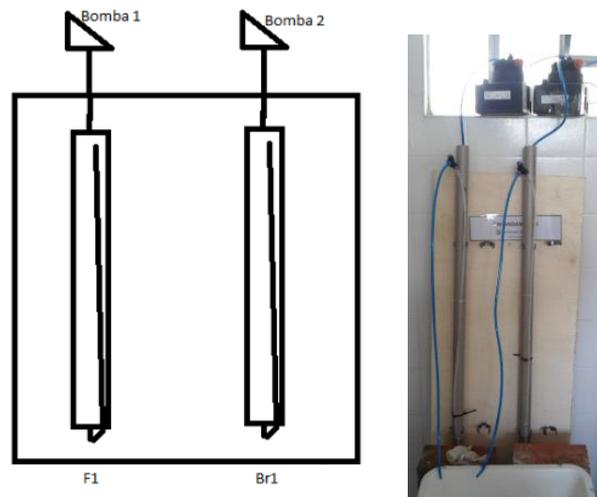
4.5 Aparato experimental

O aparato de filtração em escala de bancada foi desenvolvido pela equipe da UEPB e consiste em canos de PVC, como coluna de filtração, mangueiras servindo de adutoras e para manutenção da altura da coluna de água, conectores, malha de alumínio de abertura de 60mesh e duas bombas peristálticas para bombear a água de estudo dos reservatórios aos

filtros e controlar a vazão desejada. Os filtros possuíam 92cm de altura efetiva, 28mm de diâmetro de abertura e 7,5cm de meio filtrante, segundo a norma ASTM D 3922-89. A Figura 7 mostra de forma esquemática e real o modelo do aparato de filtração utilizado. O volume total da coluna é de 566mL e o volume de carvão é de 46mL com volume de vazio de 24mL, desse modo o volume de água da coluna é de 544mL e o volume efetivo de carvão é de 22mL. Para cada ensaio foram produzidos filtros de carvão ativado com as seguintes massas:

- **ENSAIO 1 (remoção de MC-LR nos diferentes filtros)**
 - FDG (Filtro de CAG dendê grosso (8x30mesh)) – 27,76 e 27,00g
 - FDF (Filtro de CAG dendê fino (12x40mesh)) – 24,30 e 24,49g
 - FCM (Filtro de CAG mineral (12x25mesh)) – 30,05 e 30,66g
- **ENSAIO 2 (remoção de MC-LR e STX em concomitância)**
 - FDF – 24,30g
- **ENSAIO 3 (menor vazão)**
 - FDG – 27,5g
 - FCM – 30,3g

Figura 7 - Representação esquemática e imagem real do modelo experimental em escala de bancada. Os pontos de coletas da água foram inicialmente no reservatório, anterior às bombas e após filtração em intervalos de tempo previamente determinados



Os carvões ativados granulares (CAG) utilizados como meio filtrante tinham origens e granulometrias distintas. Quanto à natureza, um era proveniente da carbonização e ativação da casca de coco de dendê processado pela empresa baiana Carbonmar Com. e Ind. de Carvão Ativado Ltda. e o outro era um carvão ativado de origem mineral betuminoso cordialmente

cedido pela fabricante paranaense α Carbo Indústria Ltda.. Quanto aos tamanhos das partículas, foram comparadas duas granulometrias do carvão de coco de dendê: i) 12X40 mesh (0,42 – 1,40mm); ii) 8X30 mesh (0,60 – 2,36mm). O carvão mineral betuminoso possuía granulometria de 12X25 mesh.

Com o objetivo de verificar a concentração das cianotoxinas por massa de carvão ativado granular (q_e) foi realizado o cálculo segundo a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} Q \times t \quad (1)$$

Em que:

q_e : concentração de cianotoxina por massa de CAG ($\mu\text{g.g}^{-1}$); C_i : concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g.L}^{-1}$); C_f : concentração final do adsorvato ($\mu\text{g.L}^{-1}$) até o momento de transpasse; Q : vazão (L.h^{-1}); t : tempo (h); m : massa do carvão ativado granular (g).

Os carvões utilizados como meio de filtração foram obtidos de diferentes origens e granulometrias, sendo: i) Carvão Ativado Granular de casca de coco de dendê 8X30mesh (0,60mm-2,36mm); ii) Carvão Ativado Granular de casca de coco de dendê 12X40mesh (0,42mm-1,40mm); iii) Carvão Ativado Granular mineral betuminoso 12X25mesh (1,30mm-1,60mm). Os CAG de casca de coco de dendê foram produzidos e comercializados pela empresa baiana Carbonmar Com. e Ind. de Carvão Ativado Ltda. e adquiridos pelo grupo de pesquisas de água do laboratório da EXTRABES. O CAG mineral betuminoso foi cedido pela fabricante paranaense α Carbo Indústria Ltda. para esse estudo. As especificações técnicas dos produtos foram enviadas pelas fabricantes e encontram-se na Tabela 1.

Os carvões também foram analisados quanto às suas características, tanto para complementar os dados fornecidos pelos produtores quanto para compará-los, na Universidade Federal de Ouro Preto, MG, por uma equipe coordenada pelo Prof. Dr. Sérgio Aquino. Foram avaliados os parâmetros densidade (g.cm^{-3}), superfície específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), volume ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), área e tamanho médio de microporos (A), volume total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), diâmetro máximo e diâmetro médio de poros (A) pelo método BET e pH_{PCZ} pela técnica de titulação básica (LIMA, 2011).

Tabela 1 - Especificações dos carvões ativados granular fornecidas pelas fabricantes

	Coco de Dendê Carbonmar®		Mineral Betuminoso alphaCarbo®
Granulometria (mesh)	8X30	12X40	12X25
Número de Iodo (mg/g mín.)	900		950
Umidade (% máx.)	NI*		8
Densidade Aparente (g/cm³)	0,45 - 0,55		0,50+-0,05
Abrasão (% mín.)	85		80
Dureza (% mín.)	95		95
Diâmetro Médio (mm)	0,60 - 2,36	0,42 - 1,40	1,30 - 1,60
Cinzas (% máx.)	10		NI
Coefficiente de Uniformidade	NI		2,1
pH	NI		Alcalino

*NI – valor não informado pelo fabricante.

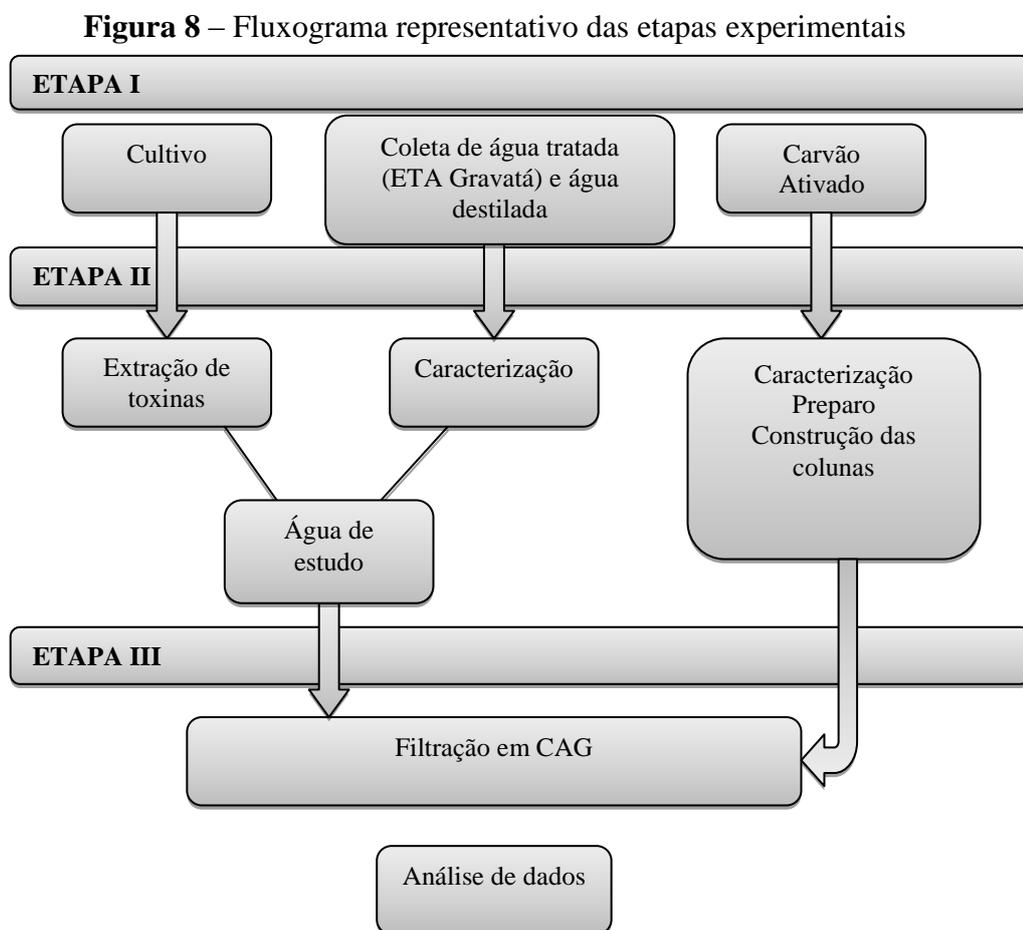
A análise granulométrica dos carvões ativados foi realizada com o intuito de se obter o coeficiente de uniformidade do meio granular, diâmetro efetivo e diâmetro médio das partículas, medidas usuais quando se refere a meio filtrante. As análises granulométricas foram desenvolvidas no Laboratório de Engenharia de Pavimentos, LEP, da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande submetido à coordenação do Prof. Dr. John Kennedy Rodrigues. A norma utilizada para análise foi a NBR NM 248 da Associação Brasileira de Normas Técnicas –ABNT, com algumas modificações devido a não especificidade do produto (não foi encontrada uma norma específica para o material em análise). O método utilizado, portanto, foi o de peneiramento com o objetivo de obter a separação das espécies por faixa granulométrica e o conhecimento da distribuição dos tamanhos dos grãos. A amostragem é de fundamental importância para conferir a confiabilidade dos resultados. Para tanto, foi coletada uma fração do material maior que a necessária para análise e realizada a homogeneização e a partir de então, foi coletada a alíquota necessária para análise.

O processo de peneiramento consiste na separação dos grãos retidos em determinada peneira de diâmetro conhecido, obtendo as diversas frações do sólido. Para tal, utiliza-se uma série de peneiras com aberturas pré-definidas e dispostas umas sobre as outras de tal modo que as de cima tenham maior abertura que a se encontra abaixo. A amostra é lavada e secada em estufa e seu peso inicial determinado. O material foi colocado no conjunto de peneiras dispostos em ordem crescente de abertura e movimentado manualmente. Posteriormente foi peneirada cada uma manualmente até que não fosse observada a passagem de mais de 10% da amostra retida,

que era separada, pesada e anotado o peso correspondente em uma tabela. Os dados são processados e montada uma planilha cujos resultados se compreendem na representação gráfica.

4.6 Descrição do Experimento

Nessa sessão serão relatados como foram realizados os cinco ensaios, a frequência de coletas, análises, quantidade de Kit ELISA utilizada e água de estudo necessária. A Figura 8 apresenta o fluxograma das etapas e procedimentos do trabalho.



A fase experimental ocorreu em duas etapas: na primeira foram realizados 3 ensaios com microcistina-LR sob condições operacionais semelhantes e diferindo o meio filtrante, sendo primeiro realizado ensaio com CAG coco de dendê 8x30mesh (mais grosso), seguido por ensaio com CAG coco de dendê 12x40mesh (mais fino) e por último o ensaio com CAG mineral betuminoso 12x25 (intermediário) para definir o filtro com melhor resultado na remoção da cianotoxina. Na segunda etapa foram realizados 2 ensaios, sendo o primeiro de

concomitância, ou seja, o filtro formado com o meio filtrante de melhor resultado da primeira fase percolado com água de estudo contendo as duas cianotoxinas, microcistina-LR e saxitoxina-STX. No segundo ensaio foram realizados testes de remoção com filtros formados pelos outros dois meios filtrantes, que não foram selecionados, variando apenas a vazão, aproximadamente a metade da vazão da primeira fase experimental. A duração de cada ensaio foi de 36h e a coleta ocorreu de hora em hora até a oitava hora de experimento a partir de então foi dado um intervalo de 2 em 2 horas para cada coleta até a vigésima quarta hora, seguindo a coleta de 3 em 3 horas até o fim do experimento, conforme o esquema:

TEMPO DE EXPERIMENTO: 36horas

- Coleta de hora em hora: 0 até 8ªhora
- Coleta de duas em duas horas: 8 até 24ªhora
- Coleta de três em três horas: 24 até 36ªhora

Esse tempo foi determinado a partir de experiências dos trabalhos anteriores como em Buriti (2012) e Guerra (2012).

As análises de toxina por kit ELISA foram realizadas no Laboratório Central da Companhia de Saneamento de Minas Gerais, COPASA. Realizadas em duplicata, as análises demandaram aquisição de 10 kits, sendo 6 kits de MC-LR e 4 kits de STX, considerando uma margem de erros e possível repetição do teste devido à sensibilidade da análise. Foram necessários 4 kits Elisa MC-LR na primeira etapa experimental e 2 kits para MC-LR e 4 kits para STX na segunda etapa. Desse montante foi reservado sempre um kit para análise das toxinas no extrato e foi adquirido um kit extra para repetição caso se faça necessário. Cada kit possui 96 poços de leitura, porém 12 devem ser reservados aos padrões que devem ser feitos a cada leitura, restando 84 poços para as amostras. Em seguida há a descrição detalhada das etapas experimentais.

PRIMEIRA ETAPA

Na primeira etapa objetivou-se analisar os diferentes tipos de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR utilizando três filtros distintos: i) carvão ativado granular (CAG) de casca de coco de dende 8x30mesh, ii) CAG coco de dende 12x40mesh e iii) CAG mineral betuminoso 12x25mesh. Cada ensaio foi realizado com duas águas de estudo, uma com água

tratada e outra, o que se chamou de branco, com água destilada, ambas enriquecidas com MC-LR.

ENSAIO 1:

Os filtros seguiram a seguinte denominação:

- F1 – Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 8x30 o qual filtrou água tratada da Cagepa enriquecida com microcistina-LR extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.
- Br1 - Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 8x30 o qual filtrou água destilada enriquecida com microcistina extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.

As bombas peristálticas regularam a vazão mantendo, aproximadamente 30mL/min (1,8L/h). Mangueiras serviram de adutoras da água de estudo que foi bombeada do reservatório até os filtros, sendo uma bomba e um reservatório para cada coluna de filtração. Devido à possível perda de carga, considerou-se a necessidade de se fazer a retrolavem dos filtros de CAG, o que, de fato, ocorreu nesse ensaio, no qual foram identificadas duas perdas de carga durante o experimento.

Segundo BURITI (2012), o tempo máximo de saturação do carvão na remoção de microcistina-LR, foi de 72h. Por isso a primeira proposta de continuar utilizando esse modelo. Porém, o aparato de filtração que ele utilizou se distancia muito do utilizado na atual pesquisa. A se comparar foi utilizado filtro pvc com 20cm de altura, 21mm de diâmetro interno e 15cm de altura de meio filtrante. Além disso, o experimento teste demonstrou uma grande tendência a atingir o máximo de saturação do carvão com 21h de experimento.

Para cada ensaio foram produzidas águas de estudo enriquecidas de toxinas. Para tal foram analisadas as concentrações de toxinas dos extratos por meio de teste ELISA com amostras diluídas em 50, 250 e 1000mL. As cepas de *Microcystis aeruginosa* desenvolvidas nessa pesquisa produziram concentração de microcistina-LR de 261, 733 e 56,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nessas concentrações foram feitas diluições visando uma concentração aproximada de 8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para um reservatório de 55L.

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas em triplicata: dureza total, alcalinidade, pH, turbidez e cor aparente.

ENSAIO 2:

Os filtros foram denominados conforme segue:

- F2 - Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 12x40 o qual filtrou água tratada da Cagepa enriquecida com microcistina-LR extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.
- Br2 - Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 12x40 o qual filtrou água destilada enriquecida com microcistina-LR extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.

Os filtros receberam vazão aproximada de 25mL/min (1,5L/h) e seguiram, aproximadamente os mesmos padrões do ENSAIO 1. Nesse ensaio a perda de carga ocorreu em três momentos, nos quais foram realizadas retrolavagens introduzindo um jato de água pela torneira em sentido contrário ao fluxo de filtração e lavado com água destilada antes de retornar ao sistema.

ENSAIO 3:

As denominações dos filtros foram as seguintes:

- F3 – Filtro contendo CAG mineral betuminoso 12x25 o qual filtrou água da Cagepa enriquecida com microcistina extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.
- Br3 - Filtro contendo CAG mineral betuminoso 12x25 o qual filtrou água destilada enriquecida com microcistina extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.

Seguindo os mesmos procedimentos dos dois primeiros ensaios, esse sistema operou a uma vazão aproximada de 26mL/min (1,56L/h) e houve dois eventos a níveis inaceitáveis de perda de carga durante o ensaio.

SEGUNDA ETAPA

Na segunda etapa do experimento, após analisados os resultados da primeira etapa foram realizados dois ensaios. O primeiro, para averiguar o processo de hierarquização na remoção de duas cianotoxinas encontradas em concomitância na água e outro para verificar o efeito da diminuição da vazão na remoção de microcistina-LR. Os aparatos experimentais seguiram as mesmas conformidades, lembrando que para cada ensaio ocorreu a montagem de um novo filtro com novo meio filtrante lavado e preparado (a preparação dos carvões consiste em técnicas descritas na norma ASTM D 3922-89 para desaerar os poros dos CAG). Porém,

nessa etapa experimental os sistemas foram operados com vazões menores que os sistemas da primeira etapa, aproximando-se da metade.

ENSAIO 4:

Para avaliar a hierarquização na remoção das cianotoxinas microcistina-LR e saxitoxina-STX, o reservatório de água destilada foi enriquecido com as duas toxinas, presentes, portanto, em concomitância na água de estudo. Mesmo com grandes esforços para conseguir igualar as concentrações iniciais das duas toxinas, os resultados encontrados contrariaram tais expectativas. Nesse ensaio optou-se por utilizar apenas a água destilada para produzir água de estudo devido à dificuldade de obtenção de saxitoxinas-STX suficientes e evitar possíveis ruídos na competição por sítios de adsorção.

O filtro seguiu o mesmo padrão do primeiro ensaio, sendo preenchido com o CAG de casca de coco de dendê 12X40mesh que conseguiu bons resultados na remoção de MC-LR.

- F4 - Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 12x40 no qual filtrará água destilada enriquecida com microcistina-LR e saxitoxina-SXT em concomitância.

O sistema foi operado á vazão de 15mL/min (0,9L/h) e ocorreu apenas uma perda de carga.

ENSAIO 5:

Nesse quinto e último ensaio foi avaliada a remoção de microcistina-LR pelos filtros de maior granulometria em vazão reduzida, com o intuito de verificar o efeito da vazão nos resultados de remoção. Nesse ensaio foram utilizadas, para ambos os filtros, apenas água tratada desclorada enriquecida com a toxina.

O sistema foi montado de modo similar aos demais ensaios, ficando, portanto, da seguinte forma:

- F5 - Filtro contendo CAG de casca de coco de dendê 12x40 o qual filtrará água tratada da cagepa enriquecida com microcistina extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.
- F6 – Filtro contendo CAG mineral betuminoso 12x25 o qual filtrará água tratada da Cagepa enriquecida com microcistina extraída de cepa pura de *M. aeruginosa*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas duas etapas experimentais. Também se encontram a caracterização dos diferentes tipos de carvão ativado granular, a análise granulométrica de acordo com a norma NBR NM 248 e a descrição dos aparatos de filtração.

5.1 Carvão Ativado Granular (CAG) – Caracterização e análise granulométrica

Foram realizadas análises dos carvões utilizados no estudo, para verificar a compatibilidade das informações e obter dados que não foram informados pelos fabricantes tais como diâmetro, volume e tamanho de poros. Devido a fatores técnicos, não foram analisados o teor de cinzas e o percentual de umidade.

O ponto de carga zero, pH_{pcz} , onde o balanço de carga é zero, nos CAG de coco de dendê foi alcalino (acima de 9) semelhante ao pH_{pcz} do CAG mineral betuminoso informado pela fabricante. A Tabela 2 apresenta a caracterização dos carvões ativados granular utilizados nos ensaios de adsorção.

Tabela 2 - Caracterização dos diferentes carvões ativados granulares utilizados na pesquisa

	CAG Coco de Dendê*		CAG Mineral Betuminoso**
	8x30	12x40	12x25
pH_{pcz}	9,58	9,11	9,00
Densidade (g.cm ³)	1,607	1,674	0,808
Superfície Específica BET (m ² .g ⁻¹)	374,036	402,641	847,8
Volume de Microporos (m ³ .g ⁻¹)	0,209	0,210	0,280
Área de Microporos (m ² .g ⁻¹)	587,930	591,356	NI
Tamanho Médio de Microporos (Å)	14,202	8,565	10,36
Volume Total de Poros (m ³ .g ⁻¹)	0,2251	0,2286	0,4392
Diâmetro Máximo dos Poros (Å)	754,0	637,0	NI
Diâmetro Médio dos Poros (Å)	18,22	12,03	16,49

NI- não identificado. *Dados cedidos e obtidos por GUERRA, 2011. ** Análises desenvolvidas pelo Laboratório de Novos Materiais e Mössbauer, coordenado pelo Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira do Departamento de Química da UFMG, com a colaboração de Diego Lima.

Analisando os resultados dos volumes de poros, constata-se que os carvões ativados de coco de dendê são formados em sua quase totalidade (92%) por microporos. O CAG mineral betuminoso possui pouco mais da metade de microporos, com aproximadamente 64% da totalidade de poros. Os microporos são caracterizados por apresentarem diâmetro menor que 2nm, os mesoporos possuem diâmetros entre 2 a 50nm e os macroporos caracterizam-se por possuírem diâmetros superiores a 50nm. A determinação dos poros dos carvões é importante para correlacionar o tamanho da partícula a ser adsorvida com o tipo de carvão utilizado para tal. Pode-se constatar, também, que em águas com pH próximo de 7, os carvões se encontrarão com cargas positivas em sua superfície, beneficiando a adsorção de compostos negativos por meio da atração eletrostática.

A análise granulométrica foi desenvolvida no laboratório de engenharia de pavimentação da UFCG, coordenado pelo Prof. John Kennedy. O intuito dessa análise foi representar a distribuição granulométrica dos carvões ativados granular para obtenção do diâmetro médio (D50) e do coeficiente de uniformidade. O coeficiente de uniformidade descreve a distribuição granulométrica de uma amostra, tendo sua importância na padronização de colunas de carvão ativado em escala real. Ou seja, são dados importantes para fundamentar normas e orientar usos na falta de uma norma brasileira específica para utilização de colunas de carvão ativado em estações de tratamento de água, fornecendo subsídios para futura padronização.

Além disso, a distribuição granulométrica é muito importante para materiais granulares, pois pode revelar o comportamento referente às propriedades físicas do material, ou seja, se a amostra é bem ou mal graduada, seu diâmetro efetivo, o coeficiente de uniformidade dentre outros. O diâmetro efetivo (D10) é o ponto característico da curva granulométrica para medir a finura da amostra, pois corresponde ao diâmetro em que 10% das partículas da amostra possuem tamanhos inferiores a ele, ou seja, o diâmetro de abertura da peneira que reteve 90% das partículas acumuladas da amostra. O coeficiente de uniformidade (Cu) transmite a ideia da distribuição do tamanho das partículas da amostra. Valores próximos de 1 indicam uma curva granulométrica quase vertical, com os diâmetros variando em um intervalo muito pequeno, ou seja, maior uniformidade. Para valores maiores, a curva irá se abatendo e aumentando o intervalo de variação dos diâmetros. Por exemplo, se $Cu < 5$ o material é considerado uniforme, para $Cu > 15$, desuniforme e $5 < Cu < 15$ a amostra é denominada

mediamente uniforme. O C_u é definido pela relação do diâmetro D_{60} (que deixa passar 60% da amostra) pelo diâmetro efetivo, portanto $C_u = D_{60}/D_{10}$.

Nas Tabelas 3, 4 e 5 estão os dados obtidos da análise e as Figuras 9, 10 e 11 demonstram a distribuição granulométrica dos diferentes carvões estudados.

Tabela 3 - Análise granulométrica do CAG coco de dendê 8X30mesh (0,6 – 2,36mm)

PENEIRA (mesh)	(mm)	PESO RETIDO (g)	FRAÇÃO RETIDA	FRAÇÃO PASSANTE	% PASSANTE
10	2,00	40,10	0,1242	0,8758	88
12	1,70	43,40	0,1344	0,7414	74
16	1,18	67,79	0,2099	0,5315	53
20	0,85	97,05	0,3005	0,2310	23
30	0,60	41,56	0,1287	0,1023	10
40	0,42	23,40	0,0725	0,0299	3
50	0,30	8,35	0,0259	0,0040	0
80	0,18	1,10	0,0034	0,0006	0
140	0,11	0,10	0,0003	0,0003	0
200	0,08	0,00	0,0000	0,0003	0
fundo	0,00	0,10	0,0003	0,0000	0
Total		322,95	1,0000		

Figura 9 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha

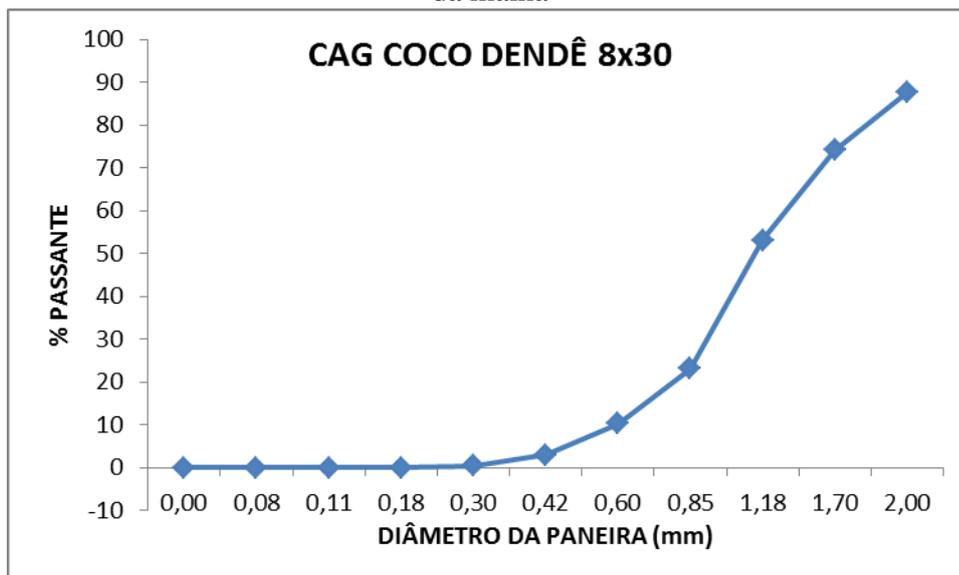


Tabela 4 - Análise granulométrica do CAG coco de dendê 12X40mesh (0,42 – 1,40mm)

PENEIRA (mesh)	(mm)	PESO RETIDO (g)	FRAÇÃO RETIDA	FRAÇÃO PASSANTE	% PASSANTE
10	2,00	0,00	0,0000	1,0000	100
12	1,70	0,58	0,0018	0,9982	100
16	1,18	3,47	0,0107	0,9875	99
20	0,85	51,68	0,1598	0,8276	83
30	0,60	55,89	0,1729	0,6548	65
40	0,42	107,08	0,3312	0,3236	32
50	0,30	86,71	0,2682	0,0554	6
80	0,18	15,59	0,0482	0,0071	1
140	0,11	1,37	0,0042	0,0029	0
200	0,08	0,40	0,0012	0,0017	0
fundo	0,00	0,54	0,0017	0,0000	0
Total		323,31	1,0000		

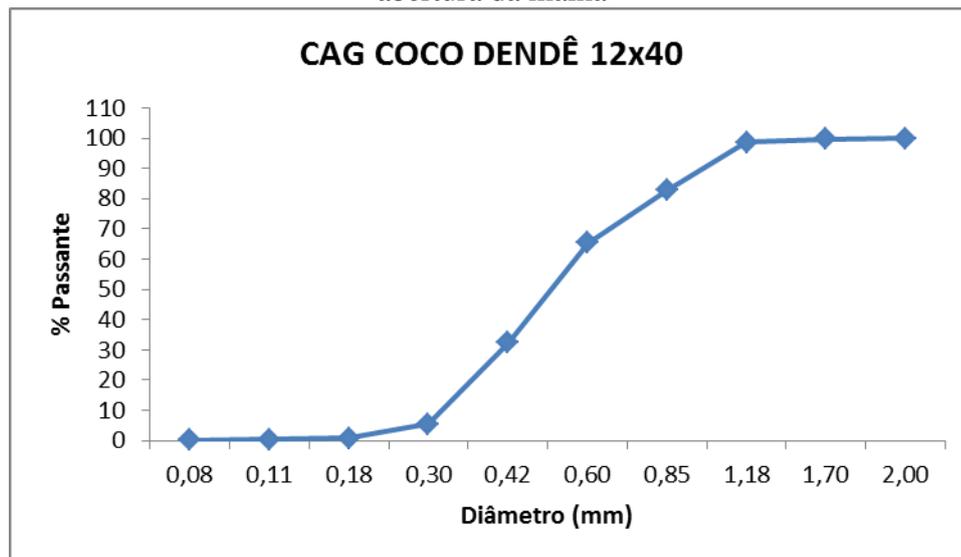
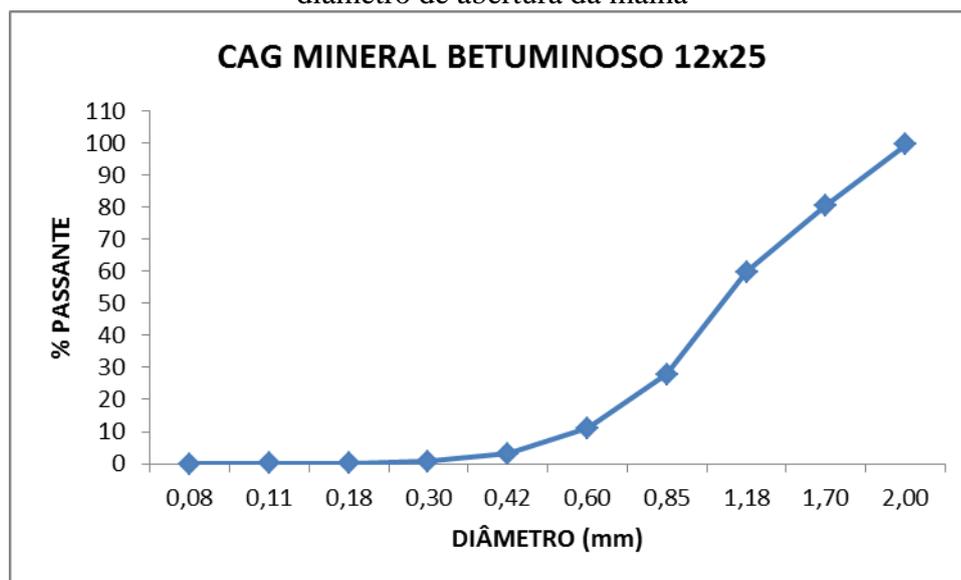
Figura 10 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha

Tabela 5 - Análise granulométrica do CAG mineral betuminoso 12X25mesh (1,30 – 1,60mm)

PENEIRA (mesh)	(mm)	PESO RETIDO (g)	FRAÇÃO RETIDA	FRAÇÃO PASSANTE	% PASSANTE
10	2,00	1,65	0,0050	0,9950	99
12	1,70	62,33	0,1893	0,8056	81
16	1,18	68,29	0,2074	0,5982	60
20	0,85	104,93	0,3188	0,2794	28
30	0,60	55,51	0,1686	0,1108	11
40	0,42	26,10	0,0793	0,0315	3
50	0,30	7,87	0,0239	0,0076	1
80	0,18	2,02	0,0061	0,0015	0
140	0,11	0,28	0,0009	0,0006	0
200	0,08	0,21	0,0006	0,0000	0
fundo	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0
Total		329,19	1,0000		

Figura 11 - Representação gráfica do percentual em peso da amostra de CAG mineral betuminoso 12x25mesh (1,30-1,60mm) que passa em cada peneira, representada pelo diâmetro de abertura da malha

As análises granulométricas corroboram as informações fornecidas pelos fabricantes da variação dos diâmetros dos grãos, diferenciando apenas para o CAG mineral betuminoso que poderia ser considerada uma variação de 0,85-1,60mm. De acordo com a norma da ABNT, NBR 6502/95 que define areia e suas granulometrias, observa-se que os carvões ativados granular se assemelham, em tamanho de grão, as areias média e grossa. A curva da distribuição granulométrica, segundo a norma ABNT NBR NM248, é melhor representada em escala semi-logarítmica em que o eixo das abscissas represente os diâmetros equivalentes e no das ordenadas estejam representadas as porcentagens acumuladas retidas ou passantes.

5.2 Caracterização das águas de estudo

Foi utilizada a água tratada após filtração por ser essa a etapa do tratamento mais propícia para implantação de uma coluna de filtração por carvão ativado no intuito de remover substâncias dissolvidas não removíveis pelas etapas anteriores do tratamento, a exemplo das cianotoxinas. Contudo, foi utilizada, também, a água destilada com o objetivo de identificar qualquer interferência que poderia existir devido a substâncias contidas na água tratada. Dessa forma, a água destilada foi utilizada como o branco do estudo, reduzindo o ruído e possibilitando inferir atribuições de outras substâncias dissolvidas na água tratada para quaisquer interferências nos resultados.

A Tabela 6 apresenta a caracterização da água tratada pela Cagepa e da água destilada que serviram como solventes das cianotoxinas. A água captada pela Companhia de Água e Esgoto da Paraíba advém do Açude de Boqueirão, reservatório que recebe água do principal rio do Estado, o Rio Paraíba. As características desse manancial variam ao longo do ano, podendo interferir no processo de tratamento dessa água, porém, algumas características são intrínsecas das águas da região.

A cada ensaio de filtração foi coletada uma amostra de água tratada e água destilada, antes de acrescentadas as cianotoxinas, e realizadas as análises da Tabela 6, na qual foram apresentados os valores médios obtidos. Observou-se que não houve grandes variações desses parâmetros entre os testes e que as repetições foram importantes para conferir maior acurácia às análises. A dureza indica, principalmente, a concentração de íons de cálcio e magnésio dissolvidos na água e reflete a natureza geológica da bacia. As águas da Paraíba são caracterizadas como duras e pode-se inferir que, apesar de serem toleradas concentrações de até 200mg/L CaCO_3 , há uma tendência de aceitação maior pela população abastecida com águas de dureza entre 80 a 100mg/L CaCO_3 (LIBÂNIO, 2010). A alcalinidade constitui-se principalmente de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) e representa a capacidade de neutralizar ácidos, portanto um fator importante para as estações de tratamento. As águas naturais superficiais brasileiras possuem alcalinidade inferiores a 100mg/L CaCO_3 como encontrado nas águas aqui estudadas. Guerra (2012) e Oliveira (2012) caracterizaram a água bruta do Açude de Acauã e encontraram valores de alcalinidade, dureza, pH, e condutividade

próximos aos obtidos nesse estudo, indicando que são valores característicos das águas naturais da Paraíba.

Tabela 6 - Caracterização da água tratada e da água destilada, matéria prima para produção da água de estudo, e das respectivas águas de estudo

	ÁGUA TRATADA	ÁGUA DESTILADA	ÁGUA TRATADA ENRIQUECIDA	ÁGUA DESTILADA ENRIQUECIDA
ALCALINIDADE TOTAL (mg CaCO₃.L⁻¹)	75,94	1,85	70,70	4,58
DUREZA TOTAL (mg CaCO₃.L⁻¹)	204,4	0	201,60	4,20
CONDUTIVIDADE (µS.cm⁻¹)	936	58,7	1076	73,35
TURBIDEZ (UNT)	0,8	0,18	0,62	0,22
COR APARENTE (uH)	1,88	0,00	2,30	1,26
pH	7,60	6,46	7,76	6,54
TEMPERATURA (°C)	26,80	26,80	26,80	26,80
Cianotoxinas (MC-LR e STX)	ausente	ausente	presente	Presente

Acrescidas as cianotoxinas nos reservatórios contendo as águas tratada e destilada, foram feitos os mesmos procedimentos. Dessa forma obtivemos as concentrações iniciais de cada parâmetro analisado (Tab. 6).

5.3 Primeira etapa experimental – Remoção de microcistina-LR em diferentes aparatos de filtração.

Nessa primeira etapa experimental objetivou-se avaliar quais dos três carvões ativados apresentam melhor remoção de microcistina-LR e se há eventuais interferências de possíveis substâncias e íons dissolvidos na água. Portanto, os três sistemas foram testados sob características operacionais próximas, com vazão - Q - aproximada de 0,0489m³/d, tempo de detenção hidráulico - TDH - de 0,0231d (33min) e taxa de aplicação superficial - TAS - de 79,5m³/m².d para o primeiro teste com filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh – FDG. O segundo ensaio, realizado com CAG coco de dendê 12x40mesh – FDF - em aparato de filtração com as mesmas dimensões e material, operou sob as seguintes condições: Q = 0,036m³/d; TDH = 0,0314d (45min) e TAS = 58,5m³/m².d. Finalizando a primeira etapa

experimental, para o mesmo aparato de filtração foi introduzido como meio filtrante o CAG mineral betuminoso 12x25 – FCM – sob as seguintes condições: $Q = 0,0374\text{m}^3/\text{d}$; $\text{TDH} = 0,0302\text{d}$ (43min) e $\text{TAS} = 60,8\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$.

5.3.1 Concentração de Microcistina-LR

Para cada ensaio, as águas foram enriquecidas, tanto a tratada pela Cagepa quanto a destilada, com concentrados de microcistina-LR (MC-LR) extraídos de cultivos de *Microcystis aeruginosa* potencialmente produtoras de MC-LR. Pretendendo obter concentrações iniciais de MC-LR aproximadamente oito a dez vezes maior que a máxima permitida pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde, foram analisadas as concentrações de cada galão contendo os extratos de MC-LR pelo método ELISA e realizados cálculos de diluição para identificar o volume necessário a introduzir em cada reservatório para a obtenção de uma concentração aproximada de $8\mu\text{g.L}^{-1}$.

As Figuras dessa sessão apresentam o perfil da concentração de MC-LR do reservatório de água tratada e destilada para cada ensaio no período de filtração e a linha transpasse da concentração de MC-LR no efluente, definida como o valor máximo permitido pela Portaria 2914 (VMP MC-LR $1\mu\text{g.L}^{-1}$). Inicialmente, em todos os ensaios, foram obtidas as concentrações iniciais das cianotoxinas dos reservatórios das águas de estudos.

As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados da análise de concentração de MC-LR a partir do primeiro ensaio com os reservatórios de água tratada e água destilada.

Figura 12 - Representação gráfica do perfil de concentração de microcistina-LR (MC-LR) durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 8x30mesh (FDG) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP).

Concentração inicial de $7,3\mu\text{g.L}^{-1}$

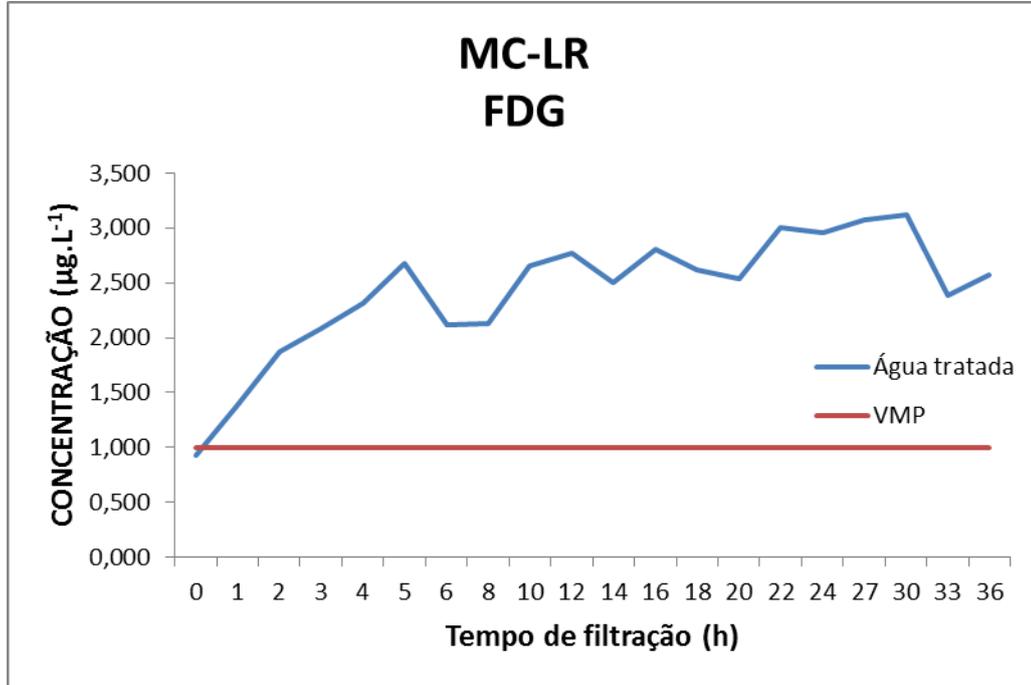
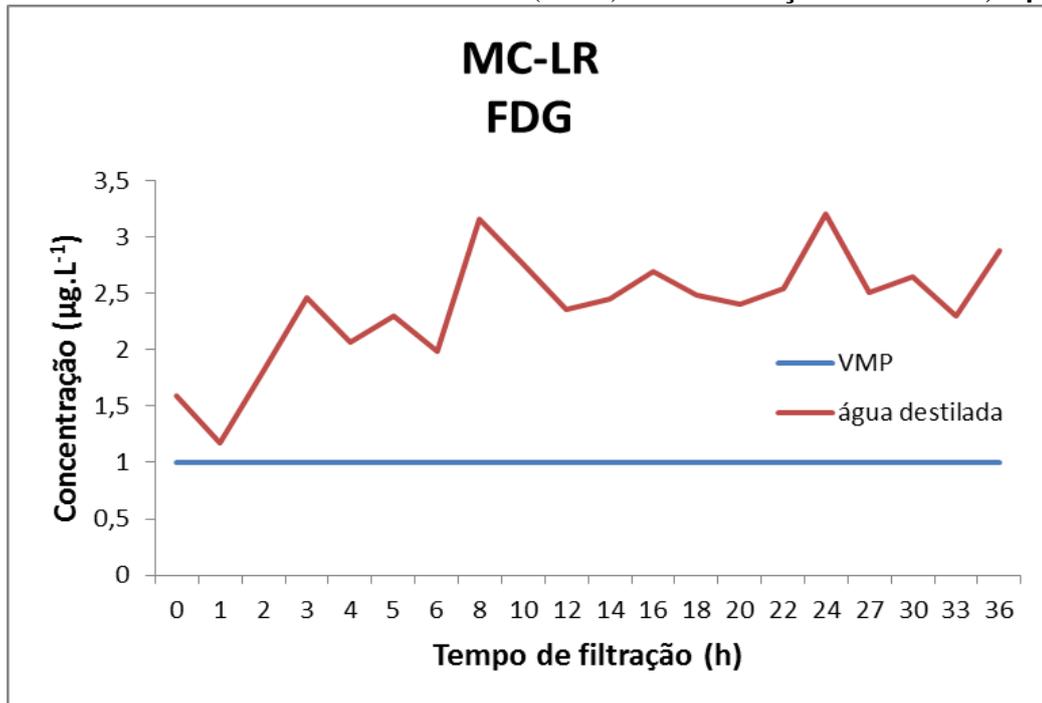


Figura 13 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 8x30mesh (FDG) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial de $9,43\mu\text{g.L}^{-1}$**



Para o primeiro ensaio com água tratada e filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (Fig. 12 e 13), obteve-se a concentração inicial no reservatório de água de estudo produzida com água tratada, de $7,23\mu\text{g.L}^{-1}$ e logo após vencido o tempo de detenção hidráulico, a concentração reduziu a pouco menos de $1\mu\text{g.L}^{-1}$. Após, na primeira hora de experimento, observa-se um aumento na concentração de MC-LR até a quinta hora, aproximadamente, e a partir de então, até o fim do experimento, observa-se uma tendência ao equilíbrio em concentração aproximada de 2 e $3\mu\text{g.L}^{-1}$. O transpasse ocorre próximo à primeira hora de experimento e a concentração permanece superior a $1\mu\text{g.L}^{-1}$. A capacidade de adsorção do carvão ativado granular de coco de dendê 8x30mesh até o momento estabelecido, neste estudo, como transpasse, dada por “qe” na equação (1) foi de $0,43\text{mg}(\text{MC-LR}).\text{g}^{-1}(\text{carvão})$ para água tratada e $0,30\text{mg}(\text{MC-LR}).\text{g}^{-1}(\text{carvão})$ para água destilada.

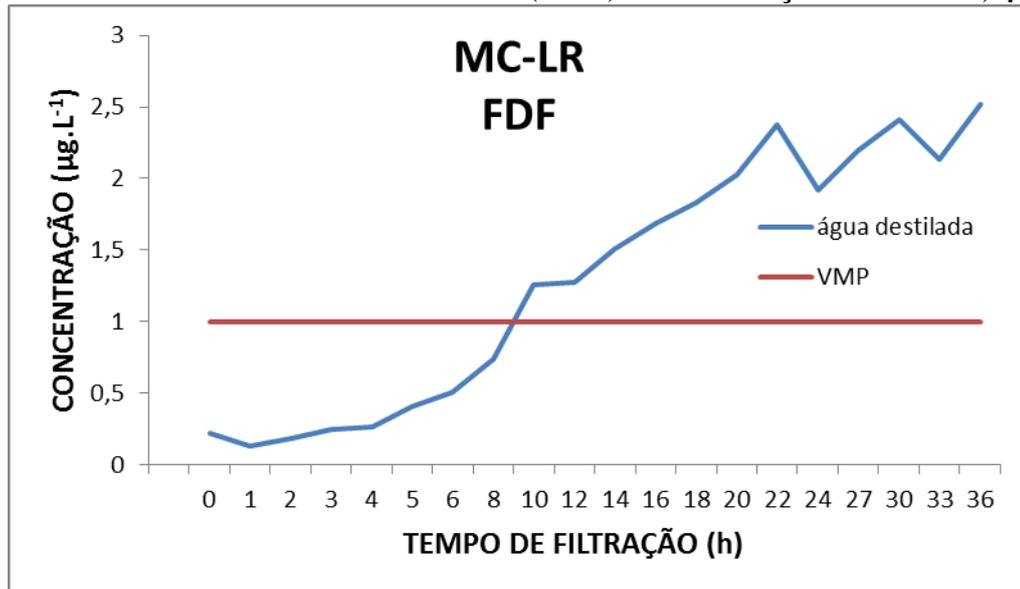
O teste realizado com água destilada (Fig. 13) apresentou compartimento semelhante ao ensaio com água tratada, entretanto sua a concentração inicial presente no reservatório experimental é da ordem de $9,43\mu\text{g.L}^{-1}$. Apesar da redução brusca da concentração de MC-LR no primeiro momento amostral, depois de vencido o tempo de detenção hidráulica, a concentração da cianotoxina em todo momento ficou acima da concentração máxima permitida pela Portaria 2914/2011, ficando próximo a esse limite apenas na primeira hora. A partir da terceira hora de teste, as concentrações tenderam a permanecer oscilando entre 2 e $3\mu\text{g.L}^{-1}$, aproximadamente.

Guerra (2012), analisando a remoção de microcistina-LR por colunas de carvão ativado 8x30mesh, encontrou concentrações com valores abaixo do VMP pela Portaria 2914/11 até a décima hora de experimento. Nesse caso, foram utilizados diferentes valores iniciais de concentração e taxa de filtração.

O teste com o filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh – FDF, quando operado com água de estudo produzida com água tratada, apresentou problemas em toda sua execução, fornecendo dados que não poderão entrar em discussão, uma vez que seu perfil não se assemelha a nenhum perfil padrão. O erro pode ter ocorrido desde a análise de concentração de MC-LR nos extratos, até o cálculo de mistura e passando por um possível problema, também, na etapa de descloração, uma vez que o cloro é um forte agente oxidante que pode ter alterado a estrutura molecular da toxina. Também pode ter ocorrido falha na análise de MC-LR pelo ELISA,

porém parte do teste foi refeito e encontraram-se valores próximos aos apresentados no gráfico. Não é possível identificar onde ocorreu a falha uma vez que todos os ensaios tiveram mesma metodologia e que o teste com o reservatório de água destilada não sofreu interferências nos resultados, conforme Figura 14.

Figura 14 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh (FDF) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial de $3,9\mu\text{g.L}^{-1}$**



Na Figura 14 observa-se um perfil semelhante aos demais testes realizados, podendo se ter esse como comparativo nos ensaios com reservatório experimental de água destilada. A concentração inicial foi de $3,95\mu\text{g.L}^{-1}$, reduzindo a próximo de zero no primeiro momento de coleta, após vencido o tempo de detenção hidráulico. A concentração tende a aumentar, contudo ultrapassa a linha transpasse somente após a décima hora de experimento. O aumento na concentração ocorre até a hora 20, a partir da qual segue tendência constante atingindo máximas de $2,5\mu\text{g.L}^{-1}$ e mínimas de $2,0\mu\text{g.L}^{-1}$ até a última hora do experimento. A capacidade de adsorção do carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh até o momento estabelecido, neste estudo, como transpasse, dada por “ q_e ” na equação (1) foi de $1,6\text{mg}(\text{MC-LR}).\text{g}^{-1}(\text{carvão})$ analisando os resultados encontrados para água destilada.

Guerra (2012) verificou que o filtro operado com carvão ativado granular coco de dendê de menor granulometria, 12x40mesh (correspondente ao FDF), apresentou valor maior que o máximo permitido pela Portaria 2914/11 após 10h de operação do sistema. O resultado do

CAG coco dendê de maior granulometria, 8x30mesh (correspondente ao FDG), alcançou o VMP após a quarta hora de experimento. Ambos os casos se assemelham ao encontrado nesse estudo.

Mesmo com a impossibilidade de comparação devido ao comportamento fora do padrão FDF operado com água tratada, observa-se que em Guerra (2012) não foram encontradas diferenças significativas nos potenciais de remoção dos dois carvões ativados granular coco de dendê de 8x30 e 12x40mesh. Buriti (2012) analisando o CAG de mesma natureza e granulometria 12x40mesh na remoção de microcistina-LR, concluiu que a concentração ultrapassou o VMP após a terceira hora de funcionamento do sistema e que as maiores remoções ocorreram nas duas primeiras horas de funcionamento.

O terceiro teste do ensaio I, representado pelas Figuras 15 e 16, foi realizado com CAG mineral betuminoso 12x25mesh e concentração de MC-LR inicial de $6,4\mu\text{g.L}^{-1}$ e $4,9\mu\text{g.L}^{-1}$ para os reservatórios de água tratada e destilada, respectivamente.

A Figura 15 mostra que, no primeiro momento de coleta, após vencido o tempo de detenção hidráulica, a concentração reduziu abruptamente para menor que $1\mu\text{g.L}^{-1}$. Na primeira hora ela aproximou-se de zero e percebe-se o movimento de elevação até a sexta hora em que se ocorre uma tendência de se manter entre $1,5$ a $2,0\mu\text{g.L}^{-1}$ até o fim do período do teste. O transpasse ocorreu próximo à quinta hora de operação. Posteriormente, as concentrações oscilaram entre 1 e $2\mu\text{g.L}^{-1}$ até o último momento de teste.

A capacidade de adsorção do carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh que foi utilizado como meio filtrante do FCM até o momento estabelecido, neste estudo, como transpasse, dada por “ q_e ” na equação (1) foi de $0,78\text{mg}(\text{MC-LR}).\text{g}^{-1}(\text{carvão})$ no filtro operado com água tratada e de $0,56\text{mg}(\text{MC-LR}).\text{g}^{-1}(\text{carvão})$ analisando os resultados encontrados para água destilada.

Figura 15 - Representação gráfica do perfil de concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh (FCM) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial $6,4\mu\text{g.L}^{-1}$**

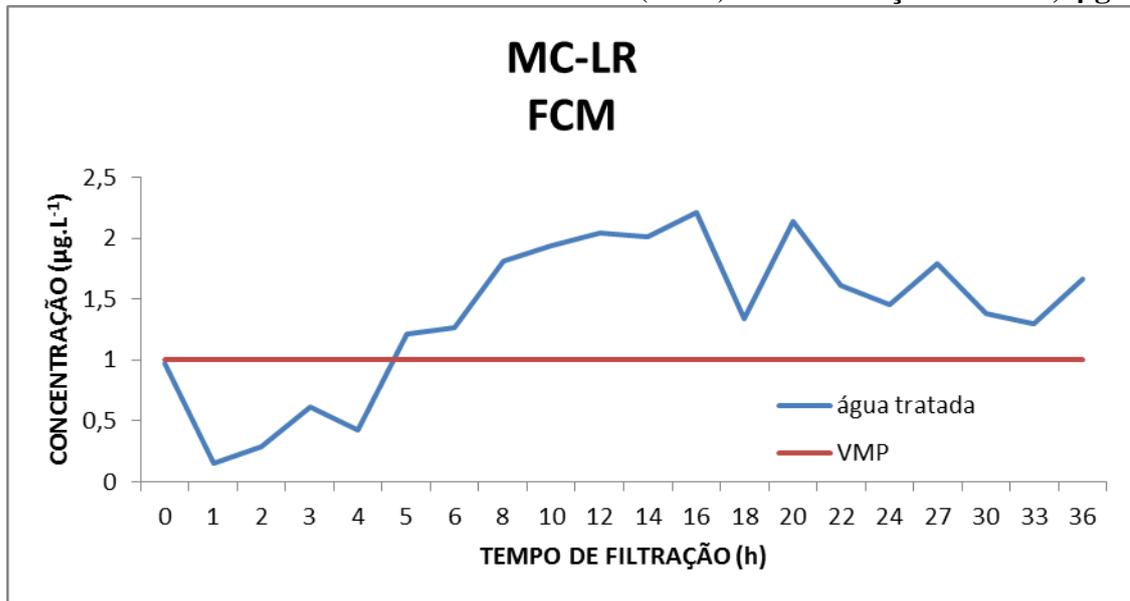
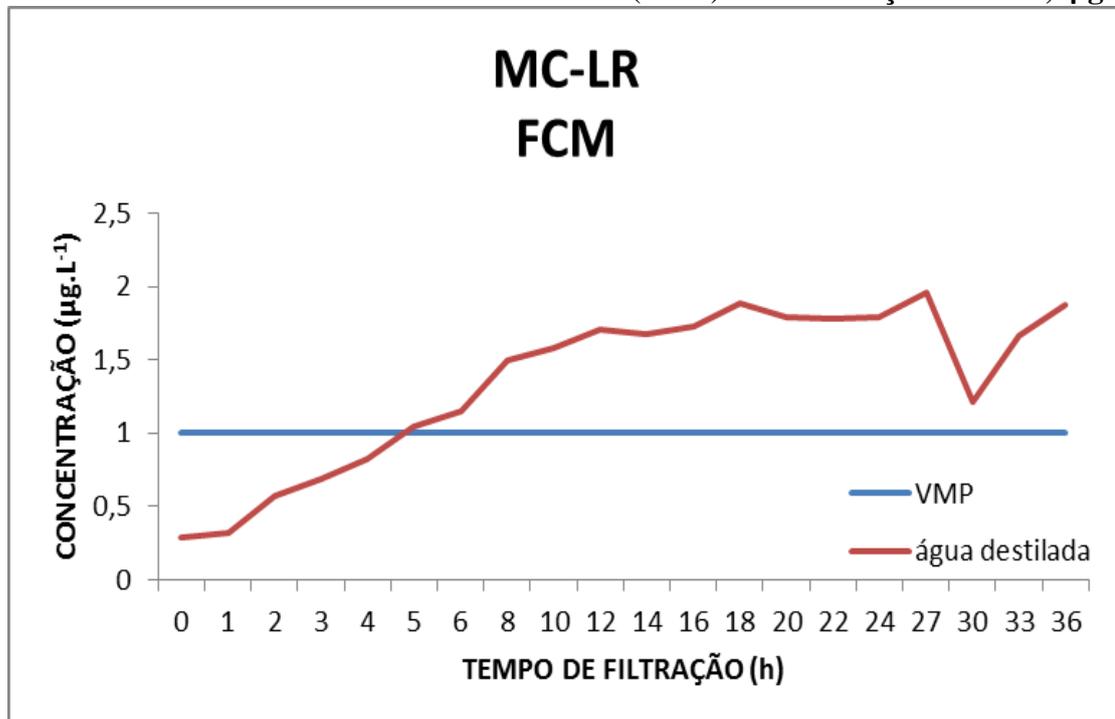


Figura 16 - Representação gráfica do perfil da concentração de MC-LR durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh (FCM) e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial $4,9\mu\text{g.L}^{-1}$**



O ensaio, representado na Figura 16, com reservatório experimental de água destilada contendo MC-LR realizado com FCM teve comportamento semelhante ao ensaio com

reservatório experimental de água tratada. No primeiro momento de coleta observa redução abrupta da concentração de MC-LR permanecendo inferior ao limite permitido pela Portaria até a quinta hora, em que ocorre o transpasse. O aumento na concentração ocorre a partir da primeira hora e é observado até a oitava, momento a partir do qual se revela uma tendência à constante próxima de $2\mu\text{g.L}^{-1}$.

A Tabela 7 apresenta a estatística descritiva da concentração de MC-LR das vinte amostras coletadas no período de filtração em cada coluna de filtração.

Tabela 7 - Estatística descritiva das concentrações de MC-LR nos diferentes meios de filtração e tipos de água

	Água tratada			Água destilada		
	FDG	FDG	FCM	FDG	FDG	FCM
MÉDIA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,42	0,42	1,38	2,39	1,29	1,35
DESVIO PADRÃO	0,56	0,27	0,62	0,49	0,87	0,55
MEDIANA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,56	0,36	1,42	2,46	1,39	1,62
AMOSTRAS	20	20	20	20	20	20
MÁXIMO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	3,12	0,85	2,20	3,21	2,51	1,96
MÍNIMO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,93	0,10	0,16	1,18	0,13	0,29

Comparando os resultados encontrados na análise de remoção de MC-LR pelos três tipos de carvão ativado granular utilizados, conclui-se que o CAG de coco de dendê de maior granulometria (FDG 8x30mesh) apresentou piores resultados. Por possuir maiores grãos, conseqüentemente, menor superfície de contato e por ser caracterizado como um carvão microposo pode-se associar esses dois fatores aos seus resultados. A partir da estrutura molecular da microcistina-LR, pode-se aferir que carvões com porosidades de maior diâmetro, como mesoporos e macroporos, podem ser mais eficientes em sua remoção. Esse fato pode explicar o bom desempenho do carvão ativado mineral betuminoso (FCM 12x25mesh) que, mesmo não possuindo a menor granulometria, obteve uma remoção mais uniforme e maior média de remoção por possuir apenas 67% de seus poros formados por microporos. Contudo, o carvão ativado granular de coco de dendê de menor granulometria (FDG 12x40mesh), detentor da maior superfície de contato dentre os três e microporoso, foi o que manteve as concentrações de MC-LR menores que o valor máximo permitido pela

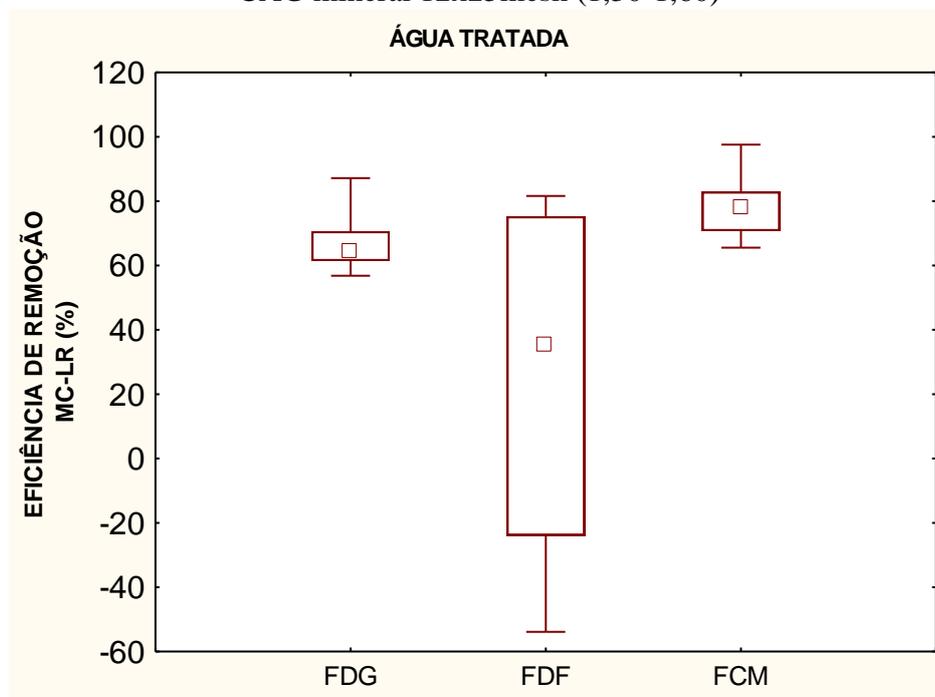
Portaria 2914/2011 por maior período. Portanto, apesar da inconstância na remoção da cianotoxina analisada, foi o CAG escolhido para operar a segunda etapa experimental.

5.3.2 Eficiência de remoção de MC-LR

Devido à dificuldade de estabelecer a mesma concentração inicial, ou seja, mesma concentração de MC-LR em cada reservatório experimental para cada ensaio nos diferentes aparatos de filtração, utilizou-se a eficiência de remoção para verificar se houve diferença estatística na adsorção da cianotoxina nos diferentes meios de filtração.

A análise de variância mostrou que há diferença estatística se comparada à porcentagem média de eficiência de remoção de MC-LR nos diferentes meios de filtração ($p < 0,05$) quando a água de estudo foi água tratada da CAGEPA enriquecida com microcistina-LR (Fig. 17). Diferente do registrado em Guerra (2012), no qual não houve diferenças significativas entre as diferentes granulometrias.

Figura 17 - Representação gráfica em *box plot* da remoção de MC_LR em água tratada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm); FDF – Filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm); FCM – Filtro CAG mineral 12x25mesh (1,30-1,60)

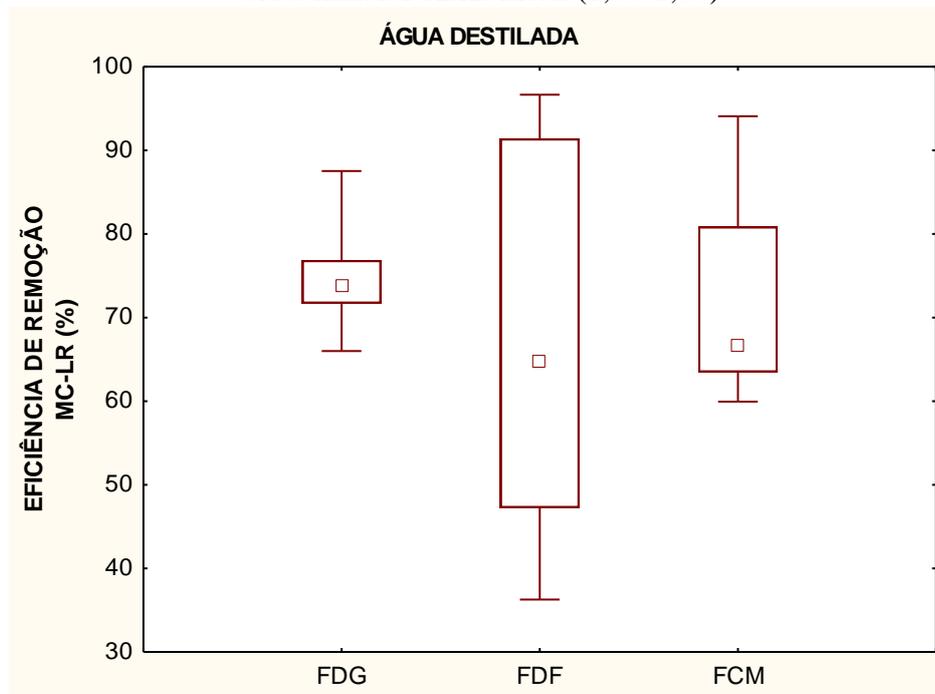


Foi observada maior uniformidade na remoção de MC-LR por filtros de CAG de maior granulometria – FDG e FCM - comparados ao de menor - FDF. Porém, devido a problemas

nas análises do FDF, não se pode compará-lo aos demais. O filtro de CAG mineral betuminoso – FCM - apresentou-se mais eficiente na remoção de microcistina-LR que o de Filtro de CAG de coco de dendê de maior granulometria - FDG.

De acordo com a análise de variância verifica-se que não há diferença estatística quando comparada à porcentagem média das eficiências de remoção de MC-LR nos três diferentes filtros ($p=0,54$) quando a água de estudo foi água destilada enriquecida com microcistina-LR (Fig. 18). Corroborando o encontrado em Guerra (2012).

Figura 18 - Representação gráfica em *box plot* da remoção de MC_LR em água destilada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm); FDF – Filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm); FCM – Filtro CAG mineral 12x25mesh (1,30-1,60)



Os aparatos de filtração que apresentaram resultados mais uniformes foram, como nos ensaios com água tratada, os de maior granulometria - FDG e FCM -, sendo o filtro de CAG de coco de dendê de maior granulometria (8x30mesh; 0,60-2,36mm) o que deteve a maior média de remoção de MC-LR. O filtro de CAG de coco de dendê de menor granulometria (12x40mesh, 0,42- 1,40mm) obteve o maior e menor percentual de remoção, apresentando maior variação e menor eficiência média de remoção que os demais.

Entre as águas de estudos, ocorre diferença estatística quando comparada água tratada e água destilada em todos os três aparatos de filtração, conforme observado nas Figuras 19, 20 e 21. Nos filtros de CAG de coco de dendê (FDG e FDF) tem-se melhor distribuição na eficiência de remoção no tratamento com água destilada, possuindo maior média de remoção. Porém, o filtro de CAG mineral betuminoso apresentou comportamento inverso, obtendo melhores resultados quando o tratamento se faz com água tratada.

Tais resultados revelam que pode haver interferências de substâncias dissolvidas na água na adsorção de microcistina-LR por filtros de carvão ativado. Porém não se pode obter muitas informações sobre o fato uma vez ocorreu comportamento inverso nos dois ensaios que podem ser, de fato, comparáveis já que ocorreram problemas com os resultados do ensaio com água tratada do FDF.

Figura 19 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm)

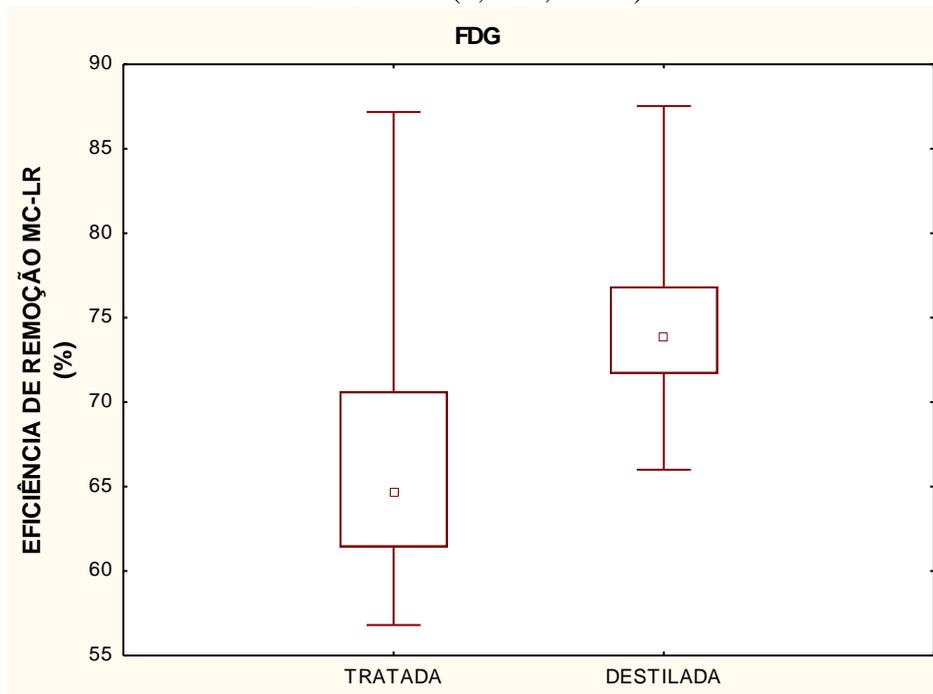


Figura 20 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)

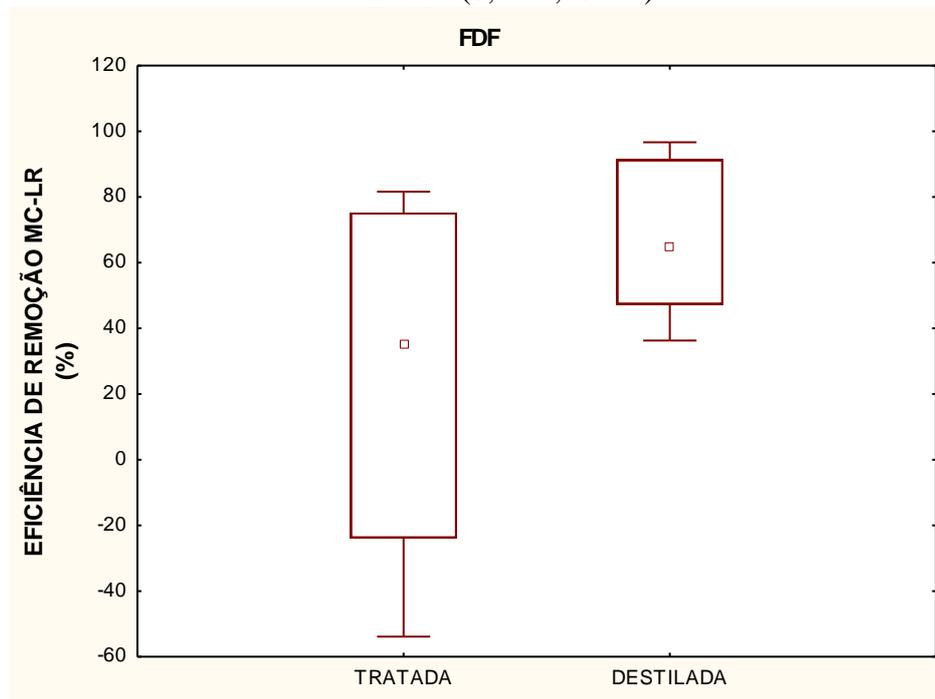
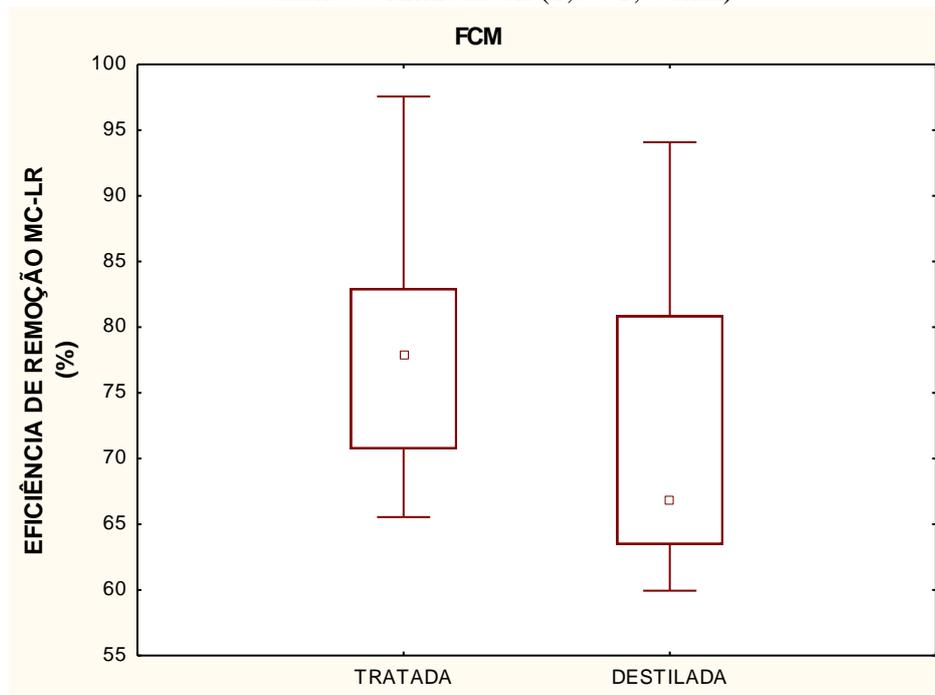


Figura 21 - Representação gráfica da eficiência de remoção de microcistina-LR presente em água tratada pela CAGEPA e em água destilada passando por filtro de CAG mineral betuminoso 12x25mesh (1,30-1,60mm)



5.3.3 Análises físico-químicas

Para verificar a existência de quaisquer interferências nos resultados por moléculas ou íons dissolvidos na água, foram analisadas algumas características físico-químicas como alcalinidade, dureza, cor aparente, pH, turbidez e condutividade elétrica em cada ponto amostral. Ademais, esses fatores poderiam explicar as variações encontradas entre as diferentes águas de estudo (água tratada pela Cagepa e água destilada).

Na Tabela 8 e 9 encontram-se os resultados da estatística descritiva dos dados analisados para alcalinidade e dureza, respectivamente.

Tabela 8 - Estatística descritiva da alcalinidade nos diferentes meios de filtração e tipos de água de água de estudo

	Água tratada			Água destilada		
	FDG	FDL	FCM	FDG	FDL	FCM
MÉDIA (mg CaCO₃.L⁻¹)	71,06	71,62	65,95	5,09	5,90	5,50
DESVIO PADRÃO	4,17	4,24	2,68	1,26	1,11	0,95
MEDIANA (mg CaCO₃.L⁻¹)	72,90	69,14	65,92	4,86	5,52	5,84
AMOSTRAGEM	20	20	20	20	20	20

Tabela 9 - Estatística descritiva de dureza nos diferentes meios de filtração e tipos de água de estudo

	Água tratada			Água destilada		
	FDG	FDL	FCM	FDG	FDL	FCM
MÉDIA (mg CaCO₃.L⁻¹)	201,11	197,82	196,84	6,93	2,17	4,97
DESVIO PADRÃO	7,82	4,92	9,87	3,95	2,78	0,85
MEDIANA (mg CaCO₃.L⁻¹)	203,00	198,10	197,40	5,60	0,00	4,90
AMOSTRAGEM	20	20	20	20	20	20

Não houve diferença significativa nas concentrações de alcalinidade e dureza durante o período de filtração, demonstrando que não há interferências de substâncias que conferem alcalinidade e dureza à água na adsorção de MC-LR. Ou seja, não há competição dessas moléculas por sítios ativos do carvão ativado. Entretanto, comparando os valores de concentração de alcalinidade e dureza nas diferentes colunas de filtração, verifica-se diferença estatística entre elas com $p < 0,05$, tanto para água tratada quanto para água destilada. A menor

variação nas concentrações tanto de alcalinidade quanto de dureza foi encontrada nos filtros que utilizaram água tratada da CAGEPA como água de estudo. Tal fato pode ser explicado pelas baixas concentrações encontradas na água destilada, próximas ao limite mínimo de detecção.

Os resultados de cor aparente nas amostras foram obtidos através da relação encontrada pela curva de padronização cujo valor limite de detecção da curva é de 1,88uH. Os resultados encontrados foram muito baixos com valor inicial de 1,88uH nos reservatórios de água tratada e 0,00uH nos reservatórios de água destilada. Ocorreram picos aleatórios nas análises, com valor máximo de 9,43uH, em contrapartida foram obtidos muitos resultados nulos e não houve remoção significativa de cor durante o período de filtração (Tab. 10).

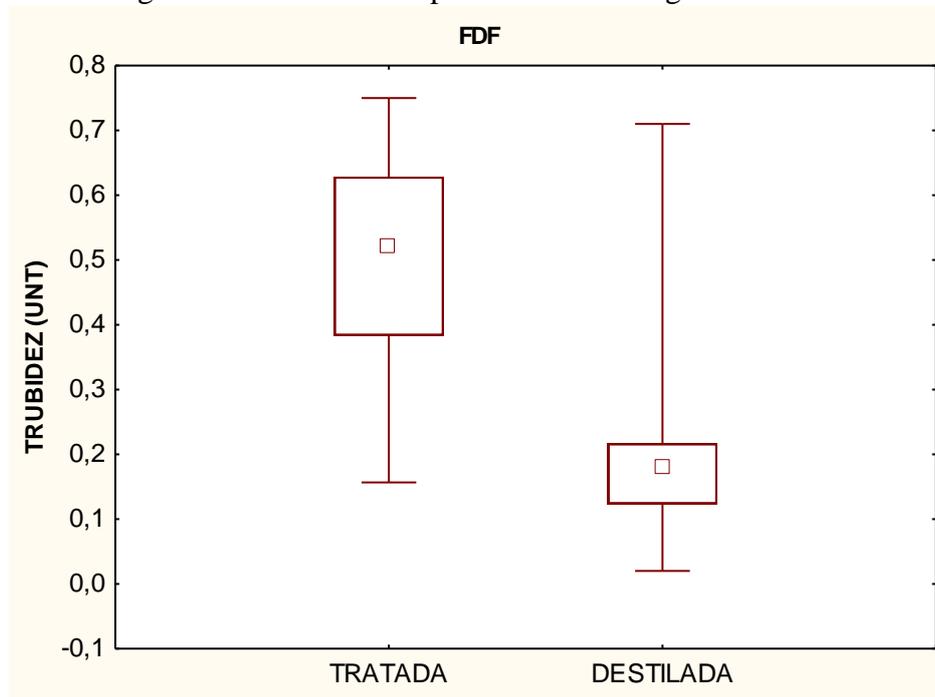
Comparando os diferentes aparatos de filtração, a média de cor aparente dos pontos amostrais em cada ensaio encontra-se próxima do limite de detecção da análise, observando que, nos ensaios com água destilada, quase a todos os resultados se encontram próximos de zero. Já os dados obtidos dos ensaios com água tratada apresentam maior variação nos resultados não havendo diferença significativa na média obtida nos três filtros de carvão ativado.

Tabela 10 - Estatística descritiva dos resultados de cor aparente nos diferentes meios de filtração e tipos de água

	Água tratada			Água destilada		
	FDG	FDG	FCM	FDG	FDG	FCM
MÉDIA (uH)	2,95	1,70	1,44	1,76	0,72	0,41
DESVIO PADRÃO	2,64	2,01	1,55	1,44	1,26	1,02
MEDIANA (uH)	1,88	1,88	0,63	1,88	0,00	0,00
AMOSTRAGEM	20	20	20	20	20	20

Nas análises de turbidez somente obtivemos resultados dos ensaios com a coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh – FDF - tanto com água tratada pela CAGEPA quanto com água destilada enriquecidas com MC-LR (Fig 22).

Figura 22 - Representação gráfica dos resultados de turbidez durante o período de filtração no ensaio experimental com filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm) com as águas de estudo tratada pela CAGEPA e água destilada



Comparadas as médias obtidas nas diferentes águas de estudo, encontra-se diferença estatística entre elas ($p < 0,05$). Observa-se que a maior parte dos resultados do ensaio com água tratada está de acordo com a legislação que normatiza a qualidade das águas de abastecimento, Portaria 2914/2011, e todos os dados se encontram abaixo do limite da portaria antecessora que vigora até 2015.

Quando analisados os dados durante todo o período de filtração, não houve diferença significativa entre os pontos amostrais, indicando que não há remoção de turbidez pela coluna de carvão ativado. A Tabela 11 apresenta os dados da estatística descritiva dos resultados de turbidez nesse ensaio.

Tabela 11 - Estatística descritiva dos resultados de turbidez nos ensaio com filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh com as águas de estudo

	FDF	
	Água tratada	Água destilada
MÉDIA (UNT)	0,50	0,21
DESVIO PADRÃO	0,15	0,16
MEDIANA (UNT)	0,52	0,18
AMOSTRAGEM	20	20

As análises de condutividade foram realizadas apenas no ensaio de filtração com colunas de carvão ativado granular mineral betuminoso 12x25mesh. Não houve diferença significativa nos pontos amostrais do ensaio, demonstrando que não há interferências dos íons presentes na água nos sítios ativos de adsorção do carvão ativado. A água de estudo formada pela água tratada pela CAGEPA apresenta maior condutividade que a de água destilada e não há variações abruptas nos dados amostrais. A Tabela 12 demonstram os resultados da estatística descritiva dos dados de condutividade elétrica no ensaio com filtro de CAG mineral betuminoso.

Tabela 12 - Estatística descritiva dos resultados de condutividade nos ensaio com filtro de CAG mineral betuminoso 12x40mesh com as duas águas de estudo

	FCM	
	Água tratada	Água destilada
MÉDIA ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	1198	31,83
DESVIO PADRÃO	56,05	14,56
MEDIANA ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	1194	25,95
AMOSTRAGEM	20	20

Os resultados das medições de pH nos pontos amostrais não mostraram diferenças significativas e a variação encontrada nos diferentes aparatos de filtração está relacionada ao valor de pH da água de estudo de cada ensaio, uma vez em que as medidas não diferiram também da água de estudo para os pontos amostrais. A Tabela 13 apresenta os dados da estatística descritiva dos dados de pH nos diferentes filtros e águas de estudo.

Tabela 13 - Estatística descritiva dos resultados de pH nos diferentes meios de filtração e tipos de água de estudo

	Água tratada			Água destilada		
	FDG	FDI	FCM	FDG	FDI	FCM
MÉDIA	7,98	7,94	8,08	6,92	6,99	7,29
DESVIO PADRÃO	0,07	0,08	0,17	0,21	0,51	0,29
MEDIANA	8,00	7,95	8,01	6,93	6,78	7,32
AMOSTRAGEM	20	20	20	20	20	20

As análises pH assumem papel importante na análise físico-química uma vez que interferem nas cargas elétricas tanto da molécula de microcistina-LR quanto da superfície do carvão ativado. Ho *et al.* (2011) observou que a faixa de pH entre 6,0 e 8,5 é favorável para a remoção de microcistina-LR, pois elas tendem a possuir carga negativa nesse intervalo. Como o pH das águas estudadas se encontraram nessa faixa e o pH_{pcz} dos carvões estudados foi acima de 9,0, a superfície do carvão ativado se encontrou carregada positivamente.

5.4 Segunda etapa experimental – análise da hierarquização na remoção de MC-LR e STX

Na segunda etapa experimental foi realizado um ensaio com água de estudo a partir de água destilada contendo as duas cianotoxinas objetivando verificar a existência de hierarquização na remoção de uma toxina em detrimento da outra. Ou seja, se, em concomitância, a remoção de uma toxina se torna mais eficiente que a da outra. Nesse contexto utilizaram-se dois extratos, um concentrado de microcistina-LR e outro de saxitoxina-STX, provenientes de cultivos de cepas de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborsk*, respectivamente.

O aparato de filtração utilizado seguiu as mesmas dimensões dos anteriores e o meio filtrante utilizado foi o carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh (0,42- 1,40mm) - FDF. Apesar de não ter apresentado a melhor média de remoção nos ensaios com MC-LR em água destilada, de maneira geral foi o que teve os melhores resultados: maior número remoções superiores a 80% e maior período com concentrações permanentes abaixo do limite exigido pela Portaria 2914/2011 (Fig. 20). Embasados na premissa de que quanto menor o diâmetro do grão, maior a superfície de contato e a possibilidade de remoção, a depender do número e diâmetro dos poros do CAG, também justifica o uso de FDF.

Comparando a remoção de saxitoxina-STX em colunas de carvão ativado granular de coco de dendê com granulometrias diferentes (8x30 e 12x40mesh) , Guimarães (2012) concluiu que o CAG de menor granulometria, correspondente ao FDF, obteve melhores resultados.

Os ensaios ocorreram em vazão menor que a utilizada na primeira etapa experimental, com média aproximada de $15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,0216\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$), tempo de detenção hidráulica de 75min, e taxa de aplicação superficial de $35,1\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

5.4.1 Remoção simultânea de Microcistina-LR e Saxitoxina-STX

Para esse ensaio foram acrescentadas à água destilada extratos de microcistina-LR e saxitoxina-STX suficientes para obter concentrações finais aproximadamente superiores às permitidas em águas potáveis. Portanto, a concentração inicial de MC-LR no reservatório foi de $1,5\mu\text{g.L}^{-1}$ e a de saxitoxina-STX, no mesmo reservatório, foi de $4,75\mu\text{g.L}^{-1}$. Na Tabela 14 estão os dados da estatística descritiva e nas Figuras 23 e 24 o perfil das concentrações das cianotoxinas dissolvidas em concomitância na água de estudo após passarem pelo filtro de CAG coco de dendê 12x40mesh - FDF.

Tabela 14 - Concentrações das cianotoxinas em concomitância na água de estudo (água destilada) após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)

	FDF	
	MC-LR	STX
MÉDIA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,62	0,35
DESVIO PADRÃO	0,45	0,29
MEDIANA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,60	0,23
AMOSTRAGEM	20	20

Figura 23 - Perfil da concentração de microcistina-LR, em concomitância com saxitoxina-STX no reservatório experimental, durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh – FDF - e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial $1,5\mu\text{g.L}^{-1}$**

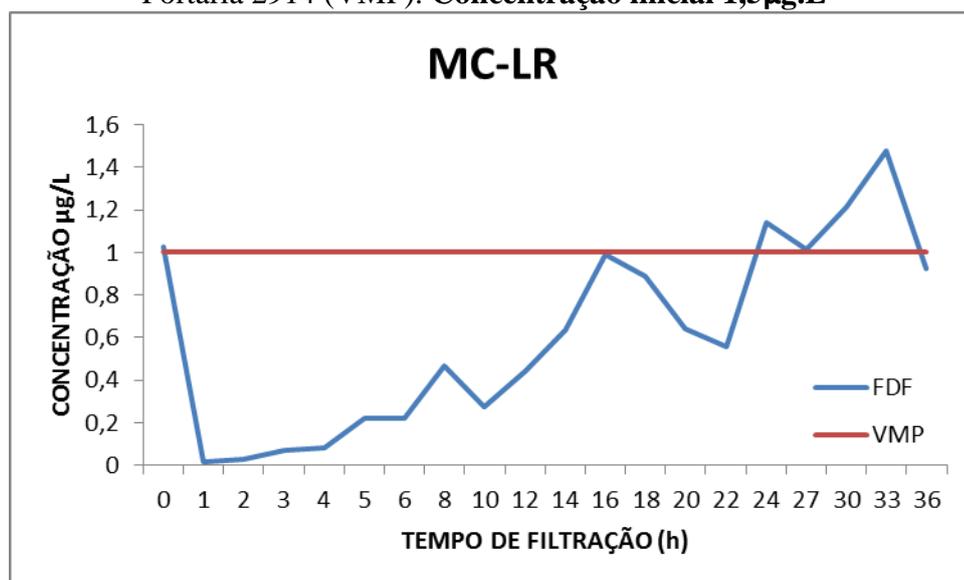
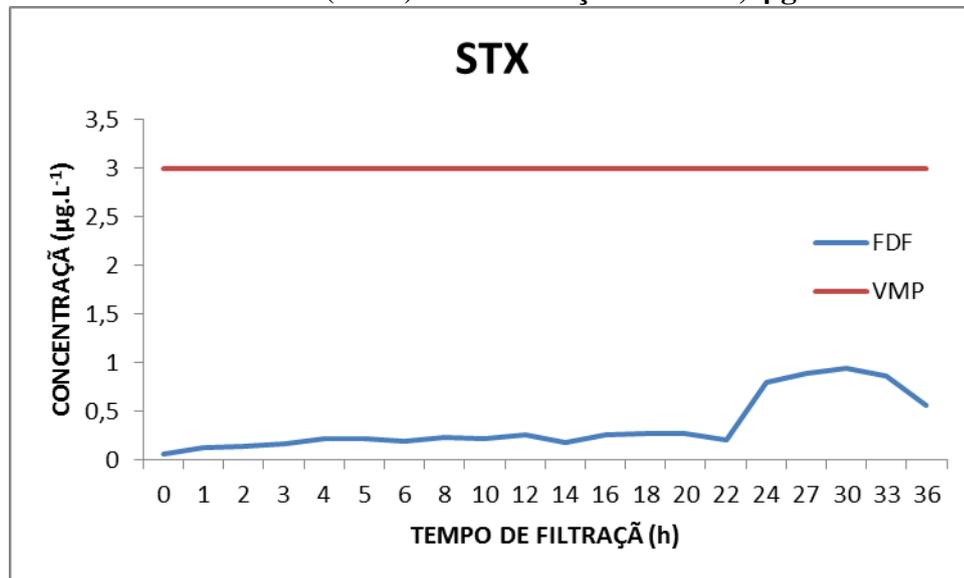


Figura 24 - Perfil da concentração de saxitoxina-STX, em concomitância com microcistina-LR no reservatório experimental, durante o período de filtração em coluna de carvão ativado granular de coco de dendê 12x40mesh – FDF - e o valor de referência de acordo com a Portaria 2914 (VMP). **Concentração inicial $4,7\mu\text{g.L}^{-1}$**



De acordo com a Figura 23, a concentração de microcistina-LR decaiu abruptamente na primeira hora de filtração, permanecendo abaixo do valor máximo permitido pela Portaria 2914/2011 até a hora 24, após o início quando verificou-se o valor do transpasse. Após esse momento, a concentração manteve-se acima do VMP até a última hora do experimento. Apesar de se manter abaixo do valor máximo permissível, observa-se um comportamento crescente e irregular para a concentração de MC-LR após a segunda hora de experimento, e uma total dessorção na hora 33. Esse comportamento descreve a instabilidade na remoção de microcistina-LR quando se encontra em concomitância com a saxitoxina-STX, uma vez que apresentou um comportamento diferente quando analisada sem competição.

Em contrapartida, o perfil de concentração de saxitoxina-STX (Fig. 24) no decorrer do ensaio apresenta-se mais uniforme, chegando a próximo de zero no primeiro tempo de coleta e mantendo-se nesse platô até a última hora de experimento. Observa-se um aumento na concentração até próximo de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ (ainda abaixo do VMP) da hora 22 à hora 30, tendendo ao decaimento novamente. Esse comportamento revela que a saxitoxina-STX não sofre interferência na remoção quando associada com a microcistina-LR, indicando, portanto que ela supera a microcistina-LR na disputa por sítios ativos de adsorção do carvão ativado granular de coco de dendê de menor granulometria (12x40mesh).

Analisando os resultados encontrados nota-se um melhor desempenho na remoção de saxitoxina-STX comparada ao encontrado para remoção de microcistina-LR. Apesar de ambas serem adsorvidas pelo CAG coco de dende de menor granulometria (12x40mesh) e suas concentrações, em quase todo período, terem permanecidas abaixo do valor limitrofe, mesmo que em concomitância na água, observa-se um comportamento mais homogêneo nas concentrações de STX durante o experimento. Esse fato pode revelar uma preferência na remoção de STX, no entanto não se pode afirmar que haja interferências na adsorção de uma com relação a outra. Justifica-se essa colocação uma vez que o comportamento na remoção de MC-LR, quando o sistema operou com água de estudo contendo apenas essa cianotoxina, também sofreu variações semelhantes em todo o processo operado com o FDF.

5.4.2 Eficiência de remoção de Microcistina-LR e Saxitoxina em Concomitância

A análise de variância da eficiência de remoção das cianotoxinas em concomitância em filtro de CAG coco de dende 12x40mesh mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) entre as duas toxinas, comparando as médias de remoção (Fig. 25).

As saxitoxinas-STX apresentaram um perfil mais uniforme de remoção, concentrando todos os dados em uma eficiência de remoção superior a 80%, o que não ocorreu com a remoção de microcistina-LR quando presente em concomitância com a saxitoxina-STX e nas mesmas condições de filtração. A média de remoção de saxitoxina-STX aproximou-se de 100%, enquanto a média de remoção de MC-LR esteve abaixo de 60% demonstrando a vantagem hierárquica da saxitoxina-STX na disputa por sítios ativos de adsorção quando em concomitância com microcistina-LR (Tab. 15).

A partir da análise da estrutura molecular das cianotoxinas saxitoxina-STX e microcistina-LR compreende-se melhor os resultados apresentados. Pela sua forma e tamanho molecular, a saxitoxina-STX dota-se de uma melhor adaptação aos microporos do CAG de coco de dende 12x40mesh (mais fino), intensificando sua remoção por esse carvão que apresenta mais de 90% de microporos. Apesar da baixa atração eletrostática pelo fato da molécula, em pH mais neutro, apresentar carga positiva, assim como o carvão, suas moléculas facilmente se liga a sítios de adsorção pela afinidade quanto a porosidade. No entanto, a molécula de microcistina-LR possui forma e tamanho pouco compatíveis com o diâmetro médio dos microporos

presentes em maioria no CAG utilizado. Tal fato justifica a inconstância na adsorção de MC-LR, ao contrário da remoção de STX que permanece praticamente constante em todo o experimento.

Figura 25 - Gráfico *box plot* da eficiência de remoção das cianotoxinas microcistina-LR e saxitoxinas em concomitância na água destilada após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)

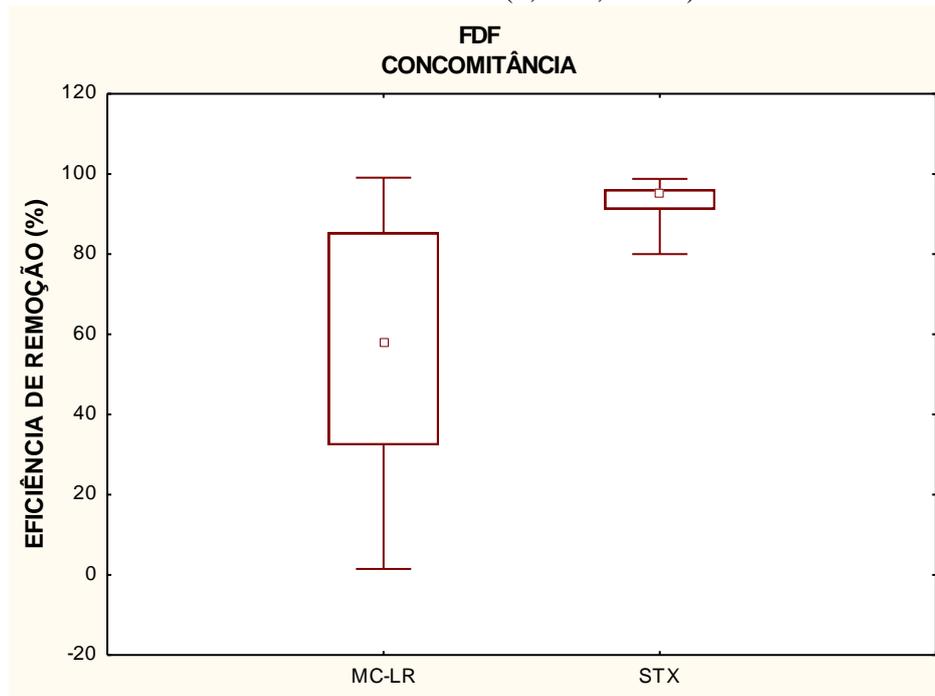


Tabela 15 - Dados da eficiência de remoção das cianotoxinas em concomitância na água de estudo (água destilada) após filtração em coluna de CAG coco de dendê 12x40mesh (0,42-1,40mm)

	FDF	
	MC-LR	STX
MÉDIA (%)	58,9	92,5
DESVIO PADRÃO	29,78	6,07
MEDIANA (%)	60,2	95,2
AMOSTRAGEM	20	20

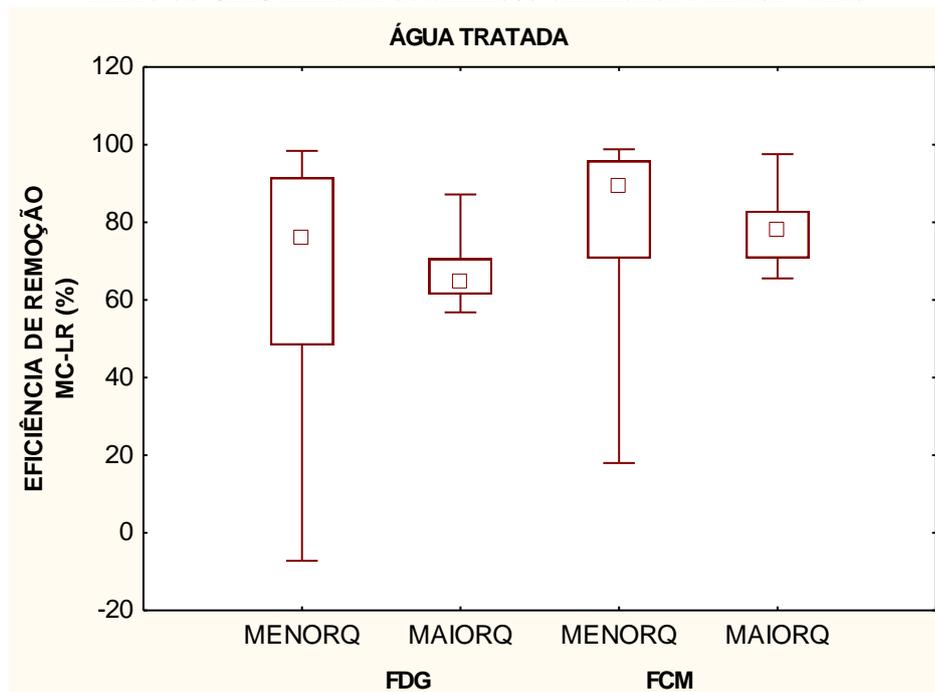
Em seu estudo, Guimarães (2012) observou que os percentuais de remoção de saxitoxina-STX de 100% ocorreram até a oitava hora de operação do sistema, alcançando nas horas seguintes percentuais médios de 81%. Tal fato corresponde ao encontro nesse estudo que obteve média de remoção de saxitoxina-STX de 92,5% utilizando o mesmo CAG de mesma granulometria.

5.5 Fatores hidráulicos – avaliação da influência da vazão na remoção de cianotoxinas

Foram realizados ensaios com duas condições hidráulicas distintas, variando-se a vazão, conseqüentemente, a taxa de aplicação superficial e o tempo de detenção hidráulico, já que a área permanece a mesma. O que consideramos de maior vazão (MAIOR Q) teve média de $34\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (taxa de filtração de $79,51\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$) e o de menor vazão (MENOR Q) operou com média de $15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (taxa de filtração de $35,12\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$). Foram comparadas eficiências de remoção de microcistina-LR em ambas condições e com dois filtros de CAG distintos, um com carvão ativado granular coco de dendê 8x30mesh e outro com CAG mineral betuminoso 12x25mesh – FDG e FCM. Utilizou-se nesse ensaio água tratada pela Cagepa enriquecida com microcistina-LR.

Observa-se na Figura 26 que nos sistemas que operaram com menor vazão foram encontradas as melhores médias de remoção de microcistina-LR, quando comparados aos de maior vazão. Tal fato pode se explicar pelo aumento do tempo de contato à medida que se diminui a vazão, permitindo com que mais moléculas entrem em contato com os sítios de adsorção dos carvões ativados.

Figura 26 - Representação gráfica em *box plot* da remoção de MC_LR em água tratada nos diferentes aparatos de filtração. FDG – Filtro de CAG coco de dendê 8x30mesh e FCM – Filtro de CAG mineral betuminoso em menor e maior vazão



6 CONCLUSÃO

Nesse capítulo estão descritas as conclusões obtidas a partir dos resultados encontrados em cada etapa desse trabalho, corroborando ou não as hipóteses apresentadas, cumprindo com os objetivos delineados. São elas, portanto:

i) Normas brasileiras que fundamentem o dimensionamento e manutenção de colunas de filtração por carvão ativado granular, bem como as características do meio filtrante, são importantes para difundir o uso dessa tecnologia para o tratamento avançado de água nas estações de tratamento no país. O desenvolvimento dessas normas são cada vez mais requisitadas devido ao aumento crescente da poluição associado à diminuição de volume de água dos reservatórios e consequente floração de cianobactérias.

ii) Analisada a remoção de microcistina-LR pelos três tipos de carvão ativado foi observado que, no ensaio com água destilada, o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê de menor granulometria 12x40mesh (0,42-1,40mm) foi mais eficiente. Comparando os filtros de CAG de maior granulometria nas duas águas de estudo, observa-se que, de forma geral, o filtro de carvão ativado mineral 12x25mesh (1,30-1,60mm) teve melhor desempenho que o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm) por ter permanecido com concentrações abaixo da máxima permitida pela Portaria 2914/2011 por maior tempo.

iii) Conclui-se, também, que apesar de haver diferenças estatísticas quando comparadas as eficiências de remoção de MC-LR nas duas águas de estudo nos diferentes aparatos de filtração testados, não se pode inferir ao que de fato causou tais diferenças. Isso porque no teste utilizando o filtro de carvão ativado de coco de dendê de maior granulometria, os resultados quando se utilizou água destilada foram melhores. Entretanto, no teste em se utilizou o filtro de carvão ativado mineral betuminoso, os resultados com água tratada foram mais favoráveis.

iv) Além disso, os resultados das análises físico-químicas revelam que não há diferença significativa nas concentrações durante o período de filtração, evidenciando que não há

interferência de moléculas e íons presentes na água tratada na remoção de MC-LR pelos três tipos de filtro de carvão ativado testados.

v) Analisando a remoção das cianotoxinas saxitoxina-STX e microcistina-LR em concomitância, observa-se que um melhor comportamento de remoção de saxitoxina-STX comparado ao da microcistina-LR que revelou-se instável e com elevados picos de dessorção. Portanto, a saxitoxina-STX supera a microcistina-LR na disputa por sítios ativos de adsorção do carvão ativado granular de coco de dendê de menor granulometria (12x40mesh).

vi) Os sistemas que operaram com menor vazão foram encontradas as melhores médias de remoção de microcistina-LR, quando comparado aos procedimentos com maior vazão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brasil. *Toxicology*. 181-182, p 441-446, 2002.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. United States of American, Taylor and Francis Group. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Normas e padrão de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Portaria 2914, Brasília, dezembro 2011.

BURITI, J. S., *Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB, Campina Grande, PB, 89f, 2012.

CARMICHAEL, W. W. *et al.* Human fatalities from Cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**. V. 109, n. 07, p. 663-668, 2001.

CARMICHAEL, W. W.; V. R. BEASLEY; D. L. BUNNER; J. N. ELOFF; I. R. FALCONER; P. R. GORHAN; K. I. HARADA; T. KRISHNAMURTHY; Y. M. JUAN; R. E. MOORE; K. L. RINEHART; M. T. C. RUNNEGAR; O. M. SKULBERG; M. F. WATANABE. Naming of cyclic heptapeptid toxins of cyanobacteria (blue-green algae). *Toxicon*, 26: 971-973, 1988.

CONTE, S. M.; I. M. M. RABELO; A. T. GIORDANI; W. DEWES. Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrográficas dos Rios dos Sinos e Caí, Rio Grande do Sul – Brasil. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2000.

COSTA, H.; M. J. ROSA, J. MENAIA. Potassium and calcium driven water ionic strength effect on the activated carbon adsorption of four microcystins variants. *AWWA*, 2008.

DANTAS, Ê. W.; A. N. MOURA; BITTENCOURT-OLIVEIRA, M, C. Cyanobacterial blooms in stratified and destratified eutrophic reservoirs in semi-arid region of Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 83(4): 1327-1338, 2011.

FERREIRA FILHO, S. S.; R. ALVES. Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol. 11, Nº 4, 362-370, 2006.

FIGUEREDO, D. R.; AZEITEIRO, U. M.; ESTEVES, S. M.; GONÇALVEZ, S. J. M.; PEREIRA, M. J. Microcystins-producing blooms – a serious global public health issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 59, p 151-163, 2004.

GUERRA, A. B., *Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB, Campina Grande, PB, 93f, 2012.

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)*.

Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB, Campina Grande, PB, 77f, 2012.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMB, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*. XXX, p 1-11, 2011.

JURCZAK, T.; TARCZYNSKA, M.; IZYDORCZYK, K.; MANKIEWICZ, J.; ZALEWSKI, M.; MERILUOTO, J. Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow Reservoir, Poland. *Water Research*. 39, p 2394-2406, 2005.

KUIPER-GOODMAN, T.; FALCONER, I. R.; FITZGERALD, J. “Human health aspects.” In: CHORUS, I. e BARTRAM, J. (eds). *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 113-153.

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

LIMA, D. R. S., *Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental da UFOP, Ouro Preto, MG, 126p., 2013.

MADGAN, M. T.; J. M. MARTINKO; P. V. DUNLAP; D. P. CLARK. *Microbiologia de Brock*. 12ª edição, Artmed, 1160p, 2010.

MALHAUTIER, L., J. R., DEGORCE-DUNAS, V. DEGRANCE, R. BARDIN, F. LE CLOIREC. Serological determination of Nitrobacter species in a deodorizing granular activated carbon filter. *Environmental Technology*. V.18, pp 275-283, 1997.

MOLICA, R.; AZEVEDO, S. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. *Oecologia Brasiliensis*. 13(2), p 229-246, 2009.

OLIVEIRA, S. N., *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina-LR por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB, Campina Grande, PB, 84f, 2012.

REYNODS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. CENGAGE Learning, segunda edição, USA, 791p, 1996.

SANT’ANA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**. V. 71, p. 359-385. 2000.

SANT’ANA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P.; SENNA, P. A. C.; KOMÁREK, J.; KOMÁRKOVÁ, J. Planktic cyanobacteria from São Paulo State, Brazil: chroococcales. *Revista Brasileira de Botânica*. V.27, N.2, p 213-227, 2004.

SATHISHKUMAR, M.; PAVAGADHI, S.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R.; ONG, S. L. Concomitant uptake of microcystin-LR and –RR by peat under various environmental conditions. *Chemical Engineering Journal*. 172, p 754-762, 2011.

SATHISHKUMAR, M.; PAVAGADHI, S.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R.; ONG, S. L. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. *Journal of Hazardous Materials*. 184, p 417-424, 2010.

SILVA, A. S., *Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e

Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-083/05, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 115p., 2005.

SIVONEN, K. e JONES, G. "Cyanobacterial toxins". In: CHORUS, I. e BARTRAM, J. (eds). *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 41-111.

TUCCI, A.; C. L. SANT'ANNA. *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*. V.26, n.1, 97-112, 2003.

VERONEZI, M. V.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. V.14, N.2, p 193-204, 2009.

VIDAL, L; C. KRUK. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) extends its distribution to Latitude 34°53'S: taxinomial and ecological features in Uruguayan eutrophic lakes. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 3(2): 142-151, 2008.